



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE POSGRADO EN CIENCIAS DE LA TIERRA

Estudio comparativo de la peligrosidad de jales en dos zonas
mineras de México: implicaciones ambientales

T E S I S

QUE COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE:
MAESTRO EN CIENCIAS DE LA TIERRA

P R E S E N T A

José Iván Morales Arredondo

JURADO EXAMINADOR

- 1) Dr. Francisco Martín Romero
- 2) M. en C. María Guadalupe Villaseñor Cabral
- 3) Dra. Margarita E. Gutiérrez Ruiz
- 4) Dr. José E. Santos Jallath
- 5) Dra. Diana Meza Figueroa



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

*Que otros se jacten de las
páginas que han escrito;
a mí me enorgullecen
las que he leído.
Jorge Luis Borges.*

DEDICATORIA

*A mi madre y mis hermanos, quienes iniciaron conmigo este camino
A Reyna, por su presencia y apoyo para culminar con este proyecto.*

AGRADECIMIENTOS

Manifiesto mi inmensa gratitud a la UNAM y al Instituto de Geología por brindarme la posibilidad de seguir aprendiendo, al Dr. Francisco Martín Romero por su apoyo y paciencia, por el tiempo brindado y por la dedicación que invirtió en este proyecto, a la M. en C. Guadalupe Villaseñor Cabral por el apoyo constante durante estos 5 años, por los consejos que me ha brindado siempre buscando un bien, además, gracias por sus aportes en este escrito que han sido muy valiosos. Agradezco profundamente a la Dra. Margarita E. Gutiérrez Ruiz, al Dr. José E. Santos Jallath y la Dra. Diana Meza Figueroa por sus valiosos comentarios y sugerencias con los que este trabajo se vio enriquecido.

Gracias a las personas que se involucraron en este trabajo. Juan Carlos Cruz Ocampo por su apoyo en los análisis de microscopio óptico, a Carlos Linares López por su apoyo en los análisis realizados en MEB-EDS, a la Dra. Teresa Pi Puig por la ayuda en los análisis de Difracción de Rayos X, a los integrantes del LAFQA por el análisis geoquímico.

Gracias a CONACYT por el apoyo económico brindado durante el tiempo que duro mi formación académica, gracias al Posgrado del Instituto de Geología de la UNAM, por el apoyo en los trámites administrativos y apoyo económico brindado.

Agradezco al Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT) por el financiamiento otorgado para la realización de esta investigación, a través del proyecto IN105108.

Gracias a mi madre y mis hermanos que han compartido conmigo mis alegrías y tristezas, que me han apoyado siempre en todo, a la nueva familia, mis cuñadas y mis sobrinos. Gracias a Reyna Lilia por el tiempo compartido, por el amor infinito que nos hizo caminar juntos y por el apoyo brindado.

Gracias a mis mejores amigos, Christian Agni, Leonel Luna, Demian Rodríguez, Ricardo Flores, Isnar Vargas, Omar Hernández (Moglie), Ana Claudia, Liliana Levario y Alejandra Arancibia por todas las alegrías y una que otra tristeza compartidas en este tiempo, a mis amigos de la ENP 5 a mis amigos de la Facultad de Ingeniería, del Instituto de Geología a los amigos del CELE del HH y del LAFQA que no enlisto pues no me gustaría olvidarme de nadie, ustedes saben quiénes son, gracias.

Gracias a todos mis maestros que me formaron durante todo mi proceso como estudiante, sus consejos y enseñanza han quedado marcados en lo más profundo de mí ser.

INDICE	
Resumen	
I.- INTRODUCCIÓN	1
II.- ASPECTOS GEOGRÁFICOS Y GEOLÓGICO-MINEROS DE LAS ZONAS DE ESTUDIO	4
2.1.- Descripción del Área ZM1	5
2.1.1.- Ubicación	5
2.1.2.- Historia	5
2.1.3.- Clima	6
2.1.4.- Fisiografía	6
2.1.5.- Geología	6
2.1.6.- Yacimientos Minerales	7
2.1.7.- Hidrogeología	7
2.2.- Descripción del Área ZM2	8
2.2.1.- Ubicación	8
2.2.2.- Historia	10
2.2.3.- Clima	10
2.2.4.- Fisiografía	11
2.2.5.- Geología	11
2.2.6.- Yacimientos Minerales	11
2.2.7.- Hidrogeología	12
2.3.- Síntesis de características geológico-mineralógicas y climáticas de las dos zonas mineras de interés.	12
2.3.1.- Características geológico-mineralógicas.	12
2.3.2.- Características climáticas.	14
III.- Estado del arte	16
3.1.- Generalidades	16
3.2.- Procesos geoquímicos que ocurren en jales mineros	19
3.2.1.- Minerales presentes en jales	19
3.2.2.- Oxidación de sulfuros metálicos	19
3.2.3.- Neutralización	21
3.2.4.- Precipitación de minerales secundarios durante las reacciones de oxidación/neutralización	24
3.3.- Experiencia nacional e internacional sobre estudios de jales	26
3.3.1.- Etapas de la oxidación de los sulfuros metálicos en presas de jales	26
3.3.2.- Peligrosidad de jales de acuerdo a la Normatividad Ambiental Mexicana	27
IV.- METODOLOGÍA	29
4.1.- Muestreo	29
4.2.- Análisis de laboratorio	29
4.2.1.- Preparación de las muestras y parámetros generales (pH, CE y sulfatos)	29
4.2.2.- Concentración total de elementos químicos de interés de jales	31
4.2.3.- Concentración geodisponible de los metales y metaloides asociados a los sulfuros metálicos.	33
4.2.4.- Determinación de la capacidad para la generación de drenaje ácido	33
4.2.5.- Análisis mineralógicos	34
V.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN	37
5.1.- Parámetros generales	37

5.2.- Concentración total de elementos potencialmente tóxicos asociados a minerales con potencial de generación de acidez	39
5.2.1.- Comparación entre las concentraciones de elementos potencialmente tóxicos asociados a minerales con potencial de generación de acidez en las dos zonas de estudio ZM1 y ZM2	39
5.2.2.- Comportamiento de las concentraciones totales, en la ZM1, de elementos potencialmente tóxicos asociados a sulfuros metálicos en jales oxidados e inalterados en función del pH	42
5.2.3.- Comportamiento de las concentraciones totales, en la ZM2, de elementos potencialmente tóxicos asociados a sulfuros metálicos en jales oxidados e inalterados en función del pH	42
5.3.- Concentración total de elementos asociados a minerales con potencial para la neutralización y retención de contaminantes	45
5.3.1.- Comparación entre las concentraciones de elementos asociados a minerales con potencial para la neutralización y retención de contaminantes, en las dos zonas de estudio ZM1 y ZM2	45
5.3.2.- Comportamiento de las concentraciones totales en la ZM1 de elementos asociados a minerales con potenciales para la neutralización y retención de contaminantes en jales oxidados e inalterados en función del pH	47
5.3.3.- Comportamiento de las concentraciones totales en la ZM2 de elementos asociados a minerales con potenciales para la neutralización y retención de contaminantes en jales oxidados e inalterados en función del pH	47
5.4.- Concentración geodisponible de los elementos tóxicos asociados a los sulfuros metálicos	50
5.5.- Balance ácido-base para pronosticar la capacidad potencial	53
5.6.- Caracterización mineralógica de jales de la ZM1	55
5.6.1.- Jales inalterados de color gris	55
5.6.2.- Jales oxidados de color café	60
5.7.- Caracterización mineralógica de los jales de la ZM2	72
5.7.1.- jales oxidados de color café con valores de pH neutros	72
5.7.2.- Jales oxidados de color café con valores de pH ácido	76
VI.- Discusión	82
6.1.- Problemática potencial para el ambiente relacionada con los jales de la ZM1 y ZM2, que están determinados por la composición mineralógica.	82
6.2.- Generación de acidez y neutralización en jales de las ZM1 y ZM2	83
6.2.1.- Identificación de jales generadores de acidez y jales No generadores de acidez	83
6.2.2.- Oxidación de los sulfuros metálicos y generación de drenaje ácido	84
6.2.3.- Disolución y alteración de calcita y minerales de la familia de los aluminosilicatos en condiciones ácidas	87
6.2.4.- Oxidación de los sulfuros metálicos y neutralización de la acidez	89
6.3.- Influencia de la composición mineralógica de los jales de estudio en la movilidad de EPT y su relación con el peligro que representan para el entorno	
6.3.1.- Lixiviados acuosos neutros de los jales inalterados de la ZM1	89
6.3.2.- Lixiviados acuosos neutros de los jales oxidados de la ZM1 y ZM2	92
6.3.3.- Lixiviados acuosos ácidos de los jales oxidados de la ZM1 y ZM2	94

VII.- Conclusiones	96
Bibliografía	99

96
99

RESUMEN

Se realizó un estudio geoquímico-mineralógico en jales de dos presas localizadas en distintas zonas mineras de México donde se explotan yacimientos polimetálicos de Ag-Pb-Zn: ZM1 (centro de México) y ZM2 (sureste de México). En la ZM1 y ZM2 interactúa material inalterado de color gris y material oxidado de color café, los jales inalterados pueden generar lixiviados neutros y los oxidados lixiviados neutros y ácidos. En la ZM1, el clima predominante es árido-semiárido; en la ZM2, el clima es subtropical húmedo. En los dos sitios las presas de jales están expuestas a los agentes del intemperismo.

En este estudio se obtuvieron evidencias de que el comportamiento geoquímico de los jales y la peligrosidad que representan para el entorno están en función de su composición mineralógica. Entre los minerales primarios identificados destacan los sulfuros metálicos [pirita (Fe_2S), esfalerita (ZnS), galena (PbS), arsenopirita (FeAsS) y calcopirita (FeCuS)], carbonatos [calcita (CaCO_3)] y aluminosilicatos [plagioclasas ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$), clorita ($\text{MgAl}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})$), ortoclasa (KAlSi_3O_8) y muscovita ($\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$)] provenientes del yacimiento. Entre los minerales secundarios identificados destacan oxihidróxidos de Fe ($\text{Fe}(\text{OH})_3$), yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), K-jarosita ($\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$), caolinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) y beudantita ($\text{PbFe}_3(\text{AsO}_4)(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$).

Los resultados obtenidos muestran que en la ZM1 y ZM2 coexisten jales oxidados que son generadores potenciales de acidez (Jales Grupo A) y NO generadores potenciales de acidez (Jales Grupo B). En el "Grupo A" la acidez generada propició la disolución de calcita y alteración de aluminosilicatos, esto no fue suficiente para neutralizar la acidez generada y conforme se consumieron estos minerales o se volvieron inaccesibles por la formación de costras de oxihidróxidos de Fe a su alrededor, el pH de los lixiviados disminuyó hasta los valores que se determinaron en este estudio ($\text{pH} = 2.4 - 5.1$). Producto de estos procesos geoquímicos, en el "Grupo A" de ZM1 y ZM2, precipitaron minerales secundarios como oxihidróxidos de Fe, yeso, jarosita y caolinita; y adicionalmente, en los jales oxidados de la ZM2 se identificó beudantita ($\text{PbFe}_3(\text{AsO}_4)(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$). En el "Grupo B" se consumió la acidez generada de manera eficiente debido la cantidad de minerales con capacidad amortiguadora (calcita y aluminosilicatos), que no se agotaron en el proceso o no se volvieron inaccesibles, lo que explica que los lixiviados de las muestras de los jales oxidados de este grupo tengan un pH cercano al neutro ($\text{pH} = 6.2 - 7.6$).

En las zonas mineras se identificaron dos problemas ambientales: 1) La generación de lixiviados ácidos con altas concentraciones de sulfatos y elementos potencialmente tóxicos (EPT) disueltos; que por las condiciones climáticas podrían llegar a formar drenaje ácido y que al transportarse, representar un peligro para el entorno, contaminando cuerpos de agua superficiales y subterráneos. 2) Los minerales identificados en jales inalterados y oxidados constituyen una fuente importante de contaminación de elementos de naturaleza tóxica que al estar sujetos a la dispersión hídrica y eólica, representan un peligro para el entorno, por sus concentraciones totales

relativamente altas específicamente Arsénico y Plomo $\{(As_{ZM1} = 2542 - 7055 \text{ mg/kg, y } As_{ZM2} 190-1170 \text{ mg/kg,}), (Pb_{ZM1} = 885 - 2462 \text{ mg/kg, y } Pb_{ZM2} = 378 - 4932 \text{ mg/kg})\}$.

Por último, en los lixiviados neutros se determinaron las más bajas concentraciones geodisponibles de EPT, las cuales fueron inferiores a los límites permisibles en la NOM-141, esto se debe a que en los jales inalterados, la disolución de los minerales con EPT's no se favoreció, pues estos son químicamente estables en las condiciones actuales y además, en los lixiviados neutros de los jales oxidados, los EPT están retenidos, debido probablemente a procesos de sorción, en los minerales secundarios como los oxihidróxidos de Fe y aluminosilicatos alterados, los cuales son estables a pH neutro.

En los jales oxidados ácidos se determinaron las mayores concentraciones geodisponibles de EPT, pero estas son inferiores a los límites permisibles de la NOM-141. En estos jales oxidados ácidos, el control de la movilidad de los EPT se debe principalmente a la precipitación de beudantita y K-jarosita, que son estables en medio ácido; mientras que la retención de EPT en los oxihidróxidos de Fe no fue tan importante, dado que estos minerales secundarios de Fe no son estables en el medio ácido.

I. INTRODUCCIÓN

En México, la minería es una de las prácticas industriales más antiguas y más importantes. Esta actividad se realiza desde épocas prehispánicas y a la fecha sigue aportando grandes beneficios económicos al país. Sin embargo, a través del tiempo se han generado grandes volúmenes de residuos de granulometría fina denominados jales (Gutiérrez y Moreno., 1995), que representan un riesgo potencial para el ambiente.

Los jales que provienen de la explotación de yacimientos de sulfuros metálicos, contienen cantidades residuales de pirita (FeS_2), pirrotita ($\text{Fe}_{1-x}\text{S}_2$), galena (PbS), esfalerita (ZnS), calcopirita (CuFeS_2) arsenopirita (FeAsS) entre otros. En presencia de agua y aire, estos sulfuros metálicos se oxidan y dependiendo de su mineralogía pueden generar drenaje ácido Drenaje Ácido de Mina (DAM), el cual se caracteriza por bajos valores de pH y, generalmente, altas concentraciones de sulfatos y “Elementos Potencialmente Tóxicos” (EPT) disueltos (Romero et al., 2007).

El tipo de peligro (DAM o dispersión eólica de jales y sus EPT asociados) que representan los jales alrededor de los sitios de su almacenamiento varía en función de la composición química y mineralógica del yacimiento del cual provienen y de las características químicas y mineralógicas de las rocas encajonantes que los contienen. Por otro lado, la dispersión del drenaje ácido de mina y de las partículas de jales con sus EPT asociados depende de algunas características propias de estos residuos como del grado de alteración, mineralización, tamaño de partícula, contenido de humedad, así como de las condiciones climáticas y topográficas del sitio donde se ubican (Jung, 2001; Navarro et al., 2008; Ramos-Arroyo, 2004; Razo et al., 2004; Sultan, 2007).

Es importante resaltar, que la oxidación de los sulfuros metálicos no siempre genera DAM. La capacidad de los residuos mineros para generar DAM depende del balance entre la concentración de minerales que pueden producir drenaje ácido (sulfuros metálicos) y los minerales básicos que son consumidores potenciales de acidez por su contenido de carbonatos, hidróxidos, aluminosilicatos de elementos alcalinos. Cuando la capacidad de neutralización es mayor que la capacidad de producción de acidez en los residuos mineros se clasifican como “no generadores de DAM”, ya que la acidez producida durante la oxidación de los sulfuros metálicos es eficientemente consumida por la disolución de los minerales alcalinos.

Las reacciones que ocurren en los residuos mineros durante los procesos sucesivos de oxidación y neutralización favorecen la precipitación de minerales secundarios como los oxihidróxidos de Fe, jarosita, yeso y arcillas, los cuales pueden retener, de manera temporal o permanente, a los EPT (Levy et al., 1997; Holmstrom y Ohlander, 2001), con lo cual se logra una disminución del riesgo que representan para el medio ambiente.

El DAM ha sido reconocido como el principal problema ambiental derivado de las actividades mineras (Dold y Fontboté, 2001; Holmstrom et al., 2001) debido a que los EPT liberados pueden transportarse y contaminar cuerpos de aguas superficiales o subterráneos (Bain et al., 2000; Jung, 2001). En las últimas décadas se han incrementado los estudios, en México y el mundo, en sitios mineros con problemas de generación de DAM (Méndez y Armienta, 2003; Jambor y Blowes, 1998; Ramos-Arroyo, 2004; Jambor y Blowes, 1998; USEPA, 1994). Por el contrario, poca atención se le ha dado a los sitios mineros donde el DAM no es un problema ambiental importante (Razo et al., 2004).

En México, la Norma Oficial Mexicana NOM-141-SEMARNAT-2003, que establece el procedimiento para caracterizar los jales, así como las especificaciones y criterios para la caracterización y preparación del sitio, proyecto, construcción, operación y post-operación de presas de jales; solamente considera como “peligrosos” a los jales cuando son potenciales generadores de DAM y cuando contienen constituyente tóxicos “solubles”¹ en concentraciones superiores a los límites establecidos. Esta norma no considera el riesgo asociado a la dispersión hídrica y eólica de jales que son ricos en EPT, pero que no son generadores de DAM y su concentración de EPT “solubles” es baja. Sin embargo, este tipo de jales constituye un riesgo potencial para el entorno, ya que pueden contaminar a sedimentos y suelos en las inmediaciones del sitio donde están depositados, y aun a grandes distancias de los mismo, donde bajo condiciones geoquímicas diferentes los EPT se pueden ser disponibles en el ambiente (Jung, 2001; Navarro et al., 2008; Ongley et al., 2001; Razo et al., 2004; Sultan, 2007).

¹ La concentración soluble se refiere a la fracción geodisponible, la cual puede transportarse en el ambiente. La norma indica que esta fracción se mide extrayendo los EPT con agua meteórica...

Con el objetivo principal de analizar la influencia de la composición mineralógica de los jales en su comportamiento geoquímico y la peligrosidad que representan para su entorno, se realizó un estudio comparativo mineralógico y geoquímico en jales de dos zonas mineras de México ubicadas en la parte norte del estado de Guerrero y en la parte sur oriental del estado de Zacatecas. Estas dos zonas mineras se caracterizan por sus diferentes condiciones geológicas y climáticas. Los jales de la zona minera de Guerrero, donde el clima es subtropical húmedo, provienen de la explotación de un yacimiento epitermal de baja sulfuración que se presenta en forma de vetas de Pb-Zn-Cu-Ag, encajonadas en lutitas, calizas y areniscas; mientras que los jales de Zacatecas, donde el clima predominante es árido-semiárido, provienen de la explotación de un yacimiento epitermal (Ag-Pb-Zn) de baja sulfuración que se presenta en forma de *stockwork* y también en forma diseminada, encajonados en limolitas y areniscas.

II. ASPECTOS GEOGRÁFICOS Y GEOLÓGICO-MINEROS DE LAS ZONAS DE ESTUDIO

Los jales de estudio provienen de la explotación de dos yacimientos polimetálicos que forman parte del cinturón de yacimientos polimetálicos (Pb-Zn-Ag) de la República Mexicana y que se ubican en la zona central (ZM1) y sur del país (ZM2) (Fig. 2.1).

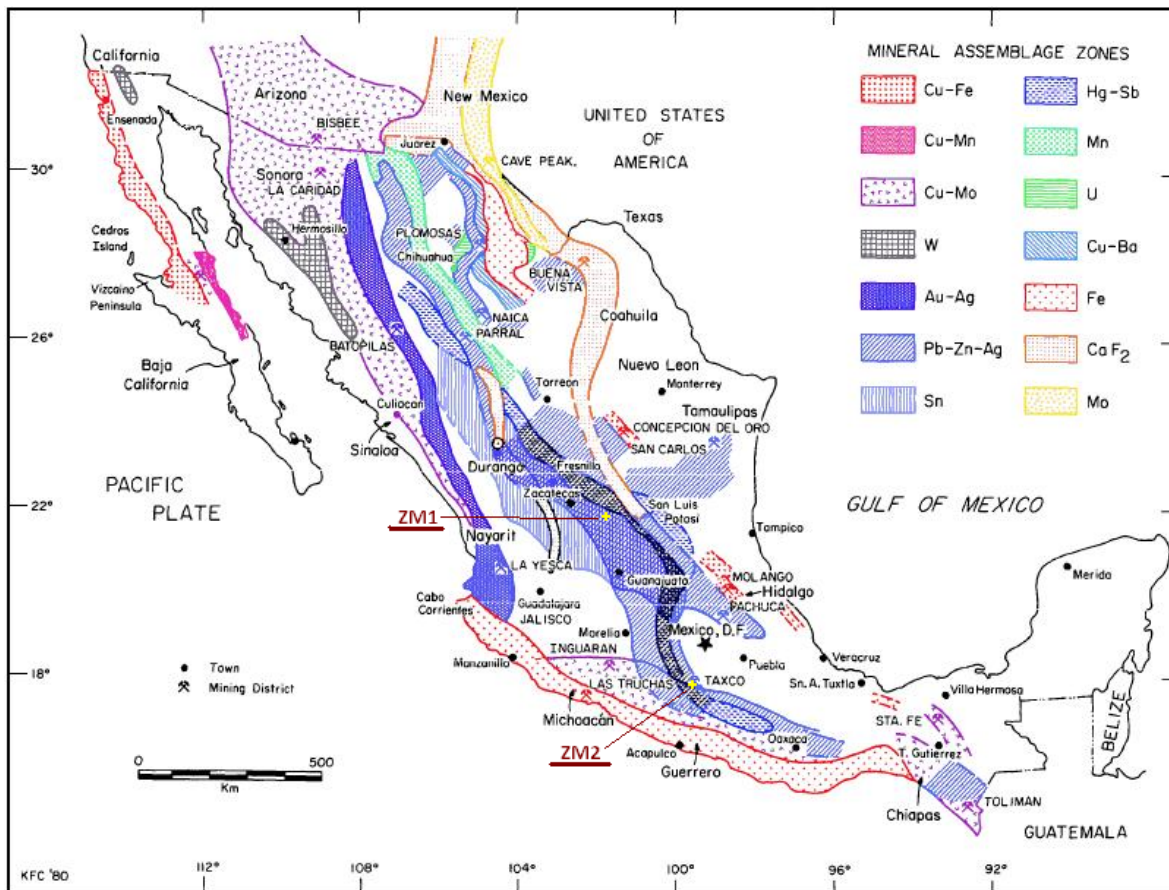


Figura 2.1.- Ubicación de las zonas mineras donde se localizan los jales de estudio (ZM1 y ZM2) y distribución de las franjas mineralizadas modificado de Clark et al. (1982).

2.1. Descripción del área ZM1

2.1.1 Ubicación

La ZM1 se localiza en la parte suroriental del estado de Zacatecas en el centro de la República Mexicana, entre las coordenadas 22°25' de latitud Norte y 101°54' de longitud Este.

Producto de la actividad minera en esta zona se generaron jales que están almacenados en una presa de aproximadamente 426 hectáreas (Fig. 2.2).



Figura 2.2.- Presa de jales localizada en la zona ZM1

De acuerdo a Fernández Lomelín (2000), estos residuos contienen altas concentraciones de arsénico y plomo. En las partes superficiales de los jales (hasta los 15 cm) los valores de pH son básicos (pH = 8.2 – 9.1) y las concentraciones de As varían entre 3596 y 6027 mg/kg; mientras que las de plomo varían entre 1132 y 1815 mg/kg.

2.1.2 Historia

La mina se descubrió y explotó a menor escala desde el año de 1705, pero es hasta el año de 1982 que con capital extranjero se inicia la explotación del yacimiento en forma importante. Este

distrito minero fue durante varios años el mayor productor de plata del país, además fue la mina a cielo abierto de plata más grande del mundo en épocas recientes. Actualmente se encuentra inactiva.

2.1.3 Clima

En el lugar se tiene un clima semi-seco con lluvias en verano y una precipitación escasa en el invierno, según los datos de las estaciones meteorológicas cercanas al lugar, hay una precipitación de 450.6 mm anual con el 73% de la precipitación entre junio y septiembre, siendo julio la época de máxima precipitación y septiembre la de mínima. La temperatura media anual es de 16.6°C, las máximas temperaturas se dan de mayo a agosto con 22°C y las mínimas en enero con 11°C (CNA 2000). La evaporación potencial anual es de 2019 mm.

2.1.4 Fisiografía

Esta zona se encuentra ubicada en la provincia fisiográfica denominada Mesa Central Según los *Datos básicos de la geografía de México* (INEGI 1991), también conocida como Provincia de Sierras y Bolsones, la cual está constituida por extensas mesetas y planicies de las que sobresalen aisladas prominencias orográficas conformadas por sierras de formas alargadas con direcciones NW-SE. Los relieves topográficos principales en la zona de estudio tienen un promedio de 240 m con respecto a las planicies, las que a su vez se encuentran en un promedio de los 2000 msnm (metros sobre el nivel del mar).

2.1.5 Geología

Las rocas que afloran en el lugar son sedimentarias, ígneas y metamórficas; las rocas más antiguas son una secuencia volcanosedimentaria de tobas andesíticas, cuarcitas y arcillas del Jurásico Superior, sobre las cuales yace la secuencia marina tipo Flysh constituido por una alternancia de limolitas y areniscas del Cretácico inferior que constituye la roca encajonante del yacimiento.

Al sur de la mina hay una transición de un régimen de sedimentación clástico a calcáreo (Fig. 2.3). Esta transición está formada por calizas arcillosas de color rosado a calizas más puras del Cretácico inferior. Más al sur de la mina se forma una meseta horizontal formada por tobas riolíticas del terciario. La parte superior de la columna corresponde a material aluvial (Clark, 1991).

2.1.6 Yacimientos minerales

El cuerpo mineralizado de la ZM1 (Ag-Pb-Zn) es un yacimiento tipo Epitermal de baja sulfuración (Tabla 2.1) y se presentan en *stockworks* y en forma diseminada. La geometría asemeja un cono invertido. Los minerales de mena identificados son: freibergita $(Ag,Cu)_{10}(Fe,Zn)_2Sb_4S_{13}$, tetraedrita $((Cu,Fe,Ag,Zn)_{12}Sb_4S_{13})$, galena argentífera $((Pb,Ag)S)$ y esfalerita variación marmatita $((Zn,Fe)S)$ y la ganga está formada por pirrotita $(Fe_{1-x}S)$, pirita $(FeCuS_2)$, arsenopirita $(FeAsS)$, cuarzo (SiO_2) , calcita $(CaCO_3)$ y fluorita (CaF_2) (Nieto, 1986) (Coremi, 1991).

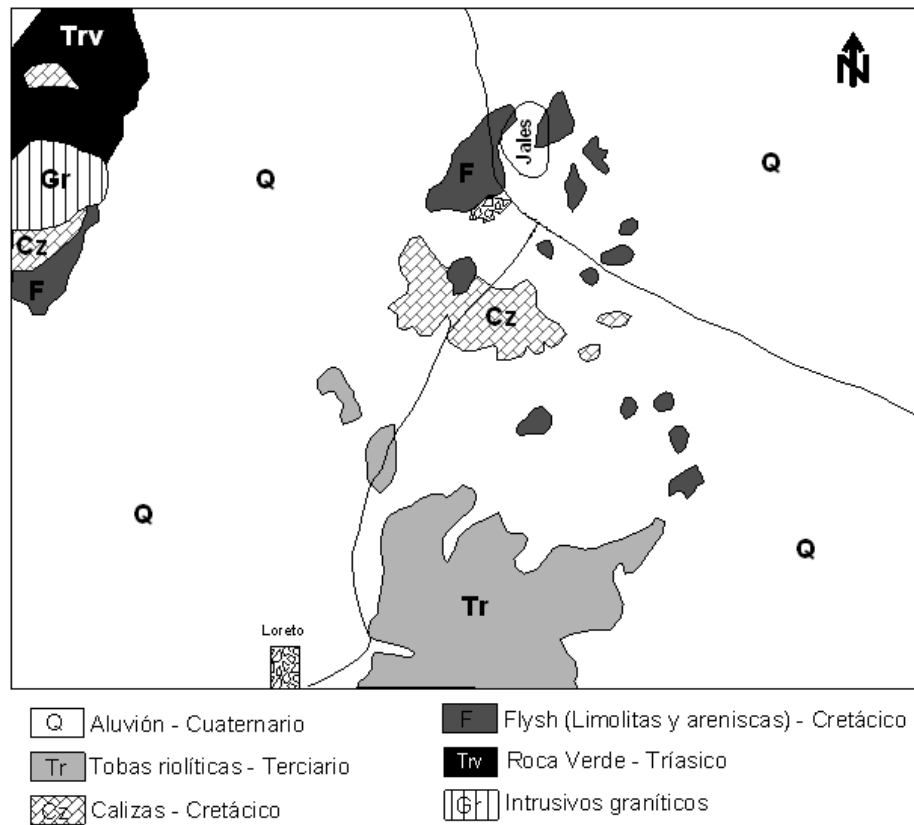


Figura 2.3.- Mapa geológico de la zona de estudio (Fuente: COREMI, 1991)

2.1.7 Hidrogeología

El área de estudio forma parte de la zona hidrogeológica de Loreto, el acuífero está constituido por materiales granulares de permeabilidad primaria y se comporta como un acuífero libre. Los límites fisiográficos de la zona están representados por rocas ígneas ácidas (riolitas) de escasa

permeabilidad, ubicadas al Este de Loreto. Por el Oeste se encuentra limitada por conglomerados, calizas, lutitas y esquistos y al Noreste por calizas, lutitas y areniscas. El flujo de las aguas subterráneas es en dirección Norte-Sur. La transmisividad en la zona varía de 0.02×10^{-3} (m^2/s) en la periferia del valle a 1.0×10^{-3} (m^2/s) en la parte central del mismo (CONAGUA, 2000, 2007). La profundidad del nivel estático del acuífero (NEA), correspondiente a febrero de 1993, varía entre 30 y 65 (m). En la parte Norte la profundidad del NEA varía entre 30 y 55m y en la parte Centro y Sur varía entre 35 y 45 (m), notándose un ligero incremento hacia el flanco Este con valores hasta de 60 (m), donde la elevación topográfica incide directamente. El pH del agua subterránea en la zona hidrogeológica de Loreto, varía de 7.0 a 8.2 por lo que se concluye que el agua es ligeramente alcalina.

De acuerdo al Diagrama de Piper, el agua de este acuífero es cálcica-bicarbonatada y sódica-bicarbonatada. La presencia de este tipo de agua, donde predomina el ion bicarbonato y el ion sodio, se puede deber a la amplia distribución de calizas y riolitas (CONAGUA, 2000, 2007).

2.2. Descripción del área ZM2

2.2.1 Ubicación

La zona ZM2 se localiza en la parte norte del estado de Guerrero, entre las coordenadas geográficas $18^{\circ}33'23''$ Norte y $99^{\circ}36'18''$ Este.

En esta zona ZM2 la minería se caracterizó históricamente por su producción de plata. Sin embargo, a partir de las dos primeras décadas del siglo XX con la introducción del proceso de flotación, la mina se convirtió en una importante productora de Zn y Pb. El procesamiento de los minerales sulfurosos generó jales que se almacenaron en 6 presas de las cuales cinco están inactivas y una está en operación (Fig. 2.4A). Para este estudio se seleccionó una presa de jales localizada en la parte sur de la mina (presa 5 en la Fig. 2.4A) con una superficie aproximada de 12 hectáreas (Fig. 2.4B), en la cual se observan a simple vista residuos con un alto grado de alteración.

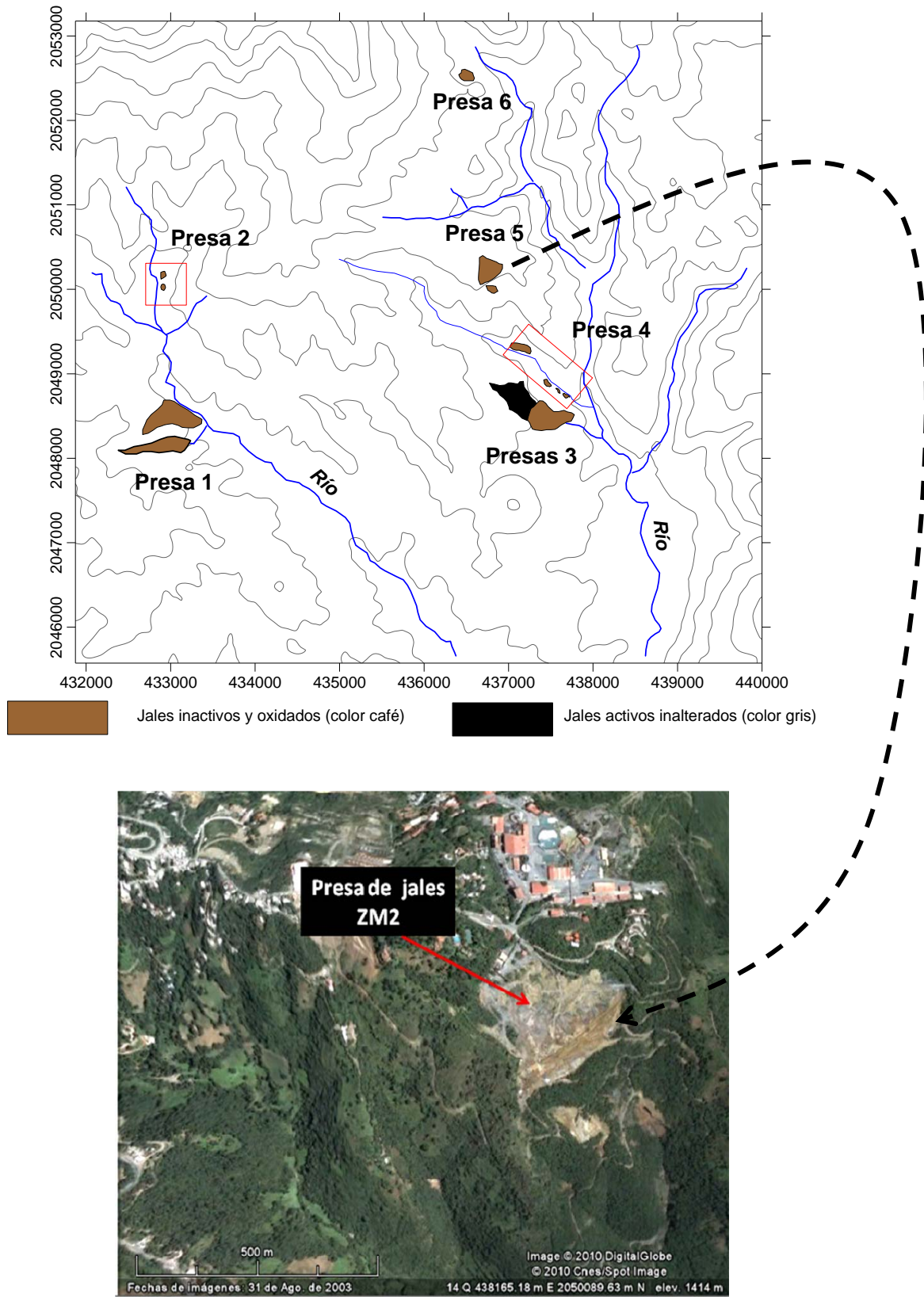


Figura 2.4. (A) Presas de Jales en la zona ZM2. (B) presa de jales seleccionada para este estudio

A pesar de que los jales de la ZM2 han sido estudiados ampliamente por diversos investigadores (Méndez, M. y Armienta, M.A., 2003; Armienta et al., 2004; Talavera et al., 2005, Romero et al. 2007 y Romero et al. 2008), solamente se encontró que el artículo publicado en 2008 es el único que versa sobre los jales de la presa seleccionada para este estudio. Estos autores reportan que dichos jales muestran signos de un avanzado estado de oxidación (color café) y se caracterizan por las relativamente altas concentraciones totales de elementos potencialmente tóxicos (arsénico = 190 - 800 mg kg⁻¹, plomo = 378 - 4932 mg kg⁻¹, zinc = 58 - 2949 mg kg⁻¹ y cobre = 25 - 122 mg kg⁻¹) y por sus lixiviados ácidos (pH = 2.8 ± 0.6) ricos en sulfatos = 781 - 4002 mgL⁻¹ y EPT disueltos (arsénico = 0.04 - 3.2 mgL⁻¹, plomo = no detectado - 0.5 mgL⁻¹, cobre = no detectado - 4.7 mgL⁻¹, hierro = no detectado - 130.2 mgL⁻¹ y zinc = 2.4 - 185.5 mgL⁻¹).

2.2.2 Historia

Francisco del Paso y Troncoso señaló que en 1534 se descubrieron las primeras minas de plata en la ZM2. En dichas minas, durante las primeras etapas de explotación, el beneficio de la plata se realizaba por medio del método de fundición (Amaré et al., 2008). Este método necesitó la construcción de hornos y la utilización de grandes cantidades de leña y de carbón. Después se usó durante muchos años el método de amalgamación para el beneficio de la plata, por medio del azogue, que fue la innovación más importante de la minería en el Nuevo Mundo. Este método descubierto a mediados del siglo XVI fue utilizado durante más de tres siglos **pues permitía recuperar plata de minerales de alta ley**. Actualmente en la ZM2 se explotan los yacimientos con minerales complejos de sulfuros de Pb y Zn utilizando el método de flotación selectiva.

2.2.3 Clima

La zona tiene un clima tropical subhúmedo con una temperatura promedio anual de 28 °C. El registro histórico de precipitaciones indica un promedio anual del orden de los 1000 mm (INEGI, 1999). La precipitación máxima ocurre en septiembre con valores de 300 mm y la mínima sucede en febrero con valores de 1.2 mm. En zonas cercanas al sitio de estudio se reportan valores de evaporación potencial anual de 1806 mm (CNA, 2002).

2.2.4 Fisiografía

La ZM2 está ubicada dentro de lo que conocemos por Cuenca Balsas–Mezcala. La elevación promedio de la región es de 1700 msnm; hacia el N y NW de la ZM2 se localizan las mayores elevaciones (Cerro Huixteco con 2410 msnm), y hacia el S se localizan las llanuras de Iguala (\approx 800 msnm). La ZM2 se localiza en la provincia metalogénica de la Sierra Madre del Sur (Pedrazas, 1994).

2.2.5 Geología

Las rocas que afloran en el sitio de estudio conforman una secuencia litológica que está representada, de la base a la cima, por rocas metamórficas, sedimentarias e ígneas (De Cserna y Fries 1981, IMMSA 1973, CRM 1999).

La distribución espacial de las rocas que afloran en la zona se presenta en la Fig. 2.5. Las rocas más antiguas son esquistos con intercalaciones de pizarras del Paleozoico Superior. Sobre estos esquistos yacen discordantemente rocas sedimentarias (calizas, dolomitas, lutitas calcáreas, areniscas y conglomerados) de las Formaciones Morelos y Mezcala del Cretácico Inferior y Superior. Rocas clásticas de origen continental de la Formación Balsas del Terciario yacen sobre las rocas sedimentarias del Cretácico, y finalizando la columna litológica se encuentran las rocas riolíticas de la Formación Tilzapotla, que junto a algunas intrusiones ígneas de tipo basáltico son las rocas más jóvenes de la región.

2.2.6 Yacimientos minerales

Los yacimientos minerales de la ZM2 (Pb-Zn-Cu-Ag) son de tipo Epitermal de Baja Sulfuración (Tabla 2.1). La mineralización se encuentra en vetas hidrotermales con sulfuros de Pb-Zn- (Cu) encajonada en lutitas, calizas y areniscas del cretácico. Los minerales de mena identificados son sulfuros metálicos como pirita (FeS_2), esfalerita (ZnS), galena (PbS) y arsenopirita (FeAsS). Los minerales transparentes más abundantes son cuarzo, calcita y feldespatos potásicos (IMMSA 1973).

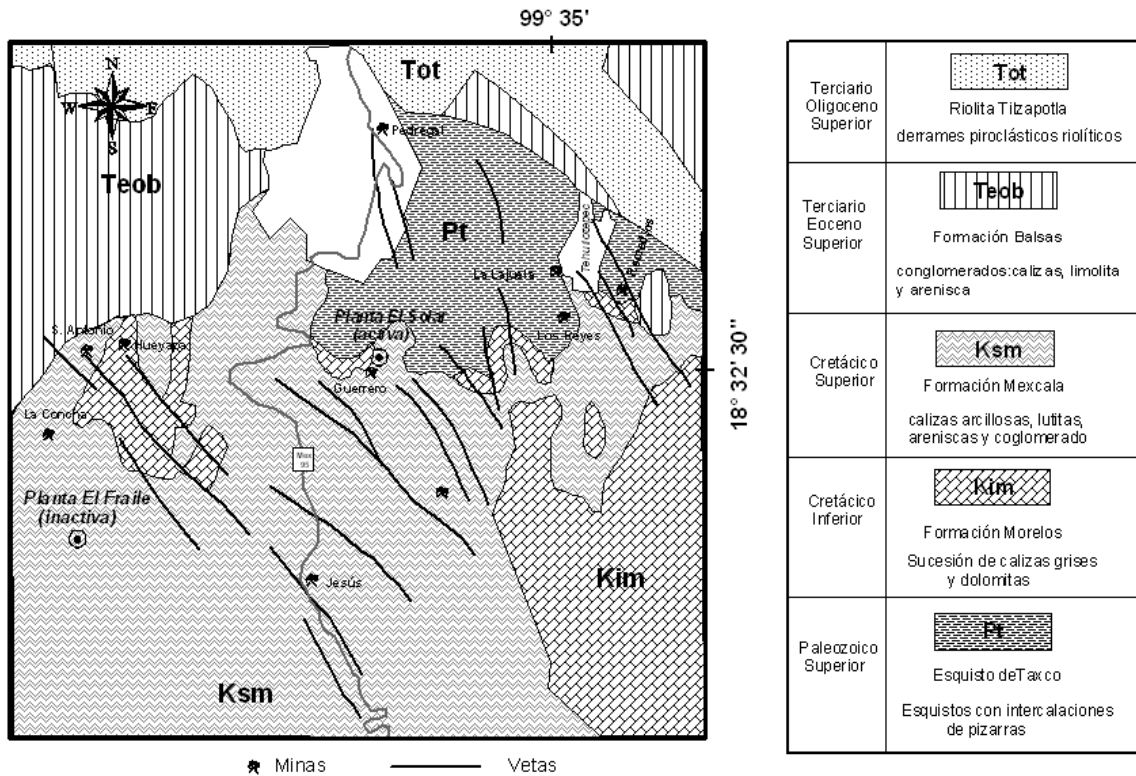


Figura 2.5.- Mapa Geológico la ZM2 (Fuente: Hoja Taxco 14 Q-h (7) Esc. 1:100 000 por Zoltan de Cserna y Carl Fries)

2.2.7 Hidrogeología

Las aguas subterráneas ocurren en rocas calcáreas de la Formación Morelos y en la base de la Formación Mezcala que tienen permeabilidades variables dependiendo del grado de fracturamiento. El acuífero que se desarrolla en este tipo de rocas es confinado y se explota con pozos de 150 m a 200 m de profundidad los que tienen una producción que oscila entre 5 y 15 litros por segundo (COREMI, 1999).

2.3 Síntesis de características geológico-mineralógicas y climáticas de las dos zonas mineras de interés

2.3.1 Características geológico-mineralógicas

En la Tabla 2.1 se resumen las características geológico-mineras de las dos zonas mineras de interés. En los dos sitios la mineralización es de sulfuros metálicos. En las zonas ZM1 y ZM2 corresponden a vetas epitermales de baja sulfuración encajonadas en limonitas y arenisca (ZM1) y en lutitas, calizas y areniscas (ZM2). Los principales sulfuros metálicos comunes en las dos zonas mineras son: galena (PbS), esfalerita (ZnS), calcopirita (FeCuS), pirita (Fe₂S) y arsenopirita (FeAsS).

En la zona ZM1, adicionalmente se reporta freibergita $(Ag,Cu)_{10}(Fe,Zn)_2Sb_4S_{13}$, tetraedrita $((Cu,Fe,Ag,Zn)_{12}Sb_4S_{13})$, galena argentífera $((Pb,Ag)S)$, marmatita $((Zn,Fe)S)$ y pirrotita $(Fe_{1-x}S)$.

Esto permite inferir que los jales generados en estos sitios se deben caracterizar por la presencia residual de los sulfuros metálicos con valor comercial que no se pudieron recuperar durante el beneficio (galena, esfalerita, calcopirita, freibergita, tetraedrita) y de los otros sulfuros metálicos sin valor comercial como la pirita, pirrotita y arsenopirita, además de los minerales de la roca caja.

La implicación ambiental de esta información es que los jales de las dos zonas pueden ser una fuente potencial de EPT como plomo, arsénico, cobre, zinc y plata. Así mismo, la presencia de pirita y pirrotita implica la posibilidad de formación de drenaje ácido, ya que éstos son los principales sulfuros, cuya oxidación genera ácido sulfúrico (Blowes y Jambor 1990, Lin 1997, Bain et al. 2000 Moncur et al., 2004). Por otro, lado la presencia de calizas, que acompañan a los cuerpos mineralizados, por lo general contienen más del 90% del mineral que tiene el mayor potencial para la neutralización (calcita) (Lin 1997, Morín y Hutt 2001), lo que permite pronosticar que en la ZM2, la generación de acidez podría ser controlada por la presencia de calcita.

Tabla 2.1. Características geológicas mineralógicas de las dos zonas de estudio

Características generales	ZM1	ZM2
Tipo de yacimiento	Epitermal de Baja Sulfuración	Epitermal de Baja Sulfuración
Mineralización Forma del yacimiento	Stockwork-vetas-diseminado (Ag-Pb-Zn)	Vetas (Pb-Zn-Cu-Ag)
Principales sulfuros metálicos de la mena	freibergita $(Ag,Cu)_{10}(Fe,Zn)_2Sb_4S_{13}$ tetraedrita $((Cu,Fe,Ag,Zn)_{12}Sb_4S_{13})$ galena argentífera $((Pb,Ag)S)$ Esfalerita variedad marmatita $((Zn,Fe)S)$	Galena (PbS), Esfalerita (ZnS), Pirargirita (Ag_3SbS_3) Freibergita $((Ag,Cu,Fe)_{12}(Sb,As)_4S_{13})$
Ganga	pirrotita $(Fe_{1-x}S)$	Hematita (Fe_2O_3)
	pirita $(FeCuS_2)$	Pirita (FeS_2) ,
	arsenopirita $(FeAsS)$	Arsenopirita $(FeAsS)$
Roca caja	limolita y arenisca	Lutita, caliza y arenisca

2.3.2 Características climáticas

La ZM2 se ubica en la región donde predomina el clima subtropical húmedo (Fig. 2.8A); mientras que la ZM1 se ubica en la región donde predomina el clima árido-semiárido. Las precipitaciones pluviales en la ZM2 son del orden 1000 mm anuales, comparando se puede afirmar que son de dos a tres veces mayores que las precipitaciones de la ZM1 (451 mm anuales).

En la zona ZM2 la evaporación potencial anual es 1.8 veces más alta que la precipitación anual; mientras que en las zonas ZM1 este factor asciende a 4.5; lo cual permite plantear la hipótesis de que en las zonas ZM1 puede ser favorecido el fenómeno de dispersión eólica; mientras que en la ZM2 la dispersión hídrica puede ser más importante, además en la ZM2, las condiciones climáticas han acelerado los procesos de oxidación y alteración de minerales de la presa de jales, pues existen condiciones como agua, material, microbacterias y condiciones de pH y Eh.

Tabla 2.2.- Precipitación anual y Evaporación anual de las dos Zonas mineras.

Zona	Precipitación anual, mm	Evaporación potencial, mm	Ep / P
	(P)	(Ep)	
ZM1	451	2019	4.5
ZM2	1000	1806	1.8

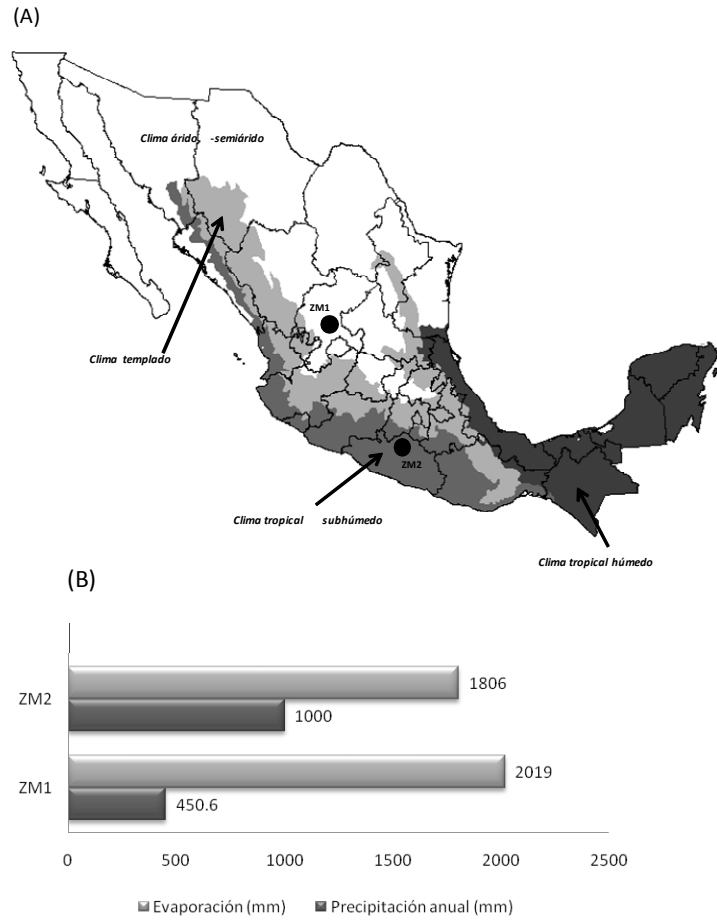


Figura 2.6.- (A) Regiones climatológicas de la República Mexicana (Barajas et al., 1986; Köppen, W., 1993). (B) Comparación de precipitación anual y evaporación potencial anual en las dos zonas de estudio

III ESTADO DEL ARTE (antecedentes o marco teórico)

3.1 Generalidades

México tiene una larga historia minera que abarca desde épocas prehispánicas hasta nuestros días. Esto se debe principalmente a que en el país hay una amplia gama de recursos minerales a lo largo de todo el territorio nacional.

En el país existen diversas provincias mineralizadas que presentan una compleja historia geológica, por lo que es difícil establecer límites o provincias metalogénicas en cada sitio o distrito minero (González Reyna, 1956; Salas, 1975; Clark et al 1982; Staude y Barton, 2001). Lo que se ha podido establecer con ayuda de datos geológicos, geoquímicos, fisiográficos, geocronológicos y tectónicos de cada zona, es el tipo de yacimiento al que pertenecen las distintas zonas mineralizadas (tabla 3). Además, existen lineamientos internacionales que han servido para poder definir el tipo de yacimiento (Cox et al., 1986; Megaw, 1988; Clark y Meléndez, 1991; Hedenquist et al., 1996; Sillitoe y Hedenquist, 2003; Camprubi y Albinson, 2006; Plumlee, 1999; Plumlee et al., 1995, 1999; Seal, R.R., II, y Hammarstrom, J.M., 2003).

En la Tabla 3.1 se presentan los principales tipos de yacimientos minerales que se han identificado en México.

Tabla 3.1.- Algunos tipos de Yacimientos minerales identificados en México (Tomado de Camprubi y Albinson, 2006 y Clark y Meléndez 1991).

Tipo de Yacimiento	Ejemplos
Yacimientos Tipo Epitermal de Alta, Mediana y Baja sulfuración	Taxco, Guerrero; Guanajuato, Guanajuato; Pachuca, Hidalgo; Real de Ángeles, Zacatecas; Santa Bárbara Chihuahua.
Yacimientos de Alta Temperatura de reemplazo en rocas carbonatadas CRD (Carbonate-hosted replacement deposits) o Skarn (Exoskarn y Endoskarn)	Charcas, San Luis Potosí; Zimapán, Hidalgo; Concepción del Oro, Zacatecas.
Yacimientos tipo Sulfuros Masivos Volcanogenéticos polimetálicos o VMS	Tizapa, Estado de México; Rey de Plata, Guerrero y algunas otras zonas mineras ubicadas en Jalisco, Guerrero, Michoacán y el Estado de México.
Yacimientos tipo Pórfido Cuprífero	Caridad y Cananea, Estado de Sonora

La antigüedad los metales que han representado mayor interés económico han sido el oro y la plata. Estos metales están presentes en la naturaleza, pero en cantidades bajas. México ocupa los primeros lugares en producción de plata a nivel mundial y actualmente existen muchos prospectos mineros para producir oro. La plata se encuentra en un gran número de compuestos como sulfuros, sulfosales o haluros y se encuentra asociada a minerales de zinc, plomo y cobre; por lo que la plata muchas minas se recuperan en forma conjunta con estos metales (Gasparrini, 1993).

En México se han explotado principalmente yacimientos del tipo vetas epitermales de Au-Ag, y polimetálicas Pb-Zn- (Cu)-Ag, yacimientos polimetálicos en mantos y chimeneas y los de tipo skarn, pórfidos cupríferos y sulfuros masivos polimetálicos.

La gran mayoría de los yacimientos minerales del país se encuentran en la zona occidental y guardan una relación con la actividad ígnea implícita en los grandes arcos volcánicos de esas zonas. Los yacimientos de tipo epitermal son tradicionalmente los más importantes en cuanto a producción de “minerales base” en México (Ramos-Arroyo et al., 2004). Camprubí y Albinson (2006) han dividido estos yacimientos en dos tipos, los depósitos de sulfuración intermedia - baja y los depósitos de alta sulfuración, estos últimos se localizan preferentemente en la parte noroeste del país. Los depósitos epitermales son portadores de elementos como Ag, Au, Zn, Pb, Cu, Cd, As, Sb, Bi, Se, Te, Ga, Ge, In, Tl, Mo y Sn, tienen una gran importancia global.

La concentración o beneficio de los minerales que contienen a los elementos con valor comercial, implica la generación de jales, los cuales se originan durante el proceso de concentración de los minerales. Generalmente son ricos en sulfuros metálicos residuales como pirita ($\text{FeS}_{2 \text{ iso}}$) o marcasita ($\text{FeS}_{2 \text{ orto}}$), pirrotita (Fe_{1-x}S), galena (PbS), esfalerita (ZnS), esfalerita cádmica ($\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}$), calcopirita (FeCuS_2) y arsenopirita (FeAsS), que son la fuente de elementos potencialmente tóxicos (EPT) como el As, Cd, Pb, Cu, Zn, Fe, etc. (Romero et al. 2007).

Los sulfuros metálicos presentes en los jales, como ya se comentó en la introducción, se oxidan al estar expuesto a los agentes del intemperismo y pueden formar drenaje ácido de mina (DAM), el cual se caracteriza por tener valores de pH bajos y a menudo contienen altas concentraciones de sulfatos y EPT disueltos, que al ser dispersados al entorno puede contaminar suelos, sedimentos y

cuerpos de aguas superficiales y subterráneos (Armienta et al., 2001; Bain et al., Johnson et al., 2000).

La capacidad de los jales para generar DAM está en función del balance entre los minerales que son productores potenciales de drenaje ácido (sulfuros metálicos) y los minerales alcalinos que son consumidores potenciales de acidez (carbonatos, hidróxidos, aluminosilicatos) (Blowes y Jambor 1990, Lin 1997, Bain et al. 2000). Cuando la capacidad de neutralización es mayor que la capacidad de producción de acidez en los residuos mineros, éstos se clasifican como No generadores de DAM, ya que la acidez producida durante la oxidación de los sulfuros metálicos es eficientemente consumida por la disolución de los minerales alcalinos, mediante el denominado proceso de neutralización.

Históricamente, en nuestro país, los jales generados fueron depositados en los alrededores de las minas ya que los efectos sobre el ambiente no eran considerados como un problema. Sin embargo, a través de los años estos residuos se convirtieron en fuentes potenciales de contaminación, como lo demuestran los casos de sitios mineros que operaron sin medidas adecuadas de control y que han afectado los suelos y sedimentos de los alrededores, ya sea por su contenido de elementos potencialmente tóxicos y/o por su capacidad de generar drenaje ácido (Méndez y Armienta, 2003; Ongley, et. al., 2001; Ramos-Arroyo, 2004).

Con el objeto de reducir el riesgo de los jales para el ambiente, en septiembre de 2004 se publicó la Norma Oficial Mexicana NOM-141-SEMARNAT-2003² lo que obliga a las empresas mineras a depositar sus jales en presas diseñadas para reducir el riesgo para el ambiente y la salud, esta práctica de almacenamiento se venía haciendo desde antes, ahora se exige considerar tanto la seguridad estructural de la obra, así como los aspectos relacionados con la peligrosidad debido a su contenido de elementos tóxicos disponibles y su capacidad de generación de drenaje ácido.

Es importante resaltar que la NOM 141 no considera la determinación de la concentración total de los elementos tóxicos para la construcción de las presas donde se depositarán los jales, lo cual es

² Norma Oficial Mexicana que establece el procedimiento para caracterizar los jales, así como las especificaciones y criterios para la caracterización y preparación del sitio, proyecto, construcción, operación y post-operación de presas de jales

una debilidad de la normatividad mexicana en materia de jales, ya que los procesos de erosión hídrica o eólica pueden dispersarlos al entorno y por lo tanto representar un peligro para el ambiente, aunque no contengan elementos tóxicos disponibles ni sean generadores potenciales de drenaje ácido.

3.2 Procesos geoquímicos que ocurren en jales mineros

3.2.1 Minerales presentes en jales mineros

Jambor (1994) propone la siguiente clasificación de minerales comúnmente reportados en jales mineros³:

- i).- Minerales primarios. Estos minerales solamente han sufrido cambios físicos durante el proceso de flotación, y su composición es análoga al del yacimiento original. En general son sulfuros metálicos, carbonatos, aluminosilicatos, hidróxidos, etc.

- ii).- Minerales secundarios. Aunque se pueden formar durante el proceso de flotación, generalmente son producto de los cambios que ocurren en la presa de jales, típicamente por la precipitación de constituyentes derivados de la oxidación de los sulfuros metálicos y alteración o disolución de los carbonatos, aluminosilicatos e hidróxidos. Los minerales secundarios contienen óxidos, hidróxidos, sulfatos, carbonatos y sulfuros. Entre los minerales secundarios los más importantes son los oxihidróxidos de Fe, principalmente la goethita $[(FeO(OH))]$, sulfatos tales como la jarosita $(KFe_3(SO_4)_2(OH)_6)$ y el yeso $(CaSO_4 \cdot 2H_2O)$.

3.2.2 Oxidación de sulfuros metálicos

Los sulfuros metálicos se oxidan al estar expuestos a la acción del agua y aire. Los factores que influyen en la oxidación de los sulfuros metálicos son:

- Área superficial de exposición. Al disminuir el tamaño de las partículas por unidad de peso se incrementa la superficie disponible para los procesos redox (Nicholson, 1994)

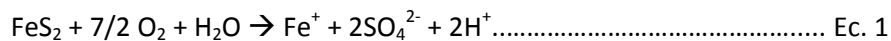
³ Jambor (1994), también propone la formación de minerales terciarios; pero dada la complejidad para diferenciar los minerales secundarios de los terciarios, en este trabajo solamente se consideran los minerales primarios y secundarios.

- Presencia de oxígeno. El oxígeno es principal agente oxidante de los sulfuros metálicos (Williamson y Rimstidt, 1992).
- Concentración del ion férrico (Fe^{3+}). La velocidad de oxidación aumenta debido a la presencia de Fe^{3+} (Williamson y Rimstidt, 1992). El ion férrico es un agente muy oxidante para la pirita debido a que el ion Fe^{3+} puede unirse directamente a la superficie de la pirita, facilitando la transferencia de electrones (Luther et al., 1982).
- Temperatura y energía de activación química (requerida para iniciar la generación ácida). Al momento de la oxidación se producen reacciones exotérmicas que liberan energía que cataliza la activación química.
- Actividad bacteriológica (*Acidithiobacillus ferrooxidans* antes *Thiobacillus ferrooxidans*). Incrementa la velocidad de oxidación (ver página más adelante).

Los principales sulfuros metálicos cuya oxidación genera drenaje ácido son:

- Pirita, marcasita (FeS_2). Es el sulfuro metálico más importante, cuya oxidación se relaciona con la formación del drenaje ácido de mina
- Pirrotita, troilita ($Fe_{(1-x)}S$, FeS). La deficiencia de hierro en la fórmula general ocasiona complicaciones para la cristalización del mineral, lo cual también afecta a la oxidación, especialmente cuando el agente oxidante es el oxígeno (Nicholson, 1994).
- Calcopirita ($CuFeS_2$). Con el aumento del ion férrico aumenta la velocidad de oxidación en un orden de magnitud de entre 1 y 2 (Hiskey, 1993).
- Arsenopirita ($FeAsS$). La velocidad de oxidación de la arsenopirita es similar a la de la pirita cuando el ion férrico es el oxidante, sin embargo en algunos casos su oxidación es lenta, sobre todo cuando el oxígeno es el oxidante.

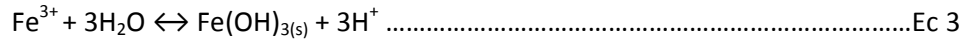
La oxidación de la pirita ocurre en una serie de reacciones (Stumm y Morgan, 1996) que se describen a continuación:



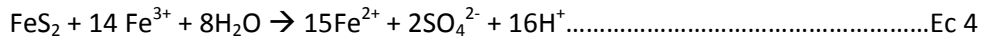
Un mol de pirita libera un mol de Fe^{2+} , dos moles de SO_4^{2-} y dos moles de protones. En presencia de mayor cantidad de oxígeno (O_2), el Fe^{2+} se oxida a Fe^{3+} como se ve en la siguiente ecuación:



La hidrólisis del Fe^{3+} , deriva en la precipitación de minerales secundarios de Fe que en la ec. 3 se representa de forma genérica como $\text{Fe}(\text{OH})_3$ y en la producción de mayor acidez (liberación de 3 moles de protones):



A su vez el ión férrico, Fe^{3+} es un fuerte agente oxidante de otros sulfuros con la subsecuente generación de mayor cantidad de protones (16 moles):



Estos procesos de oxidación inorgánica pueden ser catalizados (aceleran la reacción hasta 1 millón de veces) por la presencia de bacterias como las *Acidithiobacillus ferrooxidans* (Berry et al., 1983) (Fernández-Lomelín y Gutiérrez, 2000). Esta aceleración de la oxidación bacteriana se puede ilustrar con la producción de sulfatos presentada por Stumm y Morgan (1981) en la Fig. 3.1.

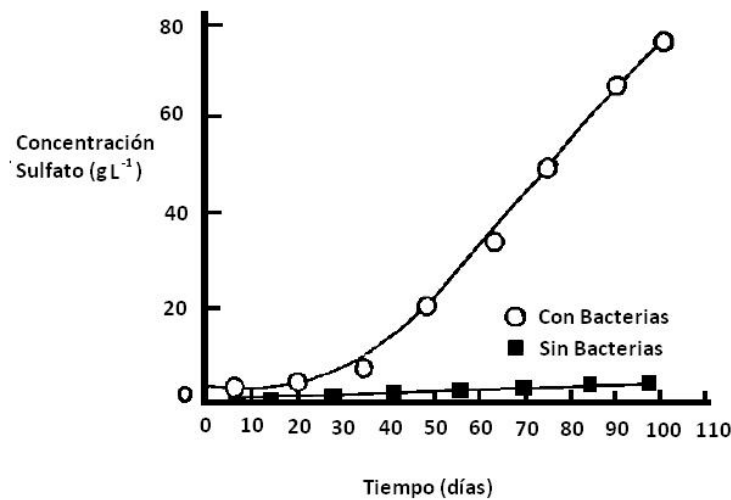


Figura 3.1.- Rapidez de oxidación de pirita: producción de sulfato vs tiempo. Temperatura 21°C, pH=3 (Stumm y Morgan, 1981)

3.2.3 Neutralización

Como se comentó en la Introducción, la oxidación de los sulfuros metálicos en los jales, no siempre genera drenaje ácido de mina (DAM), ya que depende del balance entre los minerales productores potenciales de ácido (sulfuros) y los minerales consumidores potenciales de ácido (carbonatos, hidróxidos y aluminosilicatos).

La reacción entre los protones (H^+) generados por la oxidación de los sulfuros y los hidroxilos (OH^-) producidos por la hidrólisis de los minerales básicos se denomina "neutralización". En general, cuando la capacidad consumidora de ácido en los jales (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 (Fukushi, 2003).

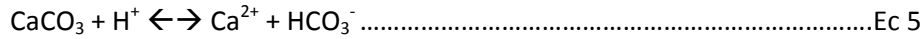
Los minerales más comunes que consumen protones (H^+) al disolverse son los carbonatos y de ellos el más importante es la calcita ($CaCO_3$), que tiende a neutralizar a las soluciones ácidas, hasta un pH entre 6.0 y 8.0. Otros minerales carbonatados que contribuyen a la neutralización son aragonita ($CaCO_3$), dolomita [$CaMg(CO_3)$] y magnesita ($MgCO_3$) (Lin 1997, Morín y Hutt 2001). También existen otros minerales que comúnmente están presentes en jales que al disolverse o alterarse consumen protones (H^+), pero que tienen un reactividad relativamente menor con relación a los carbonatos los cuales se muestran en la tabla 3.2.

Tabla 3.2.- Minerales agrupados de acuerdo a su capacidad de neutralización de acidez (tomado Jambor, 2000)

Minerales típicos	Reactividad relativa
Calcita, aragonita, dolomita, brucita.	1.0
Anortita, nefelita, olivino, granate, jadeíta, leucita, Spodumeno (Kunzita), diopsida, wollastonita.	0.6
Epidota, zoisita, enstatita, hiperstena, augita, Hedenbergita, hornblenda, glaucofano, tremolita, actinolita, antofilita, serpentina, crisolita, talco, clorita, biotita.	0.4
Albita, oligoclasa, labradorita, vermiculita, montmorillonita, gibbsita, caolinita	0.02
Feldespato-K, muscovita	0.01
Cuarzo, rutilo, zircón	0.004

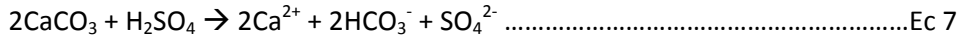
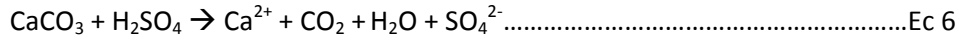
a) Disolución de carbonatos e hidróxidos metálicos

La reacción más importante que controla el pH en los residuos mineros es la disolución de los carbonatos (ec. 5).

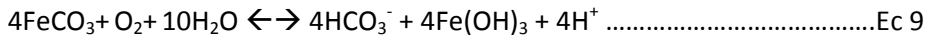
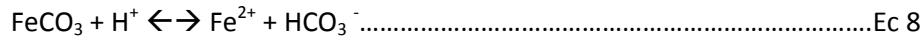


La disolución de la calcita es un fenómeno rápido que mantiene condiciones de pH entre 6.5 y 7.5 en el ambiente (Jambor et al., 1994).

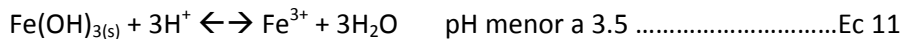
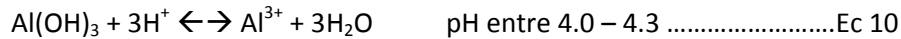
Ha sido reportado que para neutralizar una mol de ácido sulfúrico puede necesitarse de uno a dos moles de CaCO₃, dependiendo si se forman carbonatos o bicarbonatos como producto final (Dold, 2003):



La disolución de la siderita (FeCO₃), también puede contribuir a la neutralización del DAM (Ec. 8); pero bajo ciertas condiciones, ya que su disolución incongruente propicia la liberación de protones al ambiente (Ec. 9).



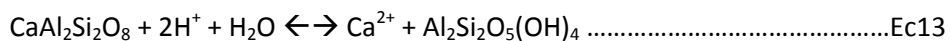
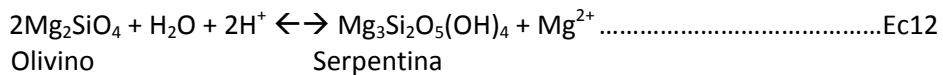
Asimismo, cuando se agotan los carbonatos, la disolución de los hidróxidos de Al y Fe también contribuye a la neutralización del DAM (Ec. 10 y 11).

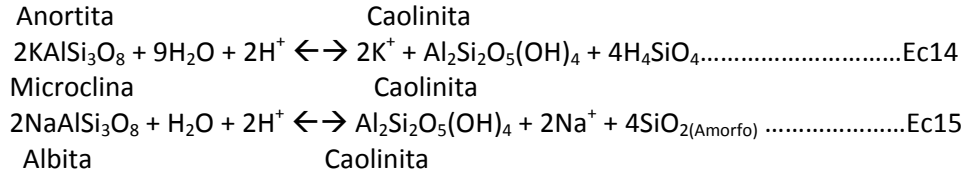


b) Alteración de aluminosilicatos

Cuando el pH del DAM es muy bajo significa que los carbonatos y los hidróxidos han sido consumidos, y entonces se propicia la alteración de los aluminosilicatos. Este proceso consume protones (H⁺) y libera cationes (Lin, 1997).

En la literatura se reportan las siguientes reacciones de alteración de algunos aluminosilicatos comunes (Faure, 1998):





3.2.4 Precipitación de minerales secundarios durante las reacciones de oxidación y neutralización

Uno de los productos más importantes que resulta de oxidación y neutralización que ocurre en los jales es la precipitación de minerales secundarios como oxihidróxidos, carbonatos y sulfatos. En la tabla 3.3 se presentan los minerales secundarios que se reportan en la literatura y que se pueden formar en las presa de jales, producto de los procesos descritos anteriormente.

La precipitación de oxihidróxidos de Fe es importante desde el punto de vista ambiental, ya que estos minerales juegan un papel trascendental para el control de la movilidad de los EPT's, pues cuando se forman los oxihidróxidos, por lo general, retienen EPT's por procesos de sorción (Holmstrom y Ohlander, 2001; McGregor et al., 1998; Courtin et al, 2002; Courtin et al, 2003; Romero et al. 2007).

Tabla 3.3.- minerales secundarios identificados en jales ricos en sulfuros (Tomado; Jambor, Blowes y Ptacek, 2000).

Óxidos, oxihidróxidos		Sulfatos	
*Goethita	$\alpha\text{-FeO}(\text{OH})$	Anglesita	PbSO_4
Lepidocrosita	$\gamma\text{-FeO}(\text{OH})$	Thenandita	Na_2SO_4
Akaganeita	$\beta\text{-FeO}(\text{OH}, \text{Cl})$	*Jarosita	$\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$
Maghemita	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Natrojarosita	$\text{NaFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$
Hematita	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Hidronium jarosita	$(\text{H}_3\text{O})\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$
Ferrihidrita	$\text{FeO}[\text{O}, (\text{OH})_{1-x}]_x$	Alunita	$\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$
Diáspora	$\text{AlO}(\text{OH})$	Copiapita	$\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$
		Metahohmannita	$\text{Fe}_2^{3+}(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
		Fibroferrita	$\text{Fe}^{3+}(\text{SO}_4)(\text{OH}) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Carbonatos		Alunogen	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$
Cerusita	PbCO_3	Hidrobasaluminita	$\text{Al}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_{10} \cdot n\text{H}_2\text{O}$
Azurita	$\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$	Halotrichita	$\text{Fe}^{2+}\text{Al}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$
Hidrocincita	$\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$	Pickeringerita	$\text{MgAl}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$
		Blödita	$\text{NaMg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
		Kalinita	$\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$
		Otros minerales	
		*Covelita	CuS
		*Marcasita	FeS_2
		*Azufre	S
		Crisocola	$(\text{Cu}^{2+}, \text{Al})_2\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
		Hemimorfita	$\text{Zn}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
		Cristobalita	SiO_2
		Opalo	$\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
		Hidrobiotita-vermiculita	
		Smectita	$\text{X}_{0.3}\text{Y}_{2-3}(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
		Caolinita	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$
		Eritrita	$\text{Co}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

*minerales secundarios comunes

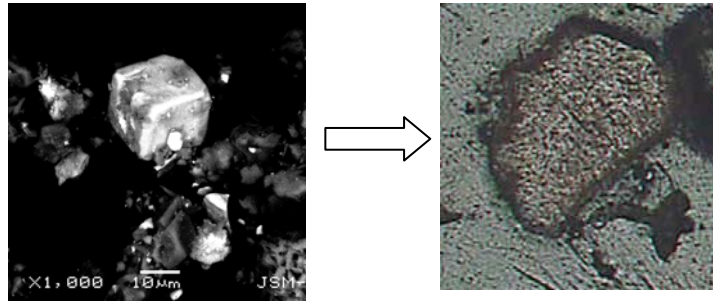


Figura 3.2.- Oxidación de la pirita y Formación de oxihidróxidos de Fe

Romero (2004) realizó una recopilación de información sobre los procesos más comunes que controlan la movilidad de los contaminantes en presas de jales que se detallan a continuación:

- a) La precipitación de goethita (α -FeOOH), lepidocrocita (β -FeOOH), ferrihidrita $\text{Fe}(\text{OH})_3$, 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 los sulfuros metálicos (Blowes y Jambor 1990, Lin 1997, Bain et al. 2000)
- b) La formación de minerales secundarios insolubles como la cerusita (PbCO_3) en ambientes alcalinos y de anglesita (PbSO_4) y de beaundantita ($\text{PbFe}_3(\text{AsO}_4)(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$) en ambientes ácidos (Lin 1997, Roussel et al. 2000) limita la movilidad del plomo. Gieré et al. (2003) reporta que la movilidad del Pb en jales oxidados y ácidos está controlada por la co-precipitación en jarosita.
- c) La precipitación de covelita (CuS) limita la movilidad del Cu (Lin 1997, McGregor et al. 1998, Johnson et al. 2000). McGregor et al. (1998) reportan que la movilidad del cobre puede estar controlada por la coprecipitación o adsorción en jarosita y goethita.
- d) El control de la movilidad del Zn en jales se da vía adsorción y coprecipitación en goethita y jarosita (McGregor et al. 1998)
- e) Roussel et al. (2000) y Gieré et al. (2003) han observado que la precipitación de beaundantita $\text{PbFe}_3(\text{AsO}_4)(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$, en jales ácidos, controla la movilidad del arsénico. Así mismo ha sido ampliamente reportado el control de la movilidad de arseniatos por procesos de sorción en superficies minerales como oxihidróxidos de Fe, arcillas y calcita (Frost y Griffin 1977, Goldberg y Glaubig 1988, Bowel 1994, Van Der Hoek et al. 1994, Manning y Goldberg 1997, Foster et al. 1998, McGregor et al. 1998, Goldberg y Johnston 2001, Goldberg 2002, Romero 2004).

3.3 Experiencia nacional e internacional sobre estudios de Jales

3.3.1 Etapas de la oxidación de los sulfuros metálicos en presas de jales

Los jales, según la NOM-141, son residuos sólidos generados en las operaciones primarias de separación y concentración de minerales. Estos residuos mineros están constituidos por material muy fino desde arena hasta limo y arcilla. Regularmente son transportados y depositados en forma de pulpa (lodos) en una presa especialmente diseñada.

Como ya hemos señalado anteriormente, los sulfuros metálicos contenidos en los jales pueden oxidarse y generar drenaje ácido de mina, que ocurre en tres etapas:

Etapa I.- Debido a la exposición de los jales al agua y aire se inicia la generación de acidez por oxidación de los sulfuros, pero en el ambiente hay una alcalinidad suficiente para neutralizar la acidez generada, lo que propicia la precipitación de oxihidróxidos de hierro (Jambor y Blowes, 1994; Dold, 2003; Romero, 2004). En esta etapa, el agua de drenaje tiene niveles elevados de sulfato con un pH cercano al neutro (Younger, 2003).

Etapa II.- Se sigue generando ácido pero a medida que los minerales carbonatados se agotan, el pH disminuye. Cuando llega a un valor de 4.5 ocurren reacciones no solamente de oxidación química sino biológica. En esta etapa los microorganismos aceleran exponencialmente la reacción de oxidación y generación de ácido sulfúrico. En consecuencia, el agua de drenaje presenta altos niveles de hierro (II) y sulfatos (Jambor, 1994).

Etapa III.- Los minerales básicos se pasivan por la formación de costras de otros minerales en sus superficies, o se consumen totalmente, por lo que se produce acidez a gran velocidad y el pH se reduce a valores de entre 3.5. Bajo condiciones ácidas se propicia el crecimiento de bacterias (*tiobacillus ferrooxidans*) permite que la reacción de oxidación sea muy rápida. En esta etapa el hierro (II) se oxida biológicamente a hierro (III) que reemplaza al oxígeno como el oxidante principal (Jambor y Blowes, 1994; Dold, 2003).

3.3.2 Peligrosidad de jales de acuerdo a la Normatividad Ambiental Mexicana

Para que los jales representen un riesgo potencial para el ambiente se requiere que sean peligrosos. De acuerdo a la normatividad mexicana los jales son peligrosos cuando: son generadores potenciales de acidez y/o contiene EPT solubles, esto es que se pueden extraer en una solución de agua meteórica. .

En la Normatividad Ambiental Mexicana (NOM-141-SEMARNAT-2003) se especifican las pruebas y análisis que deben realizarse para valorar la peligrosidad de los jales:

- Prueba de extracción. Esta prueba tiene el propósito de caracterizar la peligrosidad de los jales por su toxicidad. Es la referida a la "Prueba para realizar la extracción de metales y metaloides en jales, con agua en equilibrio con CO₂". En el extracto obtenido se cuantifican los metales y metaloides. Si la concentración en el extracto de uno o varios de los elementos listados (Tabla 3.4) es superior a los límites permisibles señalados en la misma, los jales son peligrosos por su toxicidad.

Tabla 3.4.- Límites máximos permisibles (LMP) de concentraciones solubles de EPT's Que hacen a los jales peligrosos por su toxicidad (NOM-052-SEMARNAT-2005)

Elementos potencialmente tóxicos (EPT)	Límite máximo permisible (mg/L)
Arsénico	5.0
Bario	100.0
Cadmio	1.0
Cromo	5.0
Mercurio	0.2
Plata	5.0
Plomo	5.0
Selenio	1.0

- Prueba de Balance Ácido-Base. Esta prueba tiene el propósito de caracterizar la peligrosidad de los jales por su reactividad. Consiste en definir el balance entre los minerales potencialmente generadores de ácido y aquéllos potencialmente consumidores (USEPA, 1994; White et al., 1999). Al realizar la determinación, el generador debe registrar el valor del potencial de neutralización (PN) y determinar el potencial de acidez (PA) de la muestra, calculando el potencial de neutralización neto (PNN) como sigue: $PNN = PN/PA$. En caso de que la relación Potencial de Neutralización (PN)/Potencial Acido (PA) sea menor o igual a 1.2, se consideran generadores potenciales de ácido.

En el caso de los jales inalterados (no oxidados), la aplicación de las pruebas antes descritas es adecuada ya que cumplen con su objetivo, pero en el caso de los jales oxidados, donde ya ocurrieron los procesos de oxidación y neutralización para determinar si hay posibilidad de generación de drenaje ácido basta con medir el pH en los jales y constatar que es ácido (generalmente menor a 4). Adicionalmente, la aplicación de pruebas simples de campo para identificar presencia de carbonatos (reacción positiva al HCl) permiten determinar si éstos se agotaron o no durante el proceso de neutralización. En el caso de que en los jales oxidados aún haya carbonatos, se puede interpretar como una garantía de que en estos jales no habrá posibilidad de generación de drenaje ácido en el futuro, ya que la oxidación de los posibles sulfuros, que quedaron, sería neutralizada por la disolución de los carbonatos existentes.

IV METODOLOGÍA

4.1 Muestreo

En los jales de las zonas ZM1 y ZM2 se colectaron un total de 39 muestras distribuidas de la siguiente manera:

- A) En la presa de jales de la ZM1 se colectaron 9 muestras de jales oxidados de color café y 11 muestras de jales de color gris que no muestran signos visibles de alteración (Fig. 4.1)
- B) En la presa de jales de ZM2 se colectaron 19 muestras de jales de color café que presentan diferentes grados de oxidación (Fig. 4.2).

Todo el material recolectado fue en jales superficiales.

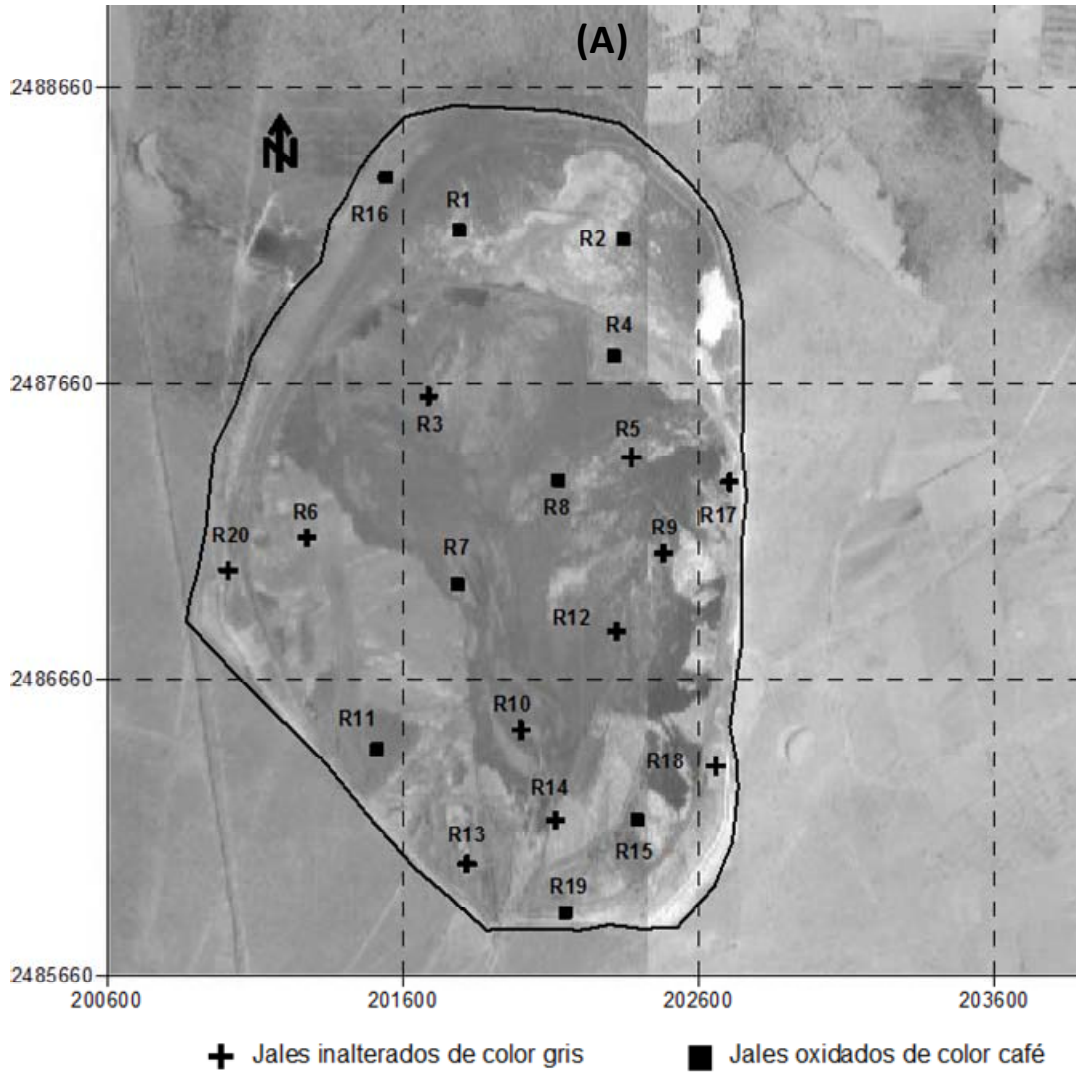
4.2 Análisis de laboratorio

Las pruebas y análisis químicos y mineralógicos se realizaron en los siguientes laboratorios de la Universidad Nacional Autónoma de México: Laboratorio de Geoquímica Ambiental (parámetros físicos) y Laboratorio de Difracción y Fluorescencia de Rayos X del Instituto de Geología (DR-X, FR-X), Laboratorio de Análisis Físicos y Químicos del Ambiente (LAFQA) del Instituto de Geografía (concentración soluble concentración total), y Laboratorio de Petrología del Instituto de Geofísica (microscopio óptico).

4.2.1 Preparación de las muestras y parámetros generales (pH, CE y sulfatos)

Las muestras de jales fueron secadas a temperatura ambiente, se disgregaron, se tamizaron con malla de 2 mm de diámetro, se homogeneizaron y se cuartearon. Para determinar el pH y la conductividad eléctrica (CE) se prepararon suspensiones de las muestras homogeneizadas en una relación sólido:agua de 1 : 5. En el caso del pH, las suspensiones se agitaron durante 15 minutos, de acuerdo al método 9045C de la US-EPA (1995) y se leyeron en un potenciómetro BECKMAN modelo Φ 720. Para la determinación de CE, las suspensiones se agitaron durante 1 hora, de acuerdo al método descrito en SSSA Book Series No. 5 parte III (1996) y se leyeron en un conductímetro CORNING 441.

Para determinar la concentración de los sulfatos se prepararon suspensiones en una relación sólido:agua de 1:20 y se agitaron durante 18 horas. En estas suspensiones, se determinó la concentración de los sulfatos por el método turbidimétrico (APHA 1989).



(B)



Figura 4.1.- (A) Ubicación de muestras de jales inalterados y oxidados en la ZM1; (B) Fotografías de los jales inalterados de color gris y jales oxidados de color café

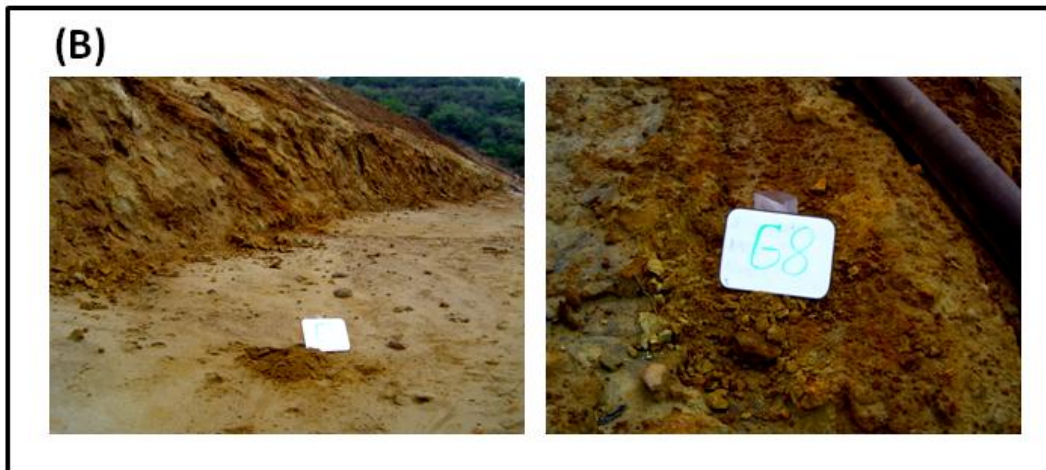
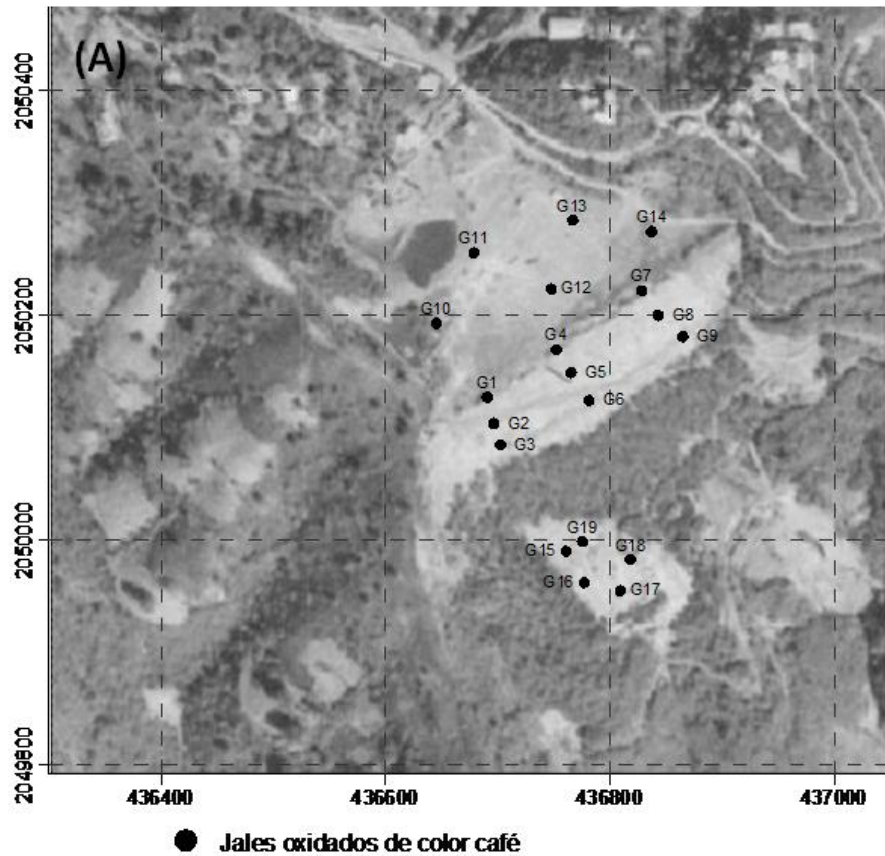


Figura 4.2.- (A) Ubicación de muestras en la ZM2; (B) Fotografías de los jales inalterados de color gris y jales oxidados de color café

4.2.2 Concentración total de elementos químicos de interés en jales

Considerando que en la sección 3.2.1 de este documento se indicó que en la literatura especializada se ha reportado que los sulfuros metálicos como la pirita (FeS_2), pirrotita (Fe_{1-x}S), arsenopirita (FeAsS), galena (PbS), esfalerita (ZnS), esfalerita cádmica ($\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}$) y calcopirita

(FeCuS₂) son una fuente importante de elementos potencialmente tóxicos (EPT) como el As, Pb, Cd y Pb y de elementos que son esenciales en concentraciones bajas pero tóxicos en concentraciones altas como son Cu, Zn y Fe (Romero et al. 2007), en este trabajo se determinaron las concentraciones totales de arsénico (As), cadmio (Cd), cobre (Cu), hierro (como Fe₂O₃), plomo (Pb) y zinc (Zn).

También se determinaron las concentraciones totales de los elementos asociados a los carbonatos, aluminosilicatos, oxihidróxidos, que son los minerales que pueden neutralizar el drenaje ácido y retener contaminantes (ver sección 3.3.2 de este documento). Estos elementos son: silicio (como SiO₂), titanio (como TiO₂), aluminio (como Al₂O₃), manganeso (como MnO₂), magnesio (como MgO), calcio (como CaO), sodio (como Na₂O) y potasio (como K₂O)

EL MnO es el óxido manganoso muy raro, el común es MnO₂. Confirma en qué forma lo expresaron (si es MnO, no le hagas caso a mis cambios)

Para determinar las concentraciones totales de As, Cd, Cu, Pb y Zn, las muestras homogenizadas se molieron en mortero de ágata y se digirieron con HNO₃ concentrado en horno de microondas, de acuerdo al método 3051 de la US-EPA (1994b). Los análisis de la concentración total se realizaron por espectroscopia de emisión atómica inductivamente acoplada a plasma (ICP-AES por sus siglas en inglés), siguiendo el procedimiento general descrito en el método 6010b de la US-EPA (1996).

Las concentraciones totales de hierro (como Fe₂O₃), silicio (como SiO₂), titanio (como TiO₂), aluminio (como Al₂O₃), hierro (como Fe₂O₃), manganeso (como MnO₂), magnesio (como MgO), calcio (como CaO), sodio (como Na₂O) y potasio (como K₂O) se determinaron utilizando la técnica de espectrometría de fluorescencia de rayos X (FRX) con un sistema secuencial de FRX Siemens SRS 3000, para lo cual las muestras homogenizadas se secaron durante 24 horas a 100°C y se pulverizaron en molino de bolas hasta obtener una granulometría menor a 65 µm (malla 230). Con las muestras pulverizadas se prepararon pastillas fundidas de acuerdo al procedimiento descrito por Lozano (1995).

4.2.3 Concentración geodisponible de los elementos asociados a los sulfuros metálicos

Para determinar los constituyentes tóxicos geodisponibles se realizó la prueba de extracción siguiendo el procedimiento señalado en la Norma Oficial Mexicana NOM-141-SEMARNAT-2003, que se resume a continuación:

- Preparar suspensiones de los jales con agua en equilibrio con CO₂ (pH = 5.5 ± 0.2) en una relación 1 : 20
- Agitar durante 18.0 horas ± 0.25
- Separar la fase sólida del extracto mediante la centrifugación y filtración con membrana de 0.45 µm
- Determinar la concentración geodisponibles de los elementos de interés (As, Cd, Pb, Cu, Fe y Zn). Las concentraciones solubles de As se determinaron por Espectroscopia de Absorción Atómica - Generación de hidruros de acuerdo al método de la USEPA (1994c). Las concentraciones solubles de los otros elementos se realizaron por Espectroscopia de Emisión Atómica Inductivamente Acoplada a Plasma (ICP-AES), siguiendo el procedimiento general descrito en el método 6010b (USEPA, 1996).

4.2.4 Determinación de la capacidad para la generación de drenaje ácido

La capacidad de generación de ácido se valoró mediante la realización de la prueba de balance ácido – base, utilizando el método propuesto por Lawrence, denominado “Prueba Modificada de Balance Ácido-Base (PM – ABA)”, que es el señalado en la NOM-141-SEMARNAT-2004.

Esta prueba PM-ABA consiste en determinar en las muestras de jales:

- El Potencial de neutralización (PN), que está dado por la presencia de minerales que contienen carbonatos, principalmente calcita,
- El Potencial de acidez (PA), que está dado por la presencia de minerales que contienen azufre, principalmente pirita.

Para determinar el Potencial de Neutralización (PN), en esta PM-ABA se determinan los carbonatos por titulación. La muestra se agita durante 24 horas y después de que se haya

completado la acidificación, se titula el ácido que no ha sido consumido con una base estandarizada (NaOH) a un pH = 8.3, luego se calcula el equivalente de carbonato de calcio a través de la ecuación:

$$PN = [(N_{NaOH} \times Vol_{NaOH} (ml)) - (N_{HCl} \times Vol_{HCl} (ml)) \times 50] / [peso (g)] \dots \dots \dots Ec. 28$$

Para determinar el Potencial de Acidez (PA), la PM-ABA solamente toma en cuenta la cantidad de azufre que se encuentra en forma de "sulfuro"; ya que es la que se asocia a la generación del drenaje ácido; por lo que al azufre total se le resta el azufre que está como sulfatos.

Este potencial de acidez se calcula aplicando la siguiente ecuación:

$$PA = \% \text{ de azufre como sulfuro } [\% S^{2-}] \times 31.25^4 \dots \dots \dots Ec. 29$$

$$\% \text{ de azufre como sulfuro } (S^{2-}) = \% \text{ azufre total} - \% \text{ azufre como sulfato } (S^{6+})$$

La concentración de azufre total se determinó por FRX y La de sulfatos por el método turbidimétrico (APHA 1989) en suspensiones en una relación sólido:agua de 1:20 y que fueron agitadas durante 18 horas

En la Norma Oficial Mexicana en materia de jales NOM -141 se señala que si la relación PN:PA < 1.2, los jales se consideran generadores potenciales de drenaje ácido.

4.2.5 Análisis mineralógicos

Los análisis mineralógicos se realizaron utilizando las técnicas de difracción de rayos X (DRX), microscopia óptica y microscopia electrónica de barrido acoplada con espectrometría de rayos X por energía dispersa (MEB-EDS).

⁴ El factor 31.25 se basa en la acidez generada, según se derivó por estequiometría química, para la oxidación completa de la pirita y la subsiguiente hidrólisis del Fe³⁺ generado. Por tanto, este factor relaciona la acidez total producida con la alcalinidad equivalente como CaCO₃ requerida para la neutralización.

Análisis por Difracción de Rayos X (DRX)

Las muestras homogenizadas se pulverizaron en mortero de ágata hasta obtener una granulometría inferior a las 65 μm (malla 230) y se analizaron en un difractómetro Siemens D5000 (radiación de Cu y $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$). La composición mineralógica de las muestras fue determinada con base en los patrones de difracción obtenidos (Paktunc et al., 2004) y los resultados de la composición química de las muestras.

Microscopia óptica

Se hicieron láminas delgadas pulidas de las muestras de jales en el laboratorio comercial de petrografía "Vancouver Petrographics" en Canadá. Se seleccionaron las muestras de jales oxidados (color café) y jales inalterados (color gris) de las presas de jales de las zonas mineras ZM1 y ZM2.

En las láminas delgadas pulidas se identificaron los minerales transparentes y opacos de acuerdo a sus propiedades (forma cristalográfica, crucero, textura, intercrecimientos, color, etc.). Se tomaron microfotografías de algunos minerales primarios y secundarios para obtener evidencia fotográfica de los fenómenos de oxidación y alteración que ocurren en los jales de estudio.

En las secciones delgadas se identificaron y marcaron algunos minerales de interés (sulfuros, oxihidróxidos de Fe, calcita y aluminosilicatos) para realizar análisis químicos semicuatitativos por microscopia electrónica de barrido acoplada con espectrometría de Rayos X por energía dispersa (MEB-EDS), con el fin de cuantificar la presencia de los EPT de interés que pudieran estar asociados a estos minerales.

MEB-ESD

Esta técnica no permite identificar fases minerales, pero sí permite determinar la composición química (semicuatitativa) de minerales previamente identificados o asociación de elementos en partículas de las muestras que se analizan, lo que aporta evidencias para la interpretación global, lo que ayuda a identificar los fenómenos geoquímicos que puedan estar ocurriendo en los jales.

Adicional al análisis de las secciones delgadas por MEB-EDS se hicieron análisis en muestras concentradas de los jales de estudio, para lo cual se tamizaron las muestras (malla 400) para

obtener muestras con partículas inalteradas de diámetro inferior a las 38 μm . Las muestras se concentraron para facilitar la búsqueda de EPT en las muestras analizadas, ya que ha sido reportado que la concentración de estos elementos aumenta con la disminución del tamaño de las partículas (Roussel et al. 2000).

Breve descripción de la técnica MEB-EDS

El microscopio electrónico de Barrido (MEB) es un instrumento diseñado para estudiar en alta resolución la superficie de un sólido. Su funcionamiento está basado en barrer la muestra con un haz electrónico de sección transversal pequeña y de alta energía para generar una imagen punto a punto de ella. Cuando el haz de electrones impacta la muestra, se generan varios tipos de señales que permiten obtener una imagen topográfica de la misma así como determinar su composición química:

- **Electrones secundarios.** Son emitidos como resultado de la excitación atómica por el haz primario y se caracterizan por tener menor energía que el haz original. Estos electrones provienen de una región que se encuentra a 5 – 10 nm por debajo de la muestra y proporcionan información acerca de la superficie de la muestra, lo que permite obtener imágenes de alta resolución.
- **Electrones retrodispersados.** Son aquellos que se desvían debido a la dispersión elástica, por los átomos de la muestra y se caracterizan por tener energía similar a la del haz original. Estos electrones provienen de una región que se encuentra a 0.5 μm por debajo de la superficie. Proporcionan información acerca de la superficie de la muestra, lo que permite obtener imágenes de las mismas pero con menor resolución que la que se obtiene con electrones secundarios.
- **Rayos X característicos.** Se producen debido a las transiciones de los electrones excitados de la muestras por el haz primario. Estas señales pueden ser detectadas por un espectrómetro de fluorescencia de rayos X como los espectrómetros de dispersión de energía acoplada (EDS). Los rayos X característicos dependen de la composición química de la muestra, lo que permite un análisis químico de las partículas analizadas

V RESULTADOS

5.1 Parámetros generales

En las Tablas 5.1 se presenta los resultados de las determinaciones de pH, conductividad eléctrica (CE) y concentraciones de sulfatos en los jales de la ZM1 y ZM2.

Par la ZM1, los valores de pH varían entre 3.0 y 7.6; mientras que para la ZM2 varían entre 2.4 y 7.2. Los valores de conductividad eléctrica (CE, $\mu\text{S}/\text{cm}$) varían entre 2050 y 2800 para la ZM1 y entre 2210 y 7310 para la ZM2. Las concentraciones de sulfatos (SO_4^{2-} , mg/L) varían entre 451 y 1511 para la ZM1 y entre 780 y 4003 para la ZM2.

Tabla 5.1 a Valores de pH, conductividad eléctrica y concentración de sulfatos (SO_4^{2-}) en jales de la ZM1 y ZM2

ZM1					ZM2				
Clave	pH	CE	SO_4^{2-}	Observaciones	Clave	pH	C.E.	SO_4^{2-}	Observaciones
		$\mu\text{S}/\text{cm}$	mg/L				$\mu\text{S}/\text{cm}$	mg/L	
R1	3.1	2590	1291	oxidados (café)	G1	2.4	5070	2322	oxidados (café)
R2	3.5	2570	1319	oxidados (café)	G2	2.9	7310	1490	oxidados (café)
R3	7.1	2100	721	inalterados (gris)	G3	2.6	5240	2040	oxidados (café)
R4	3.2	2450	1276	oxidados (café)	G4	2.8	4805	1527	oxidados (café)
R5	7.6	2100	531	inalterados (gris)	G5	3.5	3520	1433	oxidados (café)
R6	7.0	2050	451	inalterados (gris)	G6	3.2	4840	780	oxidados (café)
R7	7.4	2050	735	oxidados (café)	G7	2.6	3430	1777	oxidados (café)
R8	5.2	2780	1092	oxidados (café)	G8	2.4	3220	2140	oxidados (café)
R9	7.3	2110	993	inalterados (gris)	G9	6.8	2945	2298	oxidados (café)
R10	6.9	2070	960	inalterados (gris)	G10	2.6	2810	1675	oxidados (café)
R11	7.1	2070	1075	oxidados (café)	G11	7.0	2410	1409	oxidados (café)
R12	7.5	2120	907	inalterados (gris)	G12	7.2	2350	1315	oxidados (café)
R13	7.6	2150	783	inalterados (gris)	G13	4.2	2210	1277	oxidados (café)
R14	7.3	2130	1049	inalterados (gris)	G14	7.2	2270	2199	oxidados (café)
R15	7.6	2130	866	oxidados (café)	G15	4.1	2470	3121	oxidados (café)
R16	3.0	2800	1511	oxidados (café)	G16	2.4	2860	4003	oxidados (café)
R17	7.1	2160	712	inalterados (gris)	G17	3.7	2380	1502	oxidados (café)
R18	7.4	2140	747	inalterados (gris)	G18	6.2	2265	1612	oxidados (café)
R19	3.2	2250	1488	oxidados (café)	G19	2.7	2460	1900	oxidados (café)
R20	7.5	2100	534	inalterados (gris)					
Mínimo	3.0	2050	451		Mínimo	2.4	2210	780	
Máximo	7.6	2800	1511		Máximo	7.2	7310	4003	
Mediana	7.1	2130	933		Mediana	3.2	2860	1675	
Desv. Est.	1.8	246	311		Desv. Est.	1.8	1399	725	

En la ZM1, los valores más altos de CE (2250 – 2800 $\mu\text{S}/\text{cm}$) y de sulfatos (1092 – 1511 mg/L) se encontraron en los jales oxidados ácidos ($\text{pH} = 3.0 - 5.2$). Sin embargo, en los jales oxidados con valores de pH cercanos al neutro ($7.1 - 7.6$) se determinaron valores relativamente más bajos de CE (2050 - 2130 $\mu\text{S}/\text{cm}$) y de concentración de sulfatos (735 - 1075 mg/L), que son más similares a los valores de CE (2050 – 2160 $\mu\text{S}/\text{cm}$) y sulfatos (451 – 1049 mg/L) determinados en los jales inalterados que tienen valores de pH cercanos al neutro ($\text{pH} = 6.9 - 7.6$).

En la ZM2, los jales oxidados con valores de pH cercanos al neutro ($\text{pH} = 6.2 - 7.2$) se determinaron valores relativamente bajos de CE (2265 - 2945 $\mu\text{S}/\text{cm}$) y de concentración de sulfatos (1315 - 2298 mg/L). Sin embargo, en los jales oxidados ácidos ($\text{pH} = 2.4 - 4.2$) se determinaron valores de CE y concentraciones de sulfatos que varían desde relativamente bajos hasta extremadamente altos (CE = 2210 – 7310 $\mu\text{S}/\text{cm}$ y $\text{SO}_4^{2-} = 780 - 4003$ mg/L). Comparativamente con la ZM1, estos valores son más altos, esto significa que en los jales de la ZM2 existe una capacidad de generar un medio ácido mayor a los de la ZM1

Es importante resaltar que en la ZM2 los jales son más ácidos que los de la ZM1 y que además presentan valores de CE y de sulfatos más altos (Tabla 5.1, Fig. 5.1) que en la ZM1, lo que probablemente se relaciona con las diferencias mineralógicas y climáticas entre ambas zonas.

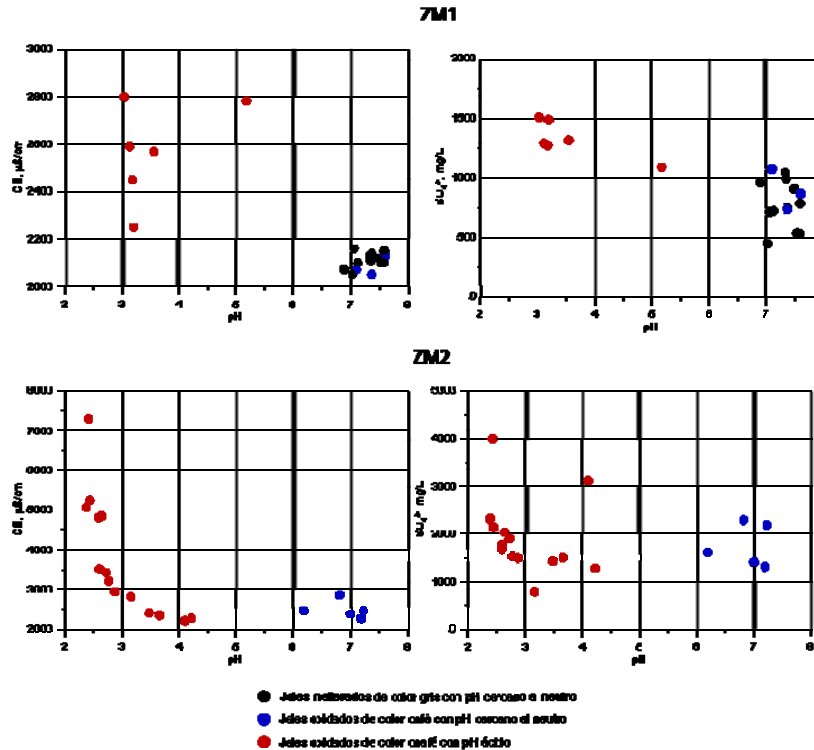


Fig. 5.1 Comportamiento de valores de conductividad eléctrica (CE) y concentración de sulfatos (SO_4^{2-}) en función del pH de los jales en la ZM1 y ZM2

5.2 Concentración total de EPT's asociados a minerales con potencial de generación de acidez

5.2.1 Comparación entre las concentraciones de ETP's asociados a minerales con potencial de generación de acidez en las dos zonas de estudio ZM1 y ZM2

En la Tabla 5.2 se presenta las concentraciones totales de los elementos químicos (As, Cd, Pb, Cu, Zn y Fe) asociados a los principales sulfuros metálicos con potencial para la generación de acidez que, de acuerdo a la literatura especializada, pueden estar presentes en los jales como la pirita (FeS_2), arsenopirita (FeAsS), galena (PbS), esfalerita (ZnS), esfalerita cádmica ($\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}$) y calcopirita (FeCuS_2).

En términos de valores de tendencia central (mediana), en la Fig. 5.2, se puede observar que los jales de la ZM1 contienen mayores concentraciones totales de As, Zn y Cd ($\text{As}_{(ZM1)} = 4686 \text{ mg/kg}$, $\text{Zn}_{(ZM1)} = 1498 \text{ mg/kg}$ y $\text{Cd}_{(ZM1)} = 32 \text{ mg/kg}$) con relación a los jales de la ZM2 ($\text{As}_{(ZM2)} = 610 \text{ mg/kg}$,

$Zn_{(ZM2)} = 731 \text{ mg/kg}$ y $Cd_{(ZM2)} = 7 \text{ mg/kg}$; mientras que las concentraciones de Pb y Cu son similares en ambas zonas de estudio: $Pb_{(ZM1)} = 1336 \text{ mg/kg}$ y $Pb_{(ZM2)} = 1432 \text{ mg/kg}$; $Cu_{(ZM1)} = 144 \text{ mg/kg}$ y $Cu_{(ZM2)} = 80 \text{ mg/kg}$. Sin embargo, los jales de la ZM2 se caracterizan por presentar mayores concentraciones de Fe ($Fe_{(ZM2)} = 8.9 \%$) con relación a los jales de la ZM1 ($Fe_{(ZM1)} = 5.3 \%$).

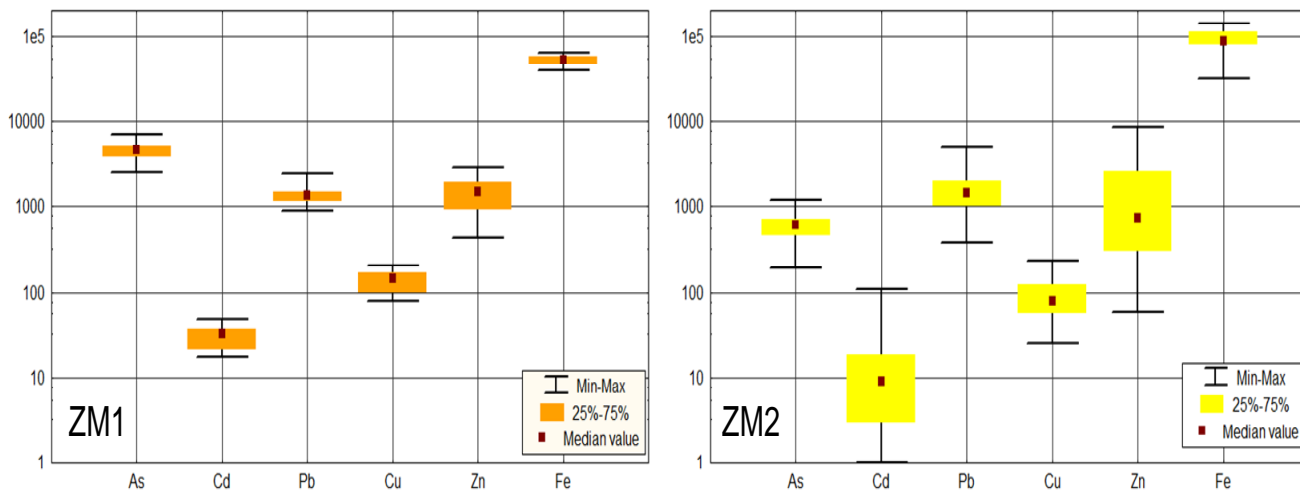


Fig. 5.2 Comportamiento de de las concentraciones totales de los elementos asociados a los asociados a los minerales con potencial de generación de drenaje ácido (sulfuros metálicos) en la ZM1 y ZM2

Tabla 5.2 Concentración total de elementos asociados a los sulfuros metálicos en la ZM1 y ZM2

Clave ZM1	pH	As	Cd	Pb	Cu	Zn	Fe
		mg/kg					
Jales inalterados de color gris con pH cercano al neutro							
R5	7.6	3278	32	1211	140	1561	4.65
R13	7.6	5797	39	1496	193	2142	5.44
R12	7.5	3925	34	1540	147	1887	4.89
R20	7.5	5934	32	1029	165	1502	3.93
R18	7.4	4683	43	1395	137	2075	4.72
R9	7.3	3943	47	1470	201	2931	5.13
R14	7.3	4022	28	1131	123	1129	6.12
R3	7.1	4618	32	1058	156	1377	4.44
R17	7.1	5136	35	1321	170	1887	4.01
R6	7	4689	46	1210	208	2901	4.32
R10	6.9	5068	33	1475	174	1589	5.37
Mínimo	6.9	3278	28	1029	123	1129	3.93
Máximo	7.6	5934	47	1540	208	2931	6.12
Mediana	7.3	4683	34	1321	165	1887	4.72
D. E.	0.2	817	6	185	28	582	0.66
Jales oxidados de color café con pH cercano al neutro							
R15	7.6	7055	42	1616	206	2262	6.41
R7	7.4	3819	27	1013	99	1303	5.06
R11	7.1	4962	30	885	152	1494	5.51
Mínimo	7.1	3819	27	885	99	1303	5.06
Máximo	7.6	7055	42	1616	206	2262	6.41
Mediana	7.4	4962	30	1013	152	1494	5.51
D. E.	0.3	1641	8	390	54	508	0.69
Jales oxidados de color café con pH ácido							
R8	5.2	2542	20	2462	101	1099	6.04
R2	3.5	3689	22	1348	98	726	5.66
R4	3.2	5276	20	1306	78	642	6.44
R19	3.2	4829	20	1188	132	528	5.11
R1	3.1	4808	18	1467	96	423	5.99
R16	3	3559	17	1885	97	499	5.5
Mínimo	3	2542	17	1188	78	423	5.11
Máximo	5.2	5276	22	2462	132	1099	6.44
Mediana	3.2	4248.5	20	1407.5	97.5	585	5.825
D. E.	0.8	1030	2	482	18	244	0.47

Clave ZM2	pH	As	Cd	Pb	Cu	Zn	Fe
		mg/kg					
Jales oxidados de color café con pH cercano al neutro							
G12	7.2	690	37	1010	233	8432	10.41
G14	7.2	1010	17	1289	133	2190	8.1
G11	7	1170	22	1232	147	2851	11.11
G9	6.8	260	24	717	126	3754	7.33
G18	6.2	460	15	626	93	2232	7.97
Mínimo	6.2	260	15	626	93	2190	7.33
Máximo	7.2	1170	37	1289	233	8432	11.11
Mediana	7	690	22	1010	133	2851	8.1
D. E.	0.4	376	9	298	52	2616	1.67
Jales oxidados de color café con pH ácido							
G13	4.2	610	4	1838	83	280	12.04
G15	4.1	390	1	1432	47	58	7.86
G17	3.7	700	ND	1354	42	435	5.92
G5	3.5	500	2	1208	56	239	8.87
G6	3.2	190	1	957	25	200	3.7
G2	2.9	530	3	3837	72	460	8.49
G4	2.8	770	4	1456	71	460	13.99
G19	2.7	210	1	2038	30	300	3.14
G3	2.6	680	9	2091	94	1868	12.04
G7	2.6	800	5	1457	57	555	11.68
G10	2.6	650	9	378	87	1180	11.45
G1	2.4	700	11	2229	80	2585	9.95
G8	2.4	560	5	1501	77	731	10.18
G16	2.4	470	18	4932	122	2949	8.04
Mínimo	2.4	190	1	378	25	58	3.14
Máximo	4.2	800	18	4932	122	2949	13.99
Mediana	2.8	585	4	1479	72	460	9.4
D. E.	0.6	189	5	1172	26	927	3.2

5.2.2 Comportamiento de las concentraciones totales, en la ZM1, de EPT's asociados a sulfuros metálicos en jales oxidados e inalterados, en función del pH

En las Fig. 5.3 y en la Tabla 5.2 se puede apreciar que, en la ZM1, las concentraciones totales de Cd, Cu, Zn, son menores en los jales oxidados ácidos (pH= 3.0 – 5.2), que las determinadas en los jales oxidados neutros (pH = 7.1 – 7.4) y jales inalterados neutros (pH = 6.9 – 7.6); lo que podría indicar que durante la oxidación, y en el medio ácido, hubo liberación y migración de Cd, Cu y Zn; lo que explica el relativo empobrecimientos de estos EPT en los jales oxidados ácidos con respecto a los jales oxidados neutros.

En general, las concentraciones totales de As son similares en los jales oxidados ácidos (pH= 3.0 – 3.5), que en los jales oxidados neutros (pH = 7.1 – 7.4) y en los jales inalterados neutros (pH = 6.9 – 7.6). Las concentraciones totales de Fe y Pb en los jales oxidados ácidos (pH= 3.0 – 5.2) son del mismo orden que las determinadas en los jales oxidados neutros (pH = 7.1 – 7.4) y jales inalterados neutros (pH = 6.9 – 7.6). Este comportamiento aporta evidencias de que el As original de los minerales primarios es retenido en la fase sólida por procesos de sorción o precipitación y no se pierde en el lixiviado

5.2.3 Comportamiento de las concentraciones, en la ZM2, de EPT's asociados a sulfuros metálicos en jales oxidados e inalterados, en función del pH

En las Fig. 5.4 y en la Tabla 5.2 se puede apreciar que, en la ZM2, las concentraciones totales de Cd, Cu, Zn, son menores en los jales oxidados ácidos (pH= 2.4 – 4.2), que las determinadas en los jales oxidados neutros (pH = 6.2 – 7.2), lo que podría indicar que durante la oxidación, y en el medio ácido, hubo liberación y migración de Cd, Cu y Zn; lo que explica el relativo empobrecimientos de estos EPT en los jales oxidados ácidos con respecto a los jales oxidados neutros. Sin embargo, las concentraciones totales de Fe y As en los jales oxidados ácidos (pH= 2.4 – 4.2), son del mismo orden que las determinadas en los jales oxidados neutros (pH = 6.2 – 7.2). Aunque, en algunas muestras de jales oxidados ácidos, las concentraciones de As y Fe son menores que las determinadas en los jales oxidados neutros. Este comportamiento parece indicar que en algunas partes de la presa de jales de la ZM2 están ocurriendo fenómenos geoquímicos que permiten la retención del As y Fe en los jales oxidados ácidos y neutros; pero que en otras partes de la misma presa, en los jales oxidados y ácidos hubo liberación y migración Fe y As.

relacionando las concentraciones con el pH concentración de Fe o contenido de partículas muy finas que pueden ser arrastradas en la solución.

En el caso del Pb, las concentraciones totales de este elemento químico en los jales oxidados ácidos (pH= 2.4 – 4.2), son del mismo orden y hasta un poco mayor que las determinadas en los jales oxidados neutros (pH = 6.2 – 7.2). Este comportamiento aporta evidencias de que en la presa de jales de la ZM2 el plomo precipita como sulfato de plomo (anglesita)

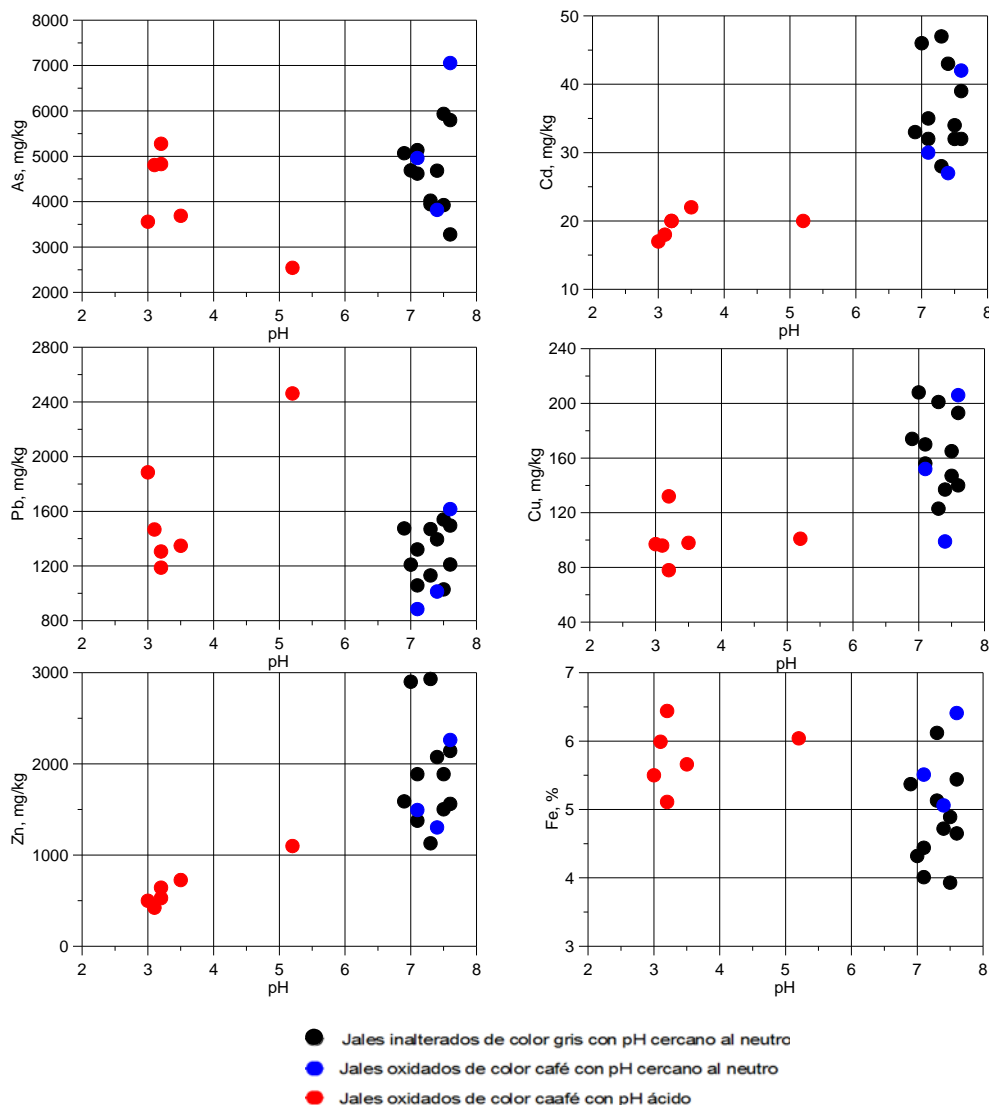


Figura 5.3 Comportamiento de las concentraciones totales, en la ZM1, de elementos asociados a sulfuros metálicos en jales oxidados e inalterados, en función del pH

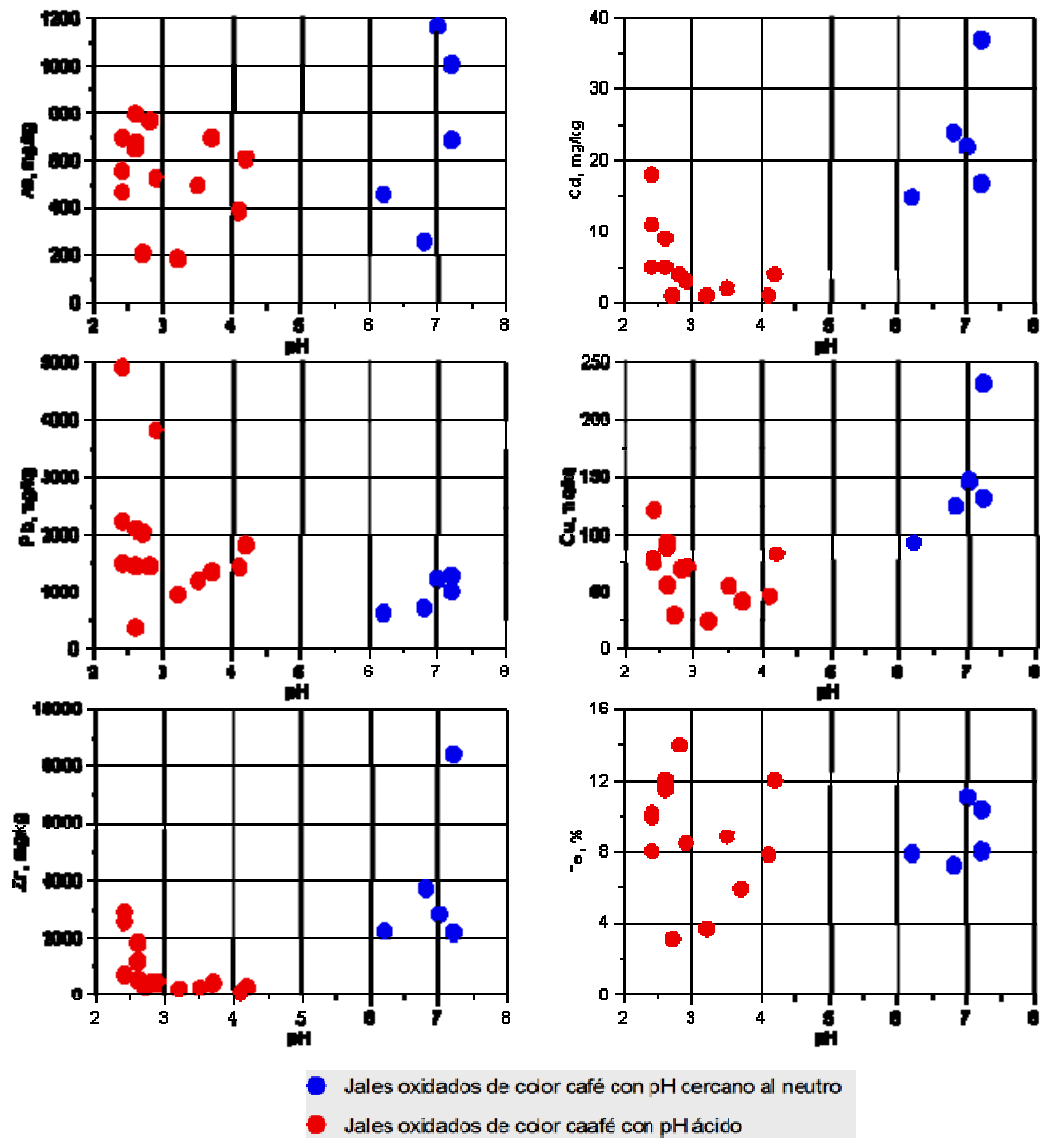


Figura 5.4 Comportamiento de las concentraciones totales, en la ZM2, de elementos asociados a sulfuros metálicos en jales oxidados e inalterados, en función del pH

5.3 Concentración total de elementos asociados a minerales con potencial para la neutralización y retención de contaminantes

5.3.1 Comparación entre las concentraciones de elementos asociados a minerales con potencial para la neutralización y retención de contaminantes, en las dos zonas de estudio ZM1 y ZM2

En la Tabla 5.3 se presenta las concentraciones totales determinadas en la ZM1 y la ZM2, de los siguientes elementos: silicio (como SiO_2), titanio (como TiO_2), aluminio (como Al_2O_3), manganeso (como MnO), magnesio (como MgO), calcio (como CaO), sodio (como Na_2O) y potasio (como K_2O); que están asociados a los principales minerales (carbonatos y aluminosilicatos) que, de acuerdo a la literatura especializada, tienen un alto potencial para la neutralización de la acidez y retención de los contaminantes.

En términos de valores de tendencia central (mediana), en la Fig. 5.5, se puede observar que los jales de la ZM1 contienen mayores concentraciones totales de Al ($\text{Al}_2\text{O}_3 = 12.18\%$), Mn ($\text{MnO} = 0.17\%$), Mg ($\text{MgO} = 1.51$) y K ($\text{K}_2\text{O} = 6.36\%$) con relación a los jales de la ZM2 [$\text{Al} (\text{Al}_2\text{O}_3 = 3.2\%)$, Mn ($\text{MnO} = 0.04\%$), Mg ($\text{MgO} = 0.95$) y K ($\text{K}_2\text{O} = 1.06\%$); mientras que las concentraciones de Si, son ligeramente superiores en la ZM2 ($\text{SiO}_2 = 77.9$) con respecto a la ZM1 ($\text{SiO}_2 = 61.54$). Sin embargo, las concentraciones de Ti, Ca y Na son similares en ambas zonas de estudio ($\text{TiO}_2_{\text{ZM1}} = 0.65\%$ y $\text{TiO}_2_{\text{ZM2}} = 0.6\%$; $\text{CaO}_{\text{ZM1}} = 3.99\%$ y $\text{CaO}_{\text{ZM2}} = 3.6\%$; $\text{NaO}_{\text{ZM1}} = 0.18\%$ y $\text{NaO}_{\text{ZM2}} = 0.18\%$

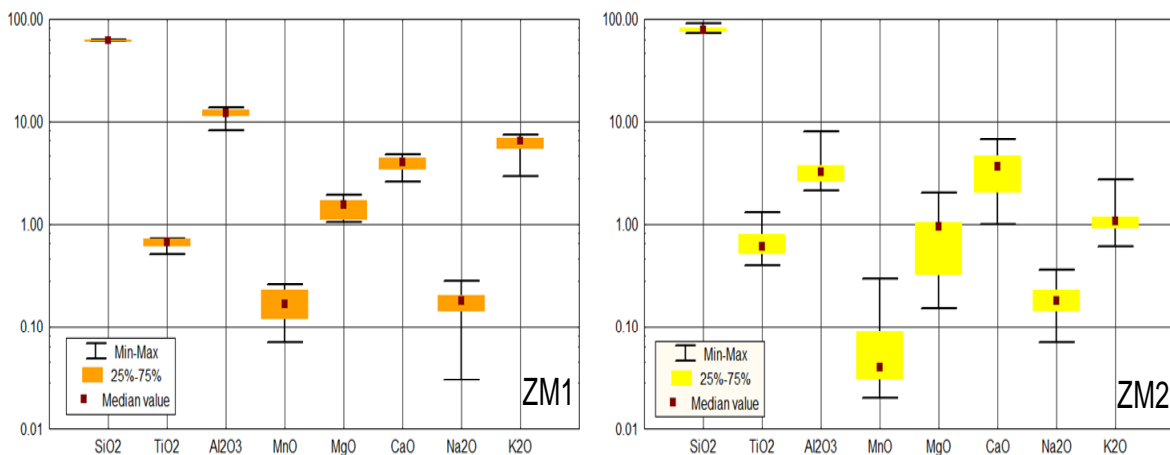


Fig. 5.5 Comportamiento de las concentraciones totales de los elementos asociados a los minerales con potencial de neutralización y retención de contaminantes en la ZM1 y ZM2

Tabla 5.3 Concentración total de elementos asociados a los minerales con potencial para la neutralización del drenaje ácido y retención de contaminantes, en la ZM1 y ZM2

Clave	pH	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O
		%							
Jales inalterados de color gris con pH cercano al neutro									
R5	7.6	60.9	0.7	13.1	0.23	1.27	4.6	0.16	6.4
R20	7.5	62.7	0.7	13.1	0.26	1.84	4.4	0.12	7.4
R18	7.4	61.1	0.7	13.5	0.23	1.89	3.5	0.2	6.9
R9	7.3	63.6	0.6	12.2	0.16	1.08	3.4	0.21	6.4
R6	7	63.9	0.6	12.2	0.17	1.09	3.9	0.28	6.1
Min.	7	60.9	0.6	12.2	0.16	1.08	3.4	0.12	6.1
Máx.	7.6	63.9	0.7	13.5	0.26	1.89	4.6	0.28	7.4
Mediana	7.4	62.7	0.7	13.1	0.23	1.27	3.9	0.2	6.4
D. E.	0.2	1.4	0.1	0.6	0.04	0.4	0.5	0.06	0.5
Jales oxidados de color café con pH cercano al neutro									
R7	7.4	62	0.6	11.3	0.23	1.61	4.7	0.18	5.2
Jales oxidados de color café con pH ácido									
R8	5.2	62.6	0.5	8.3	0.07	1.04	4.3	0.03	2.9
R2	3.5	60.3	0.7	11.8	0.14	1.66	3.2	0.14	6.4
R4	3.2	60.9	0.6	10.6	0.11	1.41	4	0.2	5.3
R19	3.2	60.7	0.7	12.6	0.12	1.68	2.6	0.18	7.1
Min.	3.2	60.3	0.5	8.3	0.07	1.04	2.6	0.03	2.9
Máx.	5.2	62.6	0.7	12.6	0.14	1.68	4.3	0.2	7.1
Mediana	3.4	60.8	0.7	11.2	0.12	1.54	3.6	0.16	5.9
D. E.	1	1	0.1	1.9	0.03	0.3	0.8	0.08	1.8

Clave	pH	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O
		%							
Jales oxidados de color café con pH cercano al neutro									
G12	7.2	74.1	0.5	3.3	0.3	0.3	5.4	0.1	0.92
G14	7.2	74.3	0.5	3.4	0.24	1.34	6.2	0.07	1.17
G11	7	73.7	0.4	3.5	0.3	0.32	6.6	0.1	0.92
G9	6.8	75.6	0.9	8.1	0.1	0.22	3.8	0.32	2.71
G18	6.2	79	0.8	6.1	0.05	1.03	2.2	0.36	1.87
Min.	6.2	73.7	0.4	3.3	0.05	0.22	2.2	0.07	0.9
Máx.	7.2	79	0.9	8.1	0.3	1.34	6.6	0.36	2.7
Mediana	7	74.3	0.5	3.5	0.24	0.32	5.4	0.1	1.2
D. E.	0.4	2.2	0.2	2.1	0.12	0.51	1.8	0.14	0.8
Jales oxidados de color café con pH ácido									
G13	4.2	75.1	0.6	3.2	0.03	0.51	4.2	0.24	1.09
G15	4.1	83.2	0.5	4	0.02	0.96	1.9	0.21	1.36
G17	3.7	82.8	0.5	3.7	0.02	1.54	1.4	0.2	1.45
G5	3.5	82.7	0.9	3.2	0.03	0.98	2	0.23	1.11
G6	3.2	88.5	0.4	3	0.02	0.98	1	0.14	1.12
G2	2.9	77.9	0.7	2.4	0.03	0.2	4.6	0.11	0.86
G4	2.8	74.4	1	2.4	0.03	0.38	4.3	0.15	0.74
G19	2.7	89.9	0.4	3	0.02	0.76	2.2	0.24	1.06
G3	2.6	75.1	0.6	3.4	0.04	0.15	2.2	0.15	1
G7	2.6	78	0.6	2.6	0.04	0.98	3.6	0.18	0.89
G10	2.6	76.9	0.4	2.1	0.09	1.16	5.8	0.16	0.59
G1	2.4	76.9	0.7	2.6	0.04	0.95	4.3	0.14	0.83
G8	2.4	79	1.3	2.7	0.04	0.45	3.5	0.21	0.99
G16	2.4	80.4	0.5	4.2	0.03	2.01	1.6	0.19	1.12
Min.	2.4	74.4	0.4	2.1	0.02	0.15	1	0.11	0.6
Máx.	4.2	89.9	1.3	4.2	0.09	2.01	5.8	0.24	1.5
Mediana	2.8	78.5	0.6	3	0.03	0.96	2.9	0.19	1
D. E.	0.6	4.8	0.3	0.6	0.02	0.51	1.5	0.04	0.2

5.3.2 Comportamiento de las concentraciones totales en la ZM1 de elementos asociados a minerales con potencial para la neutralización y retención de contaminantes, en jales oxidados e inalterados, en función del pH.

En las Fig. 5.6 y en la Tabla 5.3 se puede apreciar, que en general, en la ZM1 las concentraciones totales de algunos elementos asociados a los carbonatos y aluminosilicatos como el Al, Mn, Mg, Na y K son menores en los jales oxidados con pH = 5.2; pero las concentraciones totales de estos elementos en los jales oxidados ácidos (pH= 3.2 – 3.5) son similares en los jales oxidados neutros (pH = 7.4) y en los jales inalterados neutros (pH = 7.0 – 7.6).

Sin embargo, las concentraciones totales de Si, Ti, Mg, en los jales oxidados ácidos son del mismo orden que las determinadas en los jales oxidados neutros y jales inalterados grises que tiene valores de pH cercano al neutro.

Las concentraciones de Ca son menores en los jales oxidados ácidos (pH = 3.2 – 3.5); pero son similares en los jales oxidados con pH =5.2 y jales oxidados neutros y jales inalterados neutros (pH = 7.0 – 7.6). Probablemente formando minerales secundarios como yeso.

5.3.3 Comportamiento de las concentraciones totales, en la ZM2, de elementos asociados a minerales con potencial para la neutralización y retención de contaminantes, en jales oxidados e inalterados, en función del pH.

En las Fig. 5.7 y en la Tabla 5.3 se puede apreciar que, en la ZM2, las concentraciones totales de Si, Ti, Mg, Na y K en los jales oxidados ácidos (pH= 2.4 – 4.2) son del mismo orden que las determinadas en los jales oxidados neutros (pH = 6.2 – 7.2). Sin embargo, las concentraciones totales de manganeso son menores en los en los jales oxidados ácidos (pH= 2.4 – 4.2) que las determinadas en los jales oxidados neutros (pH = 6.2 – 7.2).

Es importante señalar que las concentraciones totales de Ca son menores en algunas muestras de los jales oxidados ácidos (pH = 3.2 – 3.5) que las determinadas en los jales oxidados neutros. Sin embargo, en varias muestras de jales ácidos, las concentraciones de Ca son similares a las determinadas en los jales oxidados neutros.

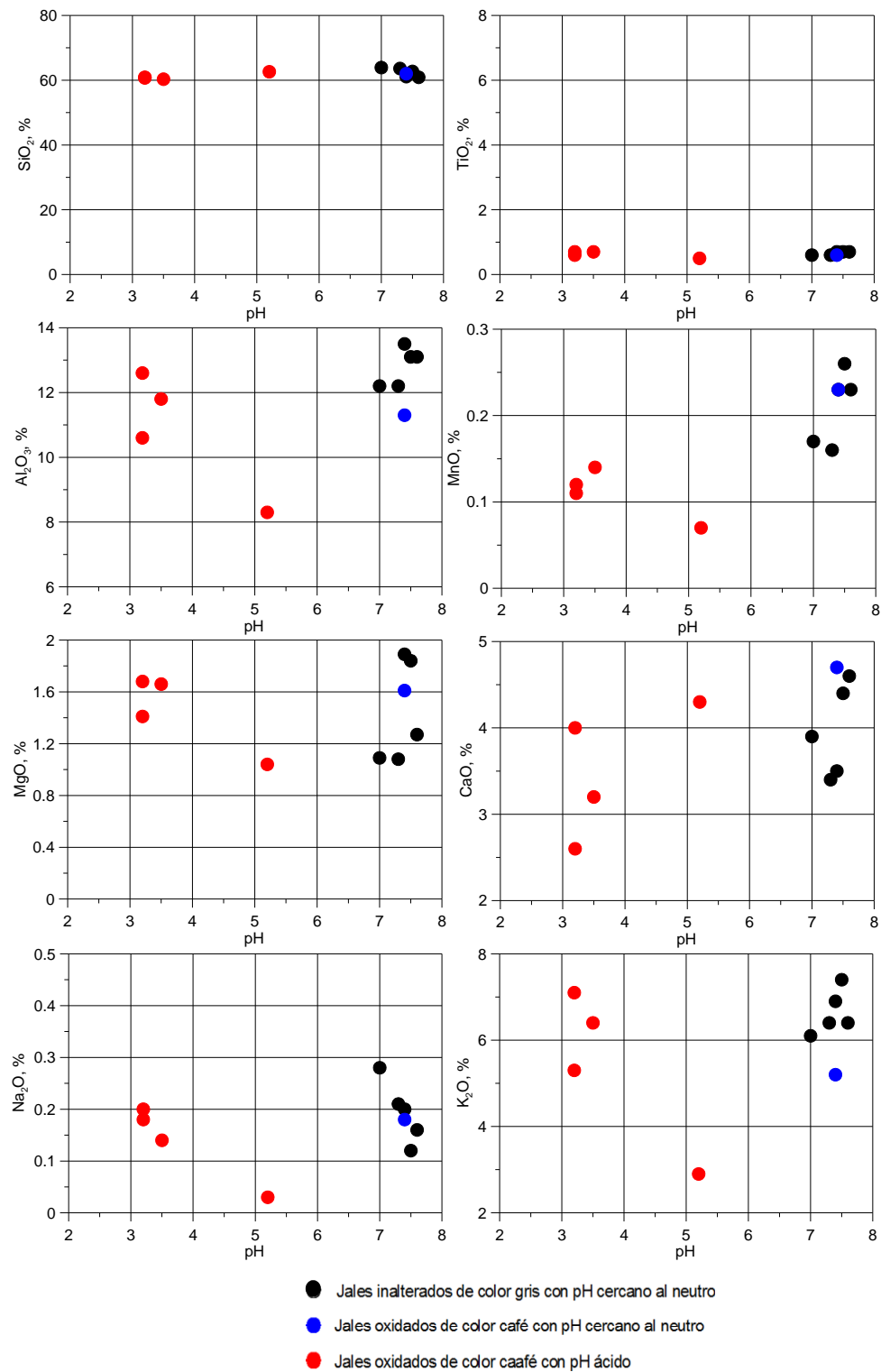


Figura 5.6 Comportamiento de las concentraciones totales, en la ZM1, de los elementos asociados a los minerales con potencial para la neutralización del drenaje ácido y retención de contaminantes, en jales oxidados e inalterados, en función del pH

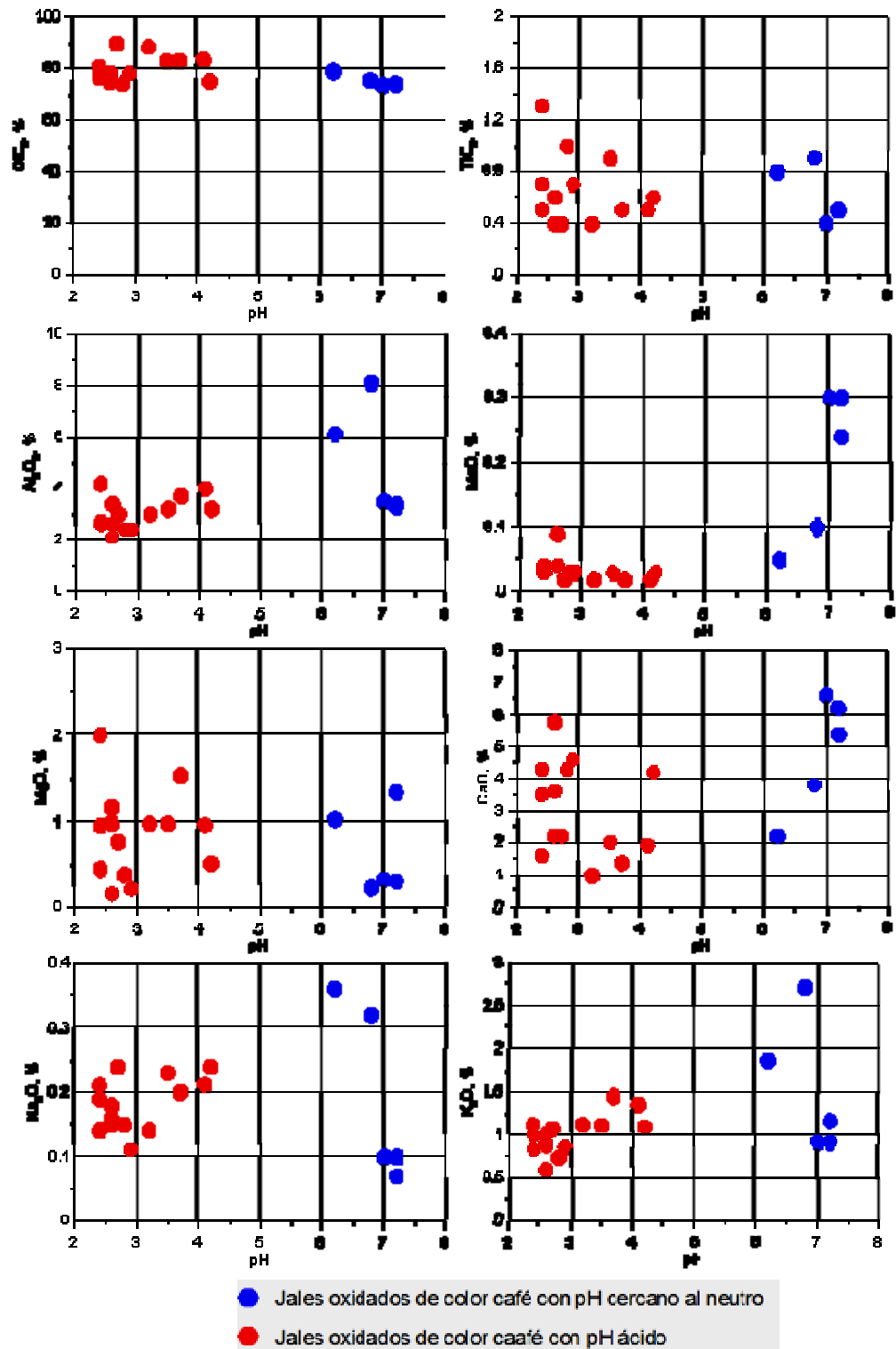


Figura 5.7 Comportamiento de las concentraciones totales, en la ZM2, de los elementos asociados a los minerales con potencial para la neutralización del drenaje ácido y retención de contaminantes, en jales oxidados e inalterados, en función del pH

5.4 Concentración geodisponible de los elementos tóxicos asociados a los sulfuros metálicos

Las concentraciones geodisponibles de los elementos tóxicos asociados a los sulfuros metálicos se presentan en la Tabla 5.4.

En general, se observa que en los jales inalterados y neutros de la ZM1, las concentraciones geodisponibles de los elementos estudiados fueron muy bajas o no fueron detectadas por la técnica de análisis y que las mayores concentraciones geodisponibles se determinaron en los jales oxidados ácidos de las dos zonas de estudio (Fig. 5.8). Sin embargo, en algunas muestras de jales oxidados neutros se determinaron concentraciones geodisponibles de As, Cd, Pb y Zn.

En los jales oxidados neutros de la ZM2 las concentraciones geodisponibles de As (0.092 – 0.459 mg/L), Cd (< LD – 0.532 mg/L), Pb (0.019 – 0.536 mg/L) y Zn (0.013 – 19.295 mg/L) fueron mayores que las determinadas en los jales oxidados neutros de la ZM1, en los que solamente se detectó en una muestra As (0.024 mg/L) y Zn (0.015 mg/L).

Los jales oxidados ácidos de la ZM2 contienen las mayores concentraciones geodisponibles de As (0.04 – 4.2 mg/L), Cd (0.013 – 0.898 mg/L), Pb (0.04 – 0.49 mg/L), Cu (0.009 – 4.56 mg/L), Zn (2.45 – 185 mg/L) y Fe (0.79 – 130.2 mg/L). Comparativamente, las concentraciones geodisponibles fueron relativamente bajas en los jales oxidados ácidos de la ZM1: As (0.001 – 0.311 mg/L), Cd (<LD - 0.101mg/L), Pb (< LD - 0.171 mg/L), Cu (< LD), Zn (0.346 – 10.97 mg/L) y Fe (0.34 – 4.85 mg/L).

Considerando los criterios de la Norma Oficial Mexicana, NOM-141, en materia de jales (SEMARNAT, 2004), se puede concluir que los jales de la ZM1 y de la ZM2 no son peligrosos, ya que las concentraciones geodisponibles de EPT, regulados en la legislación mexicana, en los lixiviados son inferiores a los límites máximos permisibles (LMP) señalados en la dicha Norma⁵.

⁵ LMP_{arsénico} = 5.0 mgL-1, LMP_{cadmio} = 1.0 mgL-1, LMP_{plomo} = 5.0 mgL-1. El cobre, zinc y hierro no están regulados en la Normatividad ambiental mexicana.

Tabla 5.4 Concentración geodisponible de elementos asociados a los sulfuros metálicos, en la ZM1 y ZM2

Clave	pH	As	Cd	Pb	Cu	Zn	Fe
		mg/L					
Jales inalterados de color gris con pH cercano al neutro							
R10	6.9	<LD	0.036	0.095	<LD	<LD	<LD
R6	7	0.008	<LD	<LD	<LD	0.084	<LD
R3	7.1	0.117	<LD	<LD	<LD	<LD	1.685
R9	7.3	0.001	<LD	<LD	<LD	0.136	<LD
R18	7.4	0.094	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
R12	7.5	0.004	<LD	<LD	<LD	0.063	<LD
R20	7.5	0.003	<LD	<LD	<LD	0.006	<LD
R5	7.6	0.126	<LD	0.053	<LD	<LD	<LD
R13	7.6	0.118	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Mínimo	6.9	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Máximo	7.6	0.126	0.036	0.095	0	0.136	1.685
Jales oxidados de color café con pH cercano al neutro							
R11	7.1	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
R7	7.4	0.002	<LD	<LD	<LD	0.02	<LD
Mínimo	7.1	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Máximo	7.4	0.002	<LD	<LD	<LD	0.015	<LD
Jales oxidados de color café con pH ácido							
R1	3.1	0.311	0.101	0.171	<LD	3.622	4.847
R4	3.2	0.031	<LD	<LD	<LD	0.346	3.486
R19	3.2	0.046	<LD	<LD	<LD	0.41	2.516
R2	3.5	0.006	<LD	<LD	<LD	10.978	0.381
R8	5.2	0.001	<LD	<LD	<LD	0.94	<LD
Mínimo	3.1	0.001	<LD	<LD	<LD	0.346	<LD
Máximo	5.2	0.311	0.101	0.171	0	10.978	4.847

Clave	pH	As	Cd	Pb	Cu	Zn	Fe
		mg/L					
Jales oxidados de color café con pH cercano al neutro							
G14	7.2	0.443	0.307	0.397	<LD	1	<LD
G12	7.2	0.092	<LD	0.019	<LD	2.299	<LD
G11	7	0.181	<LD	0.072	<LD	ND	<LD
G9	6.8	0.19	<LD	0.025	<LD	0.013	<LD
G18	6.2	0.459	0.533	0.536	<LD	19.295	<LD
Mínimo	6.2	0.092	<LD	0.019	<LD	0.013	<LD
Máximo	7.2	0.459	0.533	0.536	<LD	19.295	<LD
Jales oxidados de color café con pH ácido							
G13	4.2	0.406	0.191	0.437	<LD	7.255	0.792
G15	4.1	0.372	0.05	0.49	<LD	2.746	<LD
G17	3.7	0.49	NA	0.435	<LD	2.447	<LD
G5	3.5	0.134	<LD	0.038	0.009	4.993	3.833
G6	3.2	0.14	<LD	0.113	0.009	6.817	20.57
G2	2.9	0.107	0.013	0.208	<LD	9.539	5.5
G4	2.8	0.156	0.062	0.092	0.016	13.03	12.2
G19	2.7	0.313	0.05	0.33	<LD	12.73	<LD
G3	2.6	0.228	0.377	0.064	0.909	51.09	115.45
G7	2.6	0.199	0.178	0.049	0.203	24.25	11.09
G10	2.6	0.131	0.35	0.23	0.372	46.32	52.03
G8	2.4	0.039	0.206	0.084	0.911	31.32	123.15
G16	2.4	3.169	0.898	0.089	4.651	185.5	<LD
G1	2.4	0.265	0.491	0.115	1.03	66.62	130.2
Mínimo	2.4	0.039	<LD	0.038	<LD	2.447	<LD
Máximo	4.2	3.169	0.898	0.49	4.651	185.5	130.2

Límites de detección (LD), mg/L					
As	Cd	Pb	Cu	Fe	Zn
0.004	0.06	0.3	0.04	0.1	0.05
Límite permisible (mg/L) de la NOM-141-SEMARNAT-2003					
5.0	1.0	5.0	ND*	ND*	ND*

*ND= no son regulados en la NOM-141

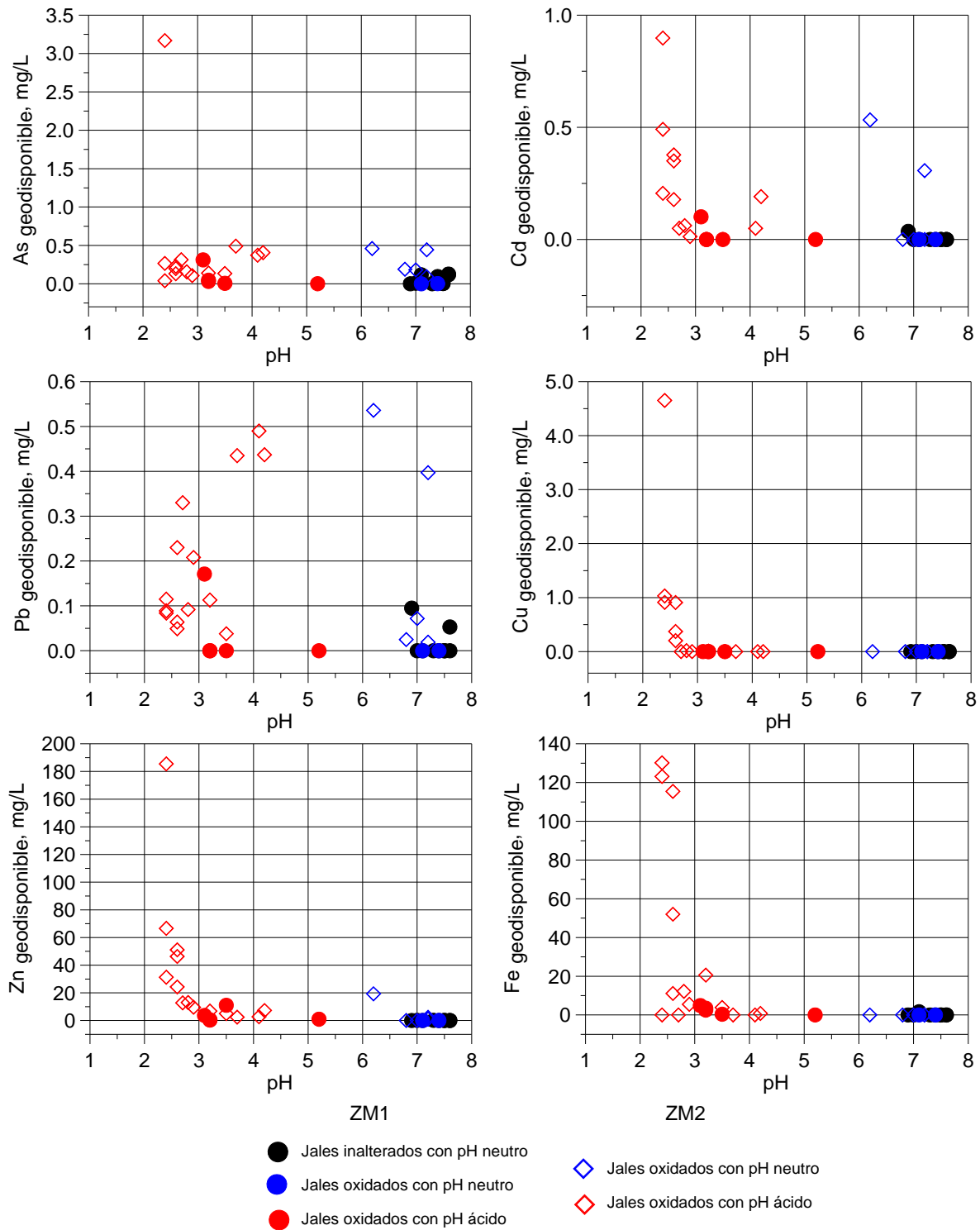


Figura 5.8 Comportamiento de las concentraciones geodisponibles, en la ZM1 y ZM2, de los elementos asociados a los sulfuros metálicos en jales oxidados e inalterados, en función del pH

5.5 Balance ácido–base para pronosticar la capacidad potencial para la generación de drenaje ácido de los jales inalterados y oxidados que actualmente tiene valores de pH cercanos al neutro

Los resultados de las pruebas de balance ácido–base realizadas con los jales inalterados y oxidados, que actualmente tiene valores de pH cercanos al neutro, se presentan en el Cuadro 5.4.

Estos resultados indican que en las dos zonas de estudio el potencial de acidez “PA” es mayor que el potencial de neutralización “PN” (Tabla 5.4 y Fig. 5.9); lo que explica que la relación PN/PA varíe de 0.4 a 1.4 con una mediana de 0.9 para el caso de los jales de la ZM1 y para los jales de la ZM2 la relación PN/PA varíe entre 0.1 y 1.2 con una mediana de 0.8. En ambos casos se puede concluir que, en general, los jales son peligrosos por su potencial capacidad para la generación de drenaje ácido de acuerdo al criterio de la Norma Oficial Mexicana (SEMARNAT, 2004), que establece que cuando la relación PN/PA es menor a 1.2, los jales se deben clasificar como peligrosos por su capacidad para la generación de drenaje ácido.

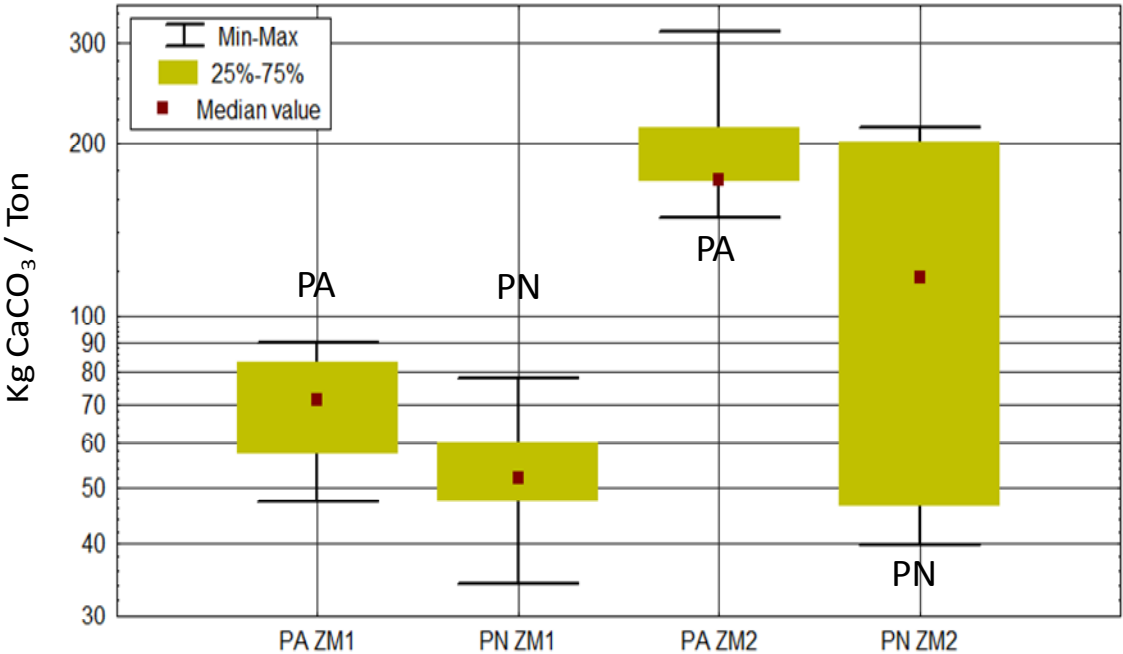


Fig. 5.9 Potencial de Acidez (PA) y Potencial de Neutralización (PN) en los jales neutros de ZM1 y ZM2

Tabla 5.5 Resultados de la prueba de Balance Ácido-Base en muestras de jales con valores de pH cercano al neutro, en la ZM1 y ZM2

ZM1						
Clave	S _{total}	S (SO ₄ ²⁻)	S (S ²⁻)	PA	PN	PN/PA
	%	%	%	[kg CaCO3/Ton]	[kg CaCO3/Ton]	
R3	2.32	0.48	1.84	57.54	48.68	0.8
R5	2.18	0.35	1.83	57.16	78.21	1.4
R6	2.61	0.3	2.31	72.15	64.65	0.9
R9	3.53	0.66	2.87	89.6	47.17	0.5
R10	3.31	0.64	2.67	83.35	41.75	0.5
R11*	3.5	0.85	2.65	82.94	34.05	0.4
R12	2.85	0.6	2.25	70.32	60.07	0.9
R13	3.32	0.52	2.8	87.53	58.88	0.7
R18	2.4	0.5	1.9	59.47	52.13	0.9
R20	1.87	0.36	1.51	47.19	52.35	1.1
Mínimo	1.87	0.3	1.51	47.19	34.05	0.4
Máximo	3.53	0.85	2.87	89.6	78.21	1.4
Mediana	2.73	0.51	2.28	71.24	52.24	0.9
Desv. Est.	0.60	0.17	0.48	14.86	12.42	0.3
ZM2						
Clave	S _{total}	S (SO ₄ ²⁻)	S (S ²⁻)	PA	PN	PN/PA
	%	%	%	[kg CaCO3/Ton]	[kg CaCO3/Ton]	
G9*	5.25	0.5	4.75	148.5	116.6	0.8
G11*	11.54	1.49	10.05	313.9	39.7	0.1
G12*	6.44	0.9	5.54	173	46.4	0.3
G14*	6.88	0.05	6.83	213.3	201.5	0.9
G18*	5.72	0.21	5.51	172.2	214.3	1.2
Mínimo	5.25	0.05	4.75	148.50	39.70	0.1
Máximo	11.54	1.49	10.05	313.90	214.30	1.2
Mediana	6.44	0.50	5.54	173.00	116.60	0.8
Desv. Est.	2.53	0.58	2.10	65.61	82.68	0.5
De acuerdo a la NOM-141-SEMARNAT-2004 los jales son peligrosos por su capacidad para generar drenaje ácido cuando PN/PA < 1.2						

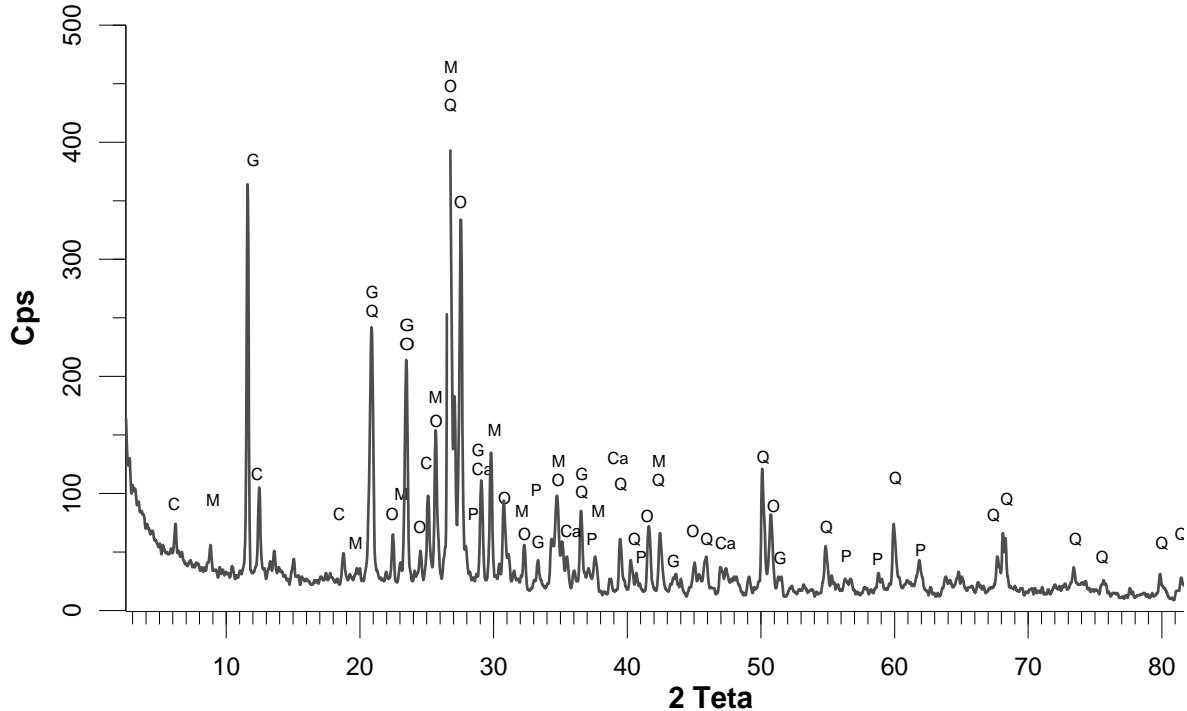
Nota: Las muestras con (*) corresponde a jales oxidados de color café con valores de pH prácticamente neutros

5.6 Caracterización mineralógica de jales de la ZM1

5.6.1 Jales inalterados de color gris

Los resultados del análisis mineralógico general por difracción de rayos X (DRX) indican que los jales inalterados de color gris de la ZM1 se caracterizan por el predominio en su composición mineralógica de minerales primarios como cuarzo (SiO_2), muscovita ($\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$), ortoclasa (KAlSi_3O_8), calcita (CaCO_3) y pirita (FeS_2). También se identificaron los picos característicos de clorita ($(\text{Mg,Fe})_5\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_8$), que es un mineral de la alteración propilítica, propia del yacimiento del cual proviene los jales de la ZM1.

Adicionalmente, se identificaron los picos característicos del yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (Fig. 5.10), que es un producto típico (mineral secundario) de la oxidación de los jales.



C: clorita ($(\text{Mg,Fe})_5\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_8$); M: muscovita ($\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$); G: yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$); O: ortoclasa (KAlSi_3O_8); Ca: calcita (CaCO_3); Q: cuarzo (SiO_2); P: pirita (FeS_2)

Figura 5.10 Difractograma típico de jales inalterados de color gris de la ZM1

En los jales inalterados de la ZM1, se identificaron por microscopía óptica calcita y plagioclasas. También se confirmó la presencia de pirita y adicionalmente, se identificaron otros sulfuros metálicos como la esfalerita (ZnS) y arsenopirita (FeAsS) (Fig. 5.11).

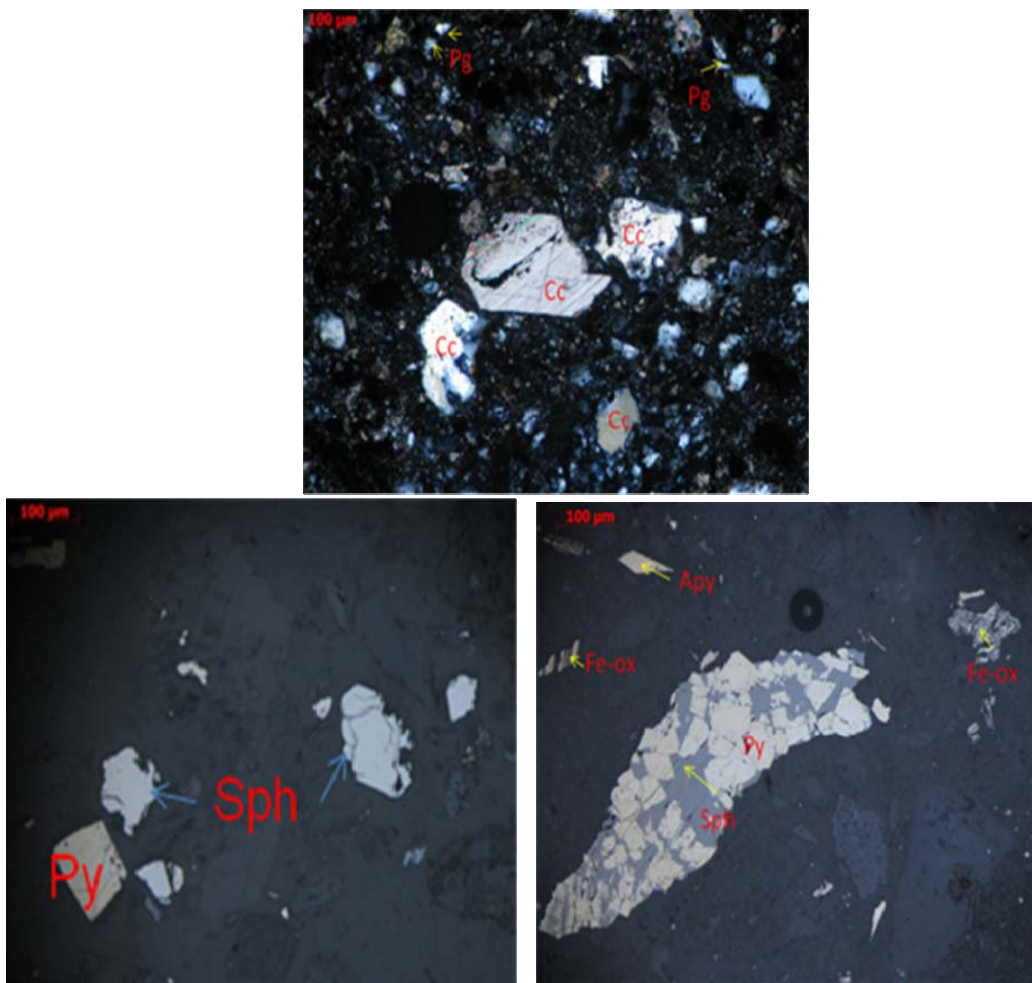


Figura 5.11. Fotomicrografías de jales inalterados de color gris de la ZM1 que muestran partículas de Calcita (Cc), Plagioclasas (Pg), Pirita (Py), Esfalerita (Sph), Arsenopirita (Apy) y oxihidróxidos de Fe (Fe-Ox)

Por Microscopía Electrónica de Barrido acoplada con Espectrometría de Rayos X por Energía Dispersa (MEB-EDS), en los jales grises inalterados de la ZM1 se identificaron minerales que pueden corresponder a sulfuros metálicos como pirita (FeS_2), arsenopirita (FeAsS), esfalerita (ZnS), galena (PbS) y calcopirita (FeCuS) (Fig. 5.12 y 5.13). Los análisis por MEB-EDS también permiten observar la alteración de los minerales que pueden corresponder a la esfalerita (Fig. 5.14) probable fuente de cadmio y zinc.

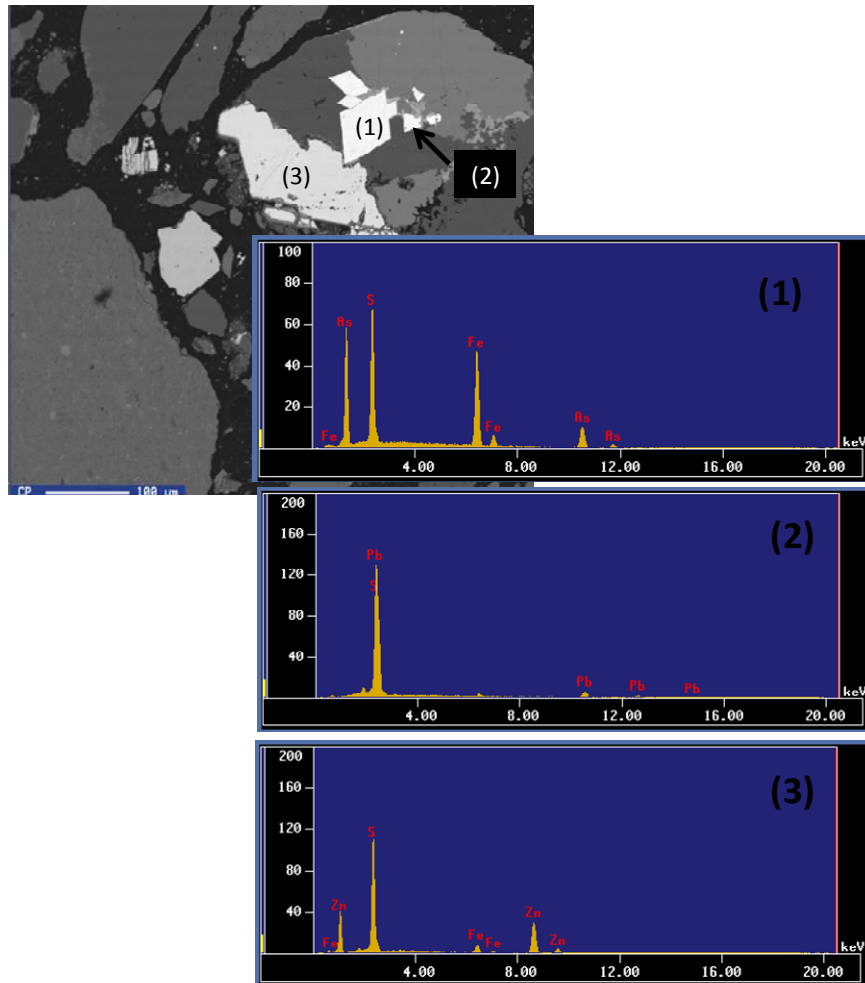


Figura 5.12. Imagen de MEB-EDS de jales grises inalterados de la ZM1 donde se pueden observar partículas de: (1) Fe-As-S que probablemente corresponda a la arsenopirita. (2) Pb-S, que puede corresponder a la galena. (3) Zn-S, que puede corresponder a la esfalerita

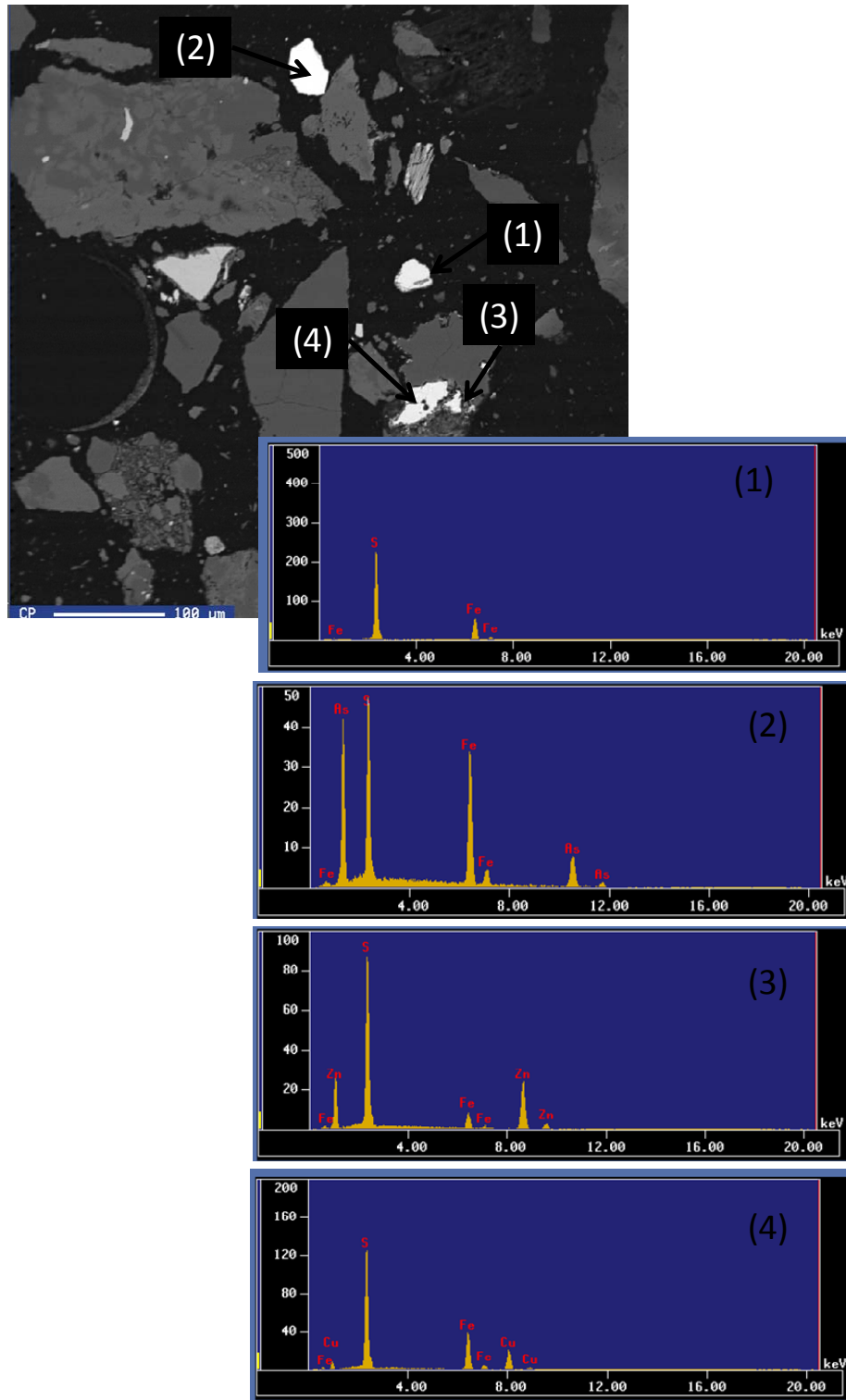


Figura 5.13. Imagen de MEB-EDS de jales grises inalterados de la ZM1 donde se pueden observar partículas de: (1) Fe-S que puede corresponder a la pirita. (2) Fe-As-S, que puede corresponder a la arsenopirita. (3) Zn-S, que puede corresponder a la esfalerita. (4) Fe-Cu-S, que puede corresponder la calcopirita

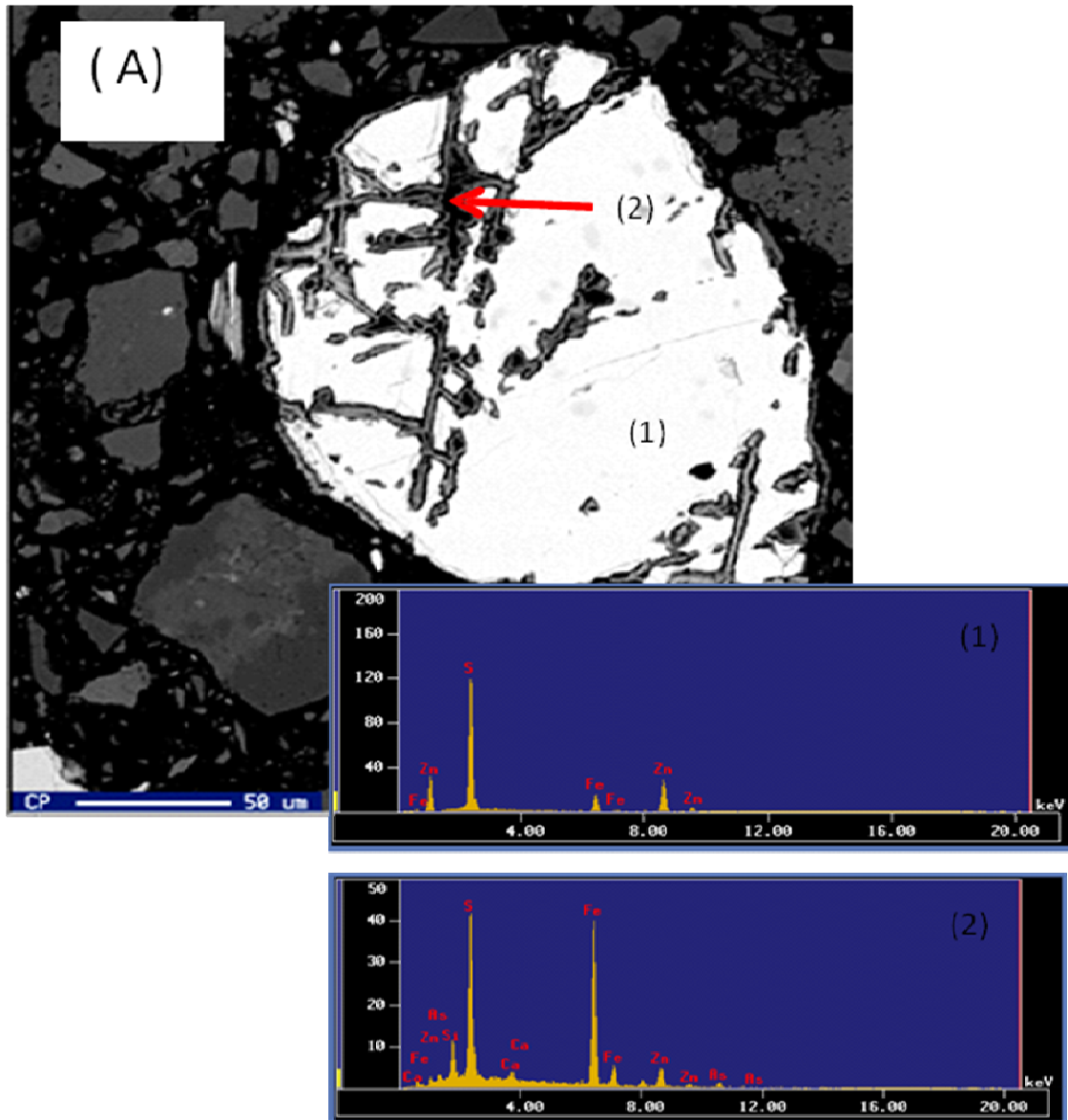


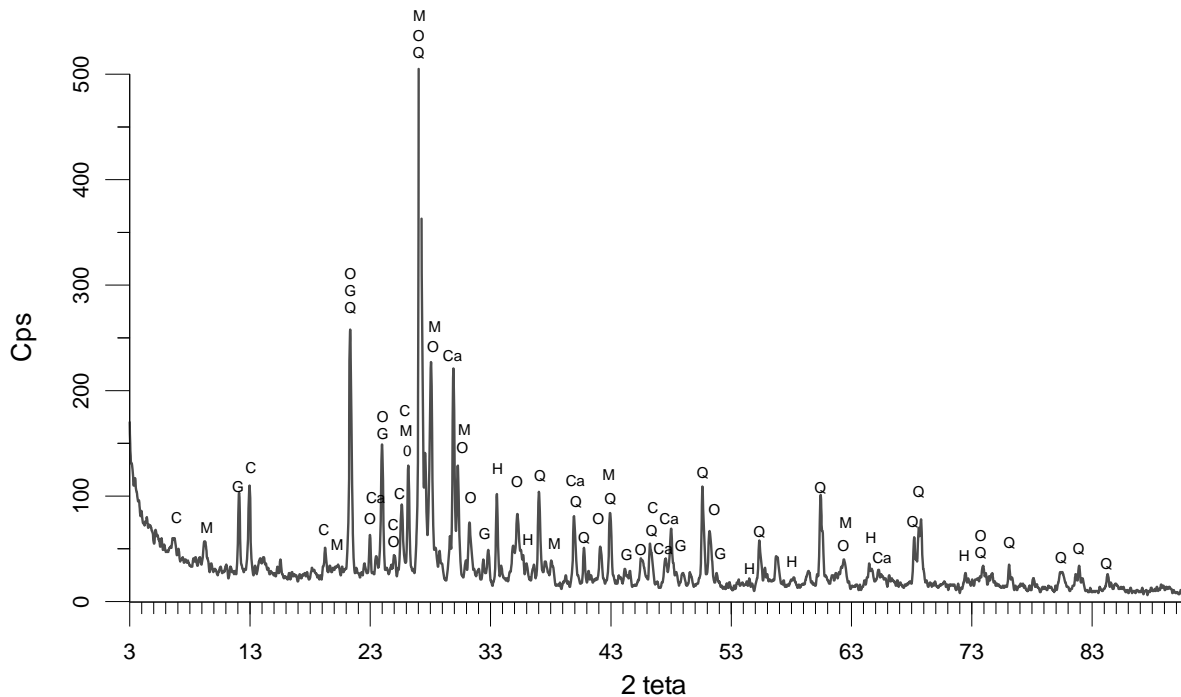
Fig. 5.14. Imagen de MEB de jales grises inalterados de la ZM1 donde se pueden observar la alteración de la partícula de Zn-S, que puede corresponder a esfalerita. Es importante notar que el producto de alteración contiene trazas de As (espectro 2)

5.6.2 Jales oxidados de color café

En los jales oxidados de esta zona ZM1 se pueden distinguir jales oxidados neutros y jales oxidados ácidos.

A) Jales oxidados neutros

En los jales oxidados neutros, los resultados del análisis mineralógico general por difracción de rayos X (DRX) indican la presencia de minerales secundarios, propios de jales oxidados, como yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) y hematita (Fe_2O_3). También se identificó cuarzo (SiO_2), muscovita ($\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$), ortoclasa (KAlSi_3O_8) y clorita ($\text{Mg}_5\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_8$) (Fig. 5.15).



C: clorita ($\text{Mg,Fe}_5\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_8$); M: muscovita ($\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$); G: yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$); O: ortoclasa (KAlSi_3O_8); Q: cuarzo (SiO_2); H: hematita (Fe_2O_3); Ca: calcita (CaCO_3)

Figura 5.15 Difractograma de jales oxidados de color café y neutros en la ZM1

Por microscopía óptica se observó la presencia de minerales como la clorita, cuarzo, calcita, óxidos de Fe, muscovita y piritita (Fig. 5.16 y 5.17).

Es interesante destacar que se observaron Fe-oxihidróxidos rodeando partículas de muscovita y clorita, lo que indica que el principal producto de la oxidación de los sulfuros metálicos (los Fe-oxihidróxidos) tiene afinidad por los aluminosilicatos.

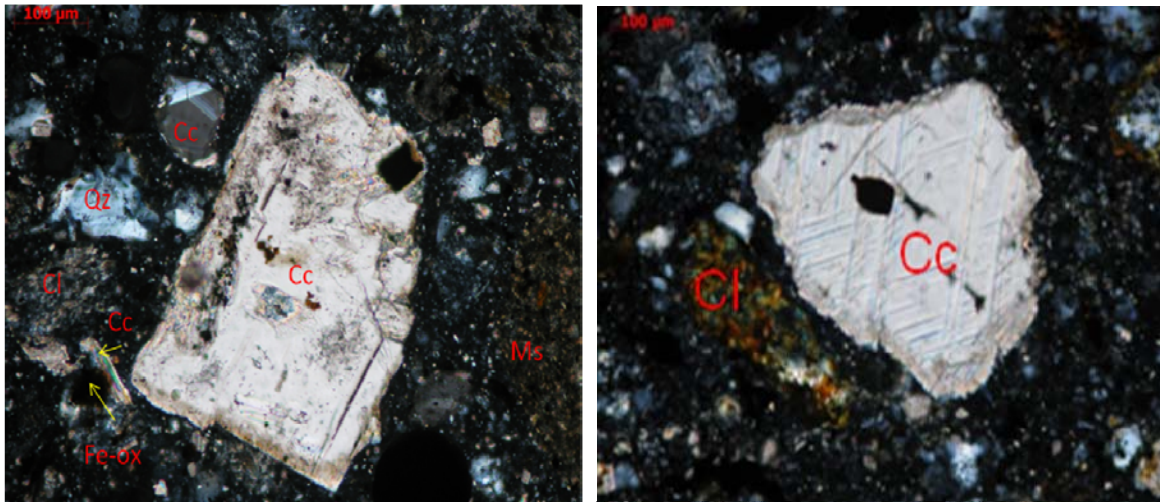
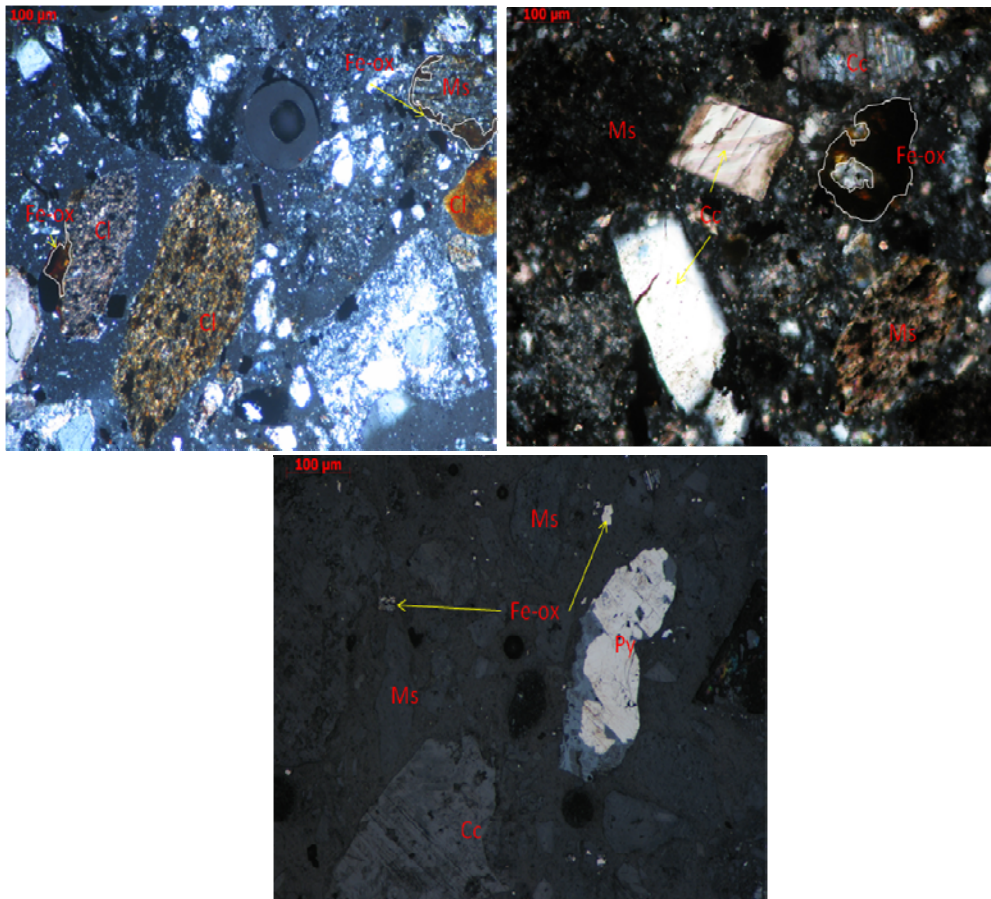


Figura 5.16 Fotomicrografías de jales oxidados neutros de la ZM1, que muestran partículas de Cc: Calcita; Qz: Cuarzo, Cl: Clorita; Ms: Muscovita y óxidos de Fe (Fe-Ox).



Nota:(1) En la fotomicrografía de la parte superior izquierda, se identificó óxidos de Fe rodeando cristales de muscovita y clorita

Figura 5.17 Fotomicrografías de jales oxidados neutros de la ZM1, que muestran partículas de óxidos de Fe (Fe-Ox), Clorita (Cl); Muscovita (Ms), Calcita (Cc) y Pirita (Py).

Por MEB-EDS se identificaron partículas con alto contenido de Fe y trazas de As (fig. 5.18) y Pb (Fig. 5.19). Posiblemente estas partículas contienen oxi-hidróxidos de Fe, los cuales en su superficie retienen al As y Pb por adsorción y/o coprecipitación

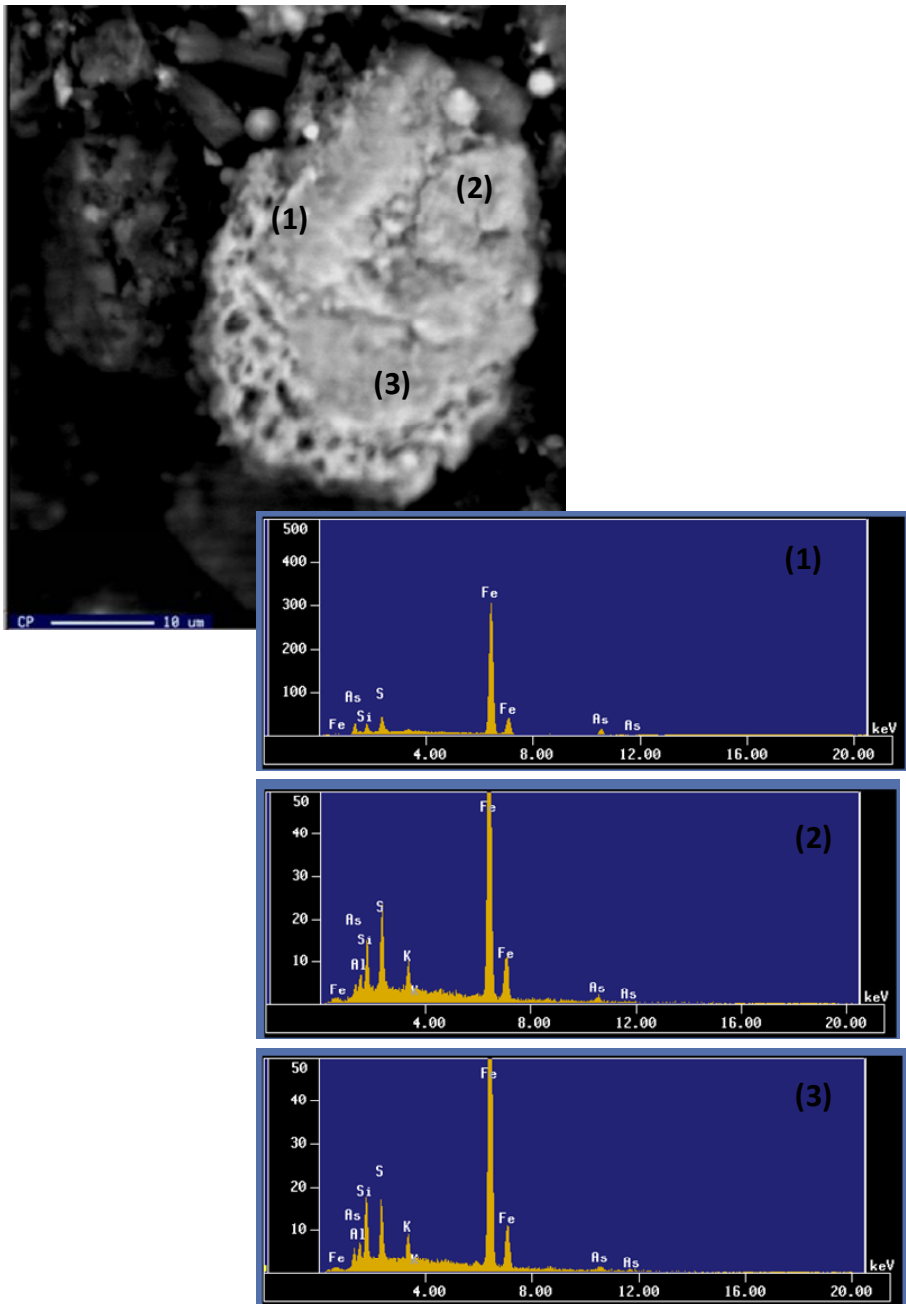


Figura 5.18. Imagen de MEB de jales oxidados color café neutro de la ZM1 donde se puede observar una partícula de Fe (posiblemente oxihidróxidos de Fe) con trazas de arsénico

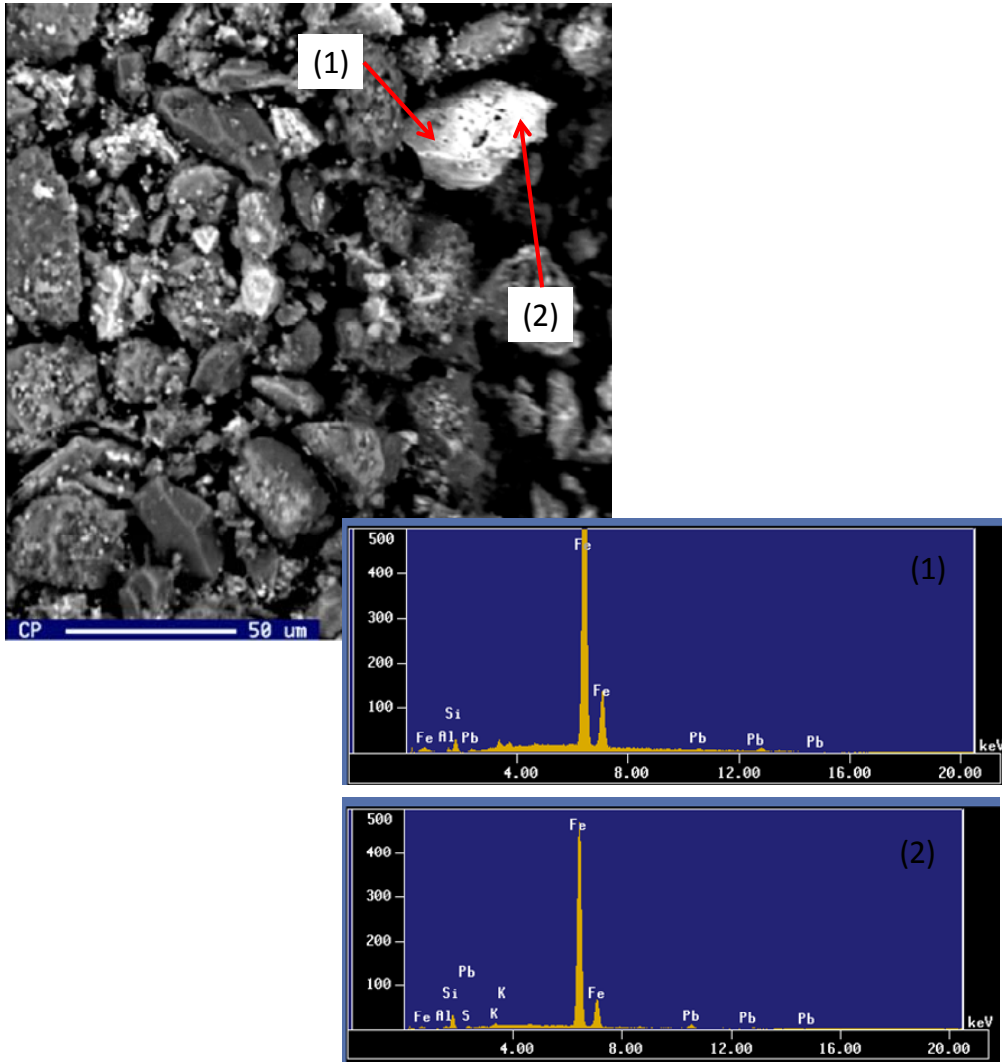
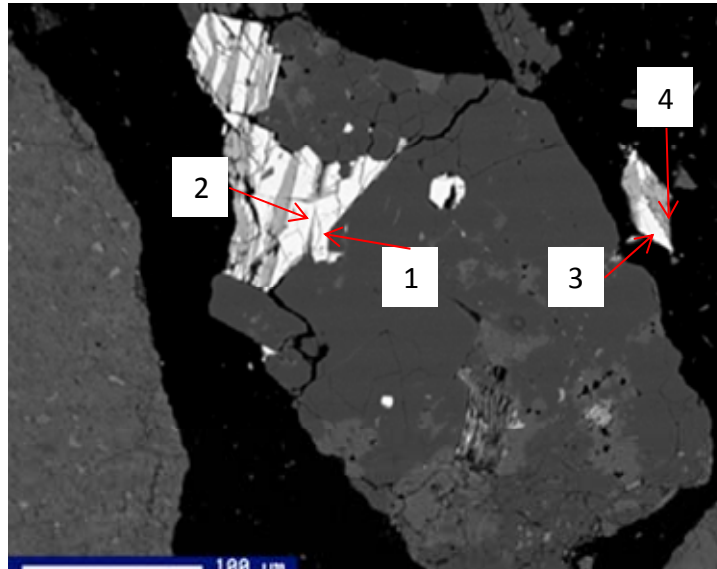


Figura 5.19 Imagen de MEB de jales oxidados color café neutros de la ZM1 donde se puede observar una partícula de Fe (posiblemente oxihidróxidos de Fe) con trazas de plomo

Por MEB-EDS también se identificaron partículas de Fe-S que pueden ser asociadas a la pirrotita que presenta bandas de material alterado con trazas de Zn, As, Ni y Ag (Fig. 5.20), el cual se caracteriza por el predominio del Fe, por lo que se puede considerar que contiene oxihidróxidos de Fe, principal producto de la oxidación de la piritita, que retienen a los elementos vestigiales detectados.



1	
Element	Weight%
S	46.347
Fe	52.186
Ni	0.335
Cu	0.196
Zn	0.615
Cd	0.321

3	
Element	Weight%
S	66.066
Fe	33.086
Zn	0.345
Ag	0.121
Al	0.046
K	0.074

2	
Element	Weight%
S	3.414
Fe	90.426
Ni	0.469
Zn	3.466
As	2.224

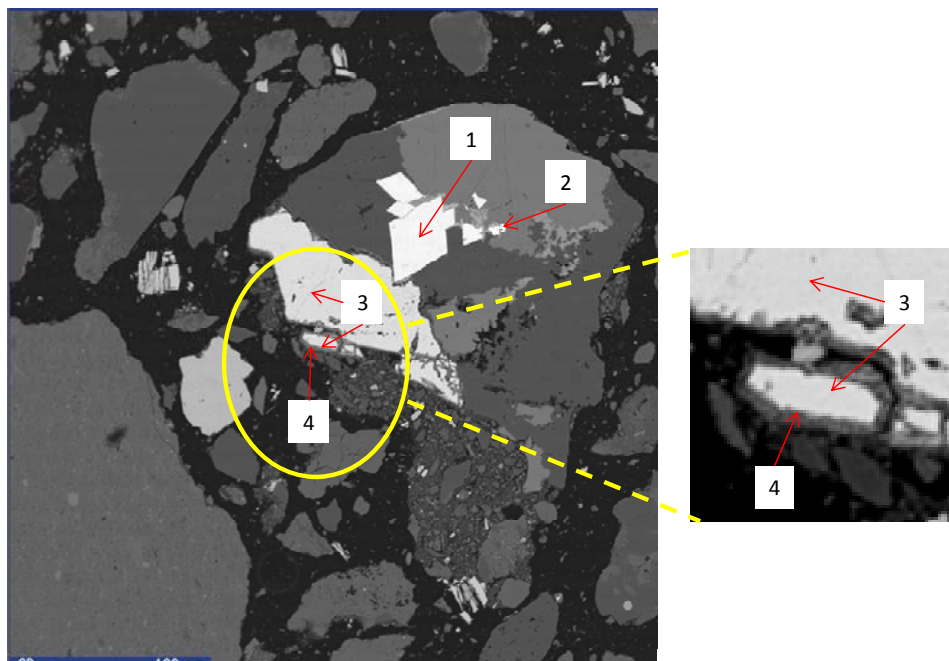
4	
Element	Weight%
S	4.234
Fe	94.829
Zn	0.667
As	0.088
Ag	0.181

Figura 5.20. Imagen de MEB de jales oxidados color café neutros de la ZM1 donde se puede observar partículas donde predominan Fe-S (posiblemente asociadas a la pirrotita) y bandas de material alterado con predominio de Fe (posiblemente oxihidróxidos de Fe) con trazas de zinc, arsénico, níquel y plata

Es importante destacar que los análisis por MEB-EDS permitieron observar partículas ricas en S-As-Fe, S-Pb, S-Zn-Fe, que podrían ser asociadas a la arsenopirita, galena y esfalerita férrica, respectivamente; lo que indicaría que aún quedan sulfuros residuales que no han sido afectados por los procesos de oxidación (Fig. 5.21). Es destacable, la presencia de impureza de cadmio y cobre en las partículas asociadas a galena y esfalerita, que no han sido identificadas por técnicas

de análisis mineralógicos convencionales y que además explican la presencia de estos elementos en los jales de estudio. El cadmio en la esfalerita es común. Si el valor de Cd es muy alto entonces existe la posibilidad de minerales de Cd, pero la resolución del equipo no permite identificarlo.

En esta misma Figura 5.21, es importante destacar que la partícula asociada a la esfalerita férrica (3) se encuentra rodeada por sus productos de alteración (aureola rica en Fe con trazas de zinc y cadmio) (4).



1	
Element	Weight%
S	27.36
Fe	31.28
Ni	0.01
Cu	0.07
As	40.98

2	
Element	Weight%
S	17.74
Fe	0.95
As	0.00
Ag	0.30
Cd	0.67
Ti	0.16
Pb	80.17

3	
Element	Weight%
S	42.745
Fe	10.08
Ni	0.125
Cu	3.519
Zn	42.362
As	0.786
Ag	0.071
Cd	0.249

4	
Element	Weight%
S	3.89
Fe	95.47
Zn	0.30
Cd	0.34

Figura 5.21. Imagen de MEB de jales oxidados color café neutro de la ZM1 donde se pueden observar partículas donde predominan S-As-Fe (posiblemente corresponda a la arsenopirita), S-Pb (posiblemente galena), S-Zn-Fe (posiblemente esfalerita férrica). Es importante destacar una aureola de material de alteración rica en Fe con trazas de zinc y cadmio que está rodeando a la partícula de S-Zn-Fe

B) Jales oxidados ácidos

En los jales oxidados ácidos, los resultados del análisis mineralógico general por difracción de rayos X (DRX) indican la presencia de minerales secundarios, propios de jales oxidados, como yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) y jarosita ($\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$). También se identificaron clorita ($\text{Mg}_5\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_8$), muscovita ($\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$), ortoclasa (KAlSi_3O_8) y cuarzo (SiO_2) (Fig. 5.22).

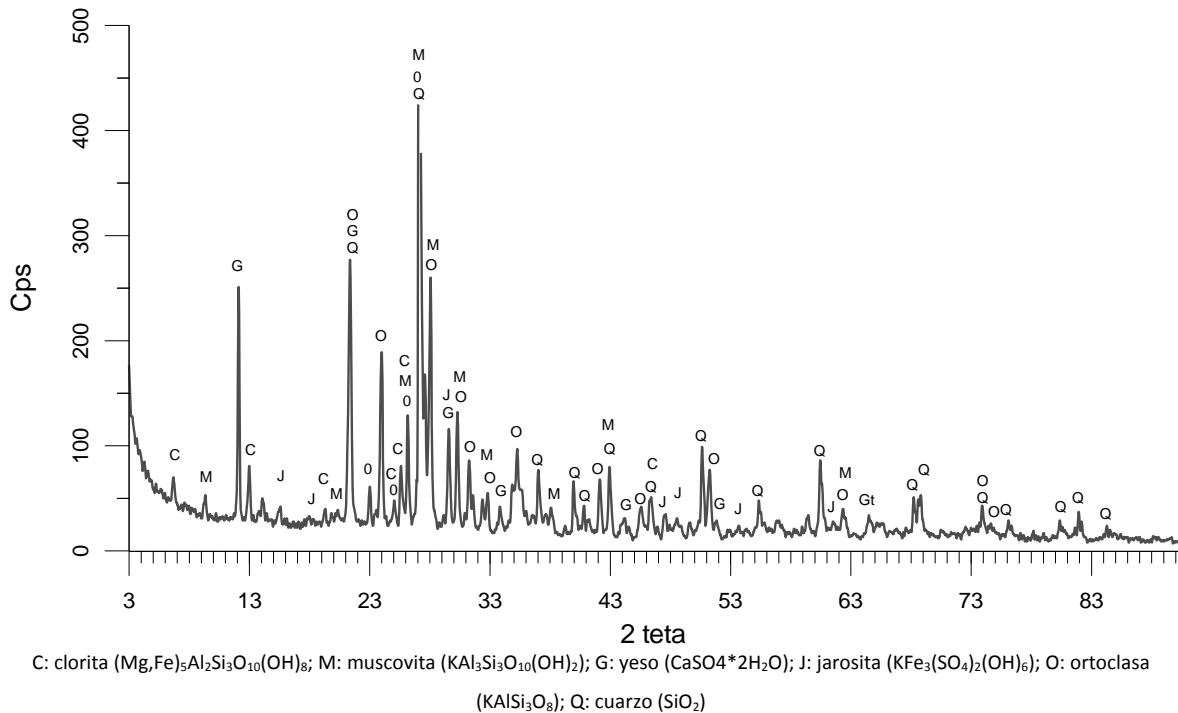
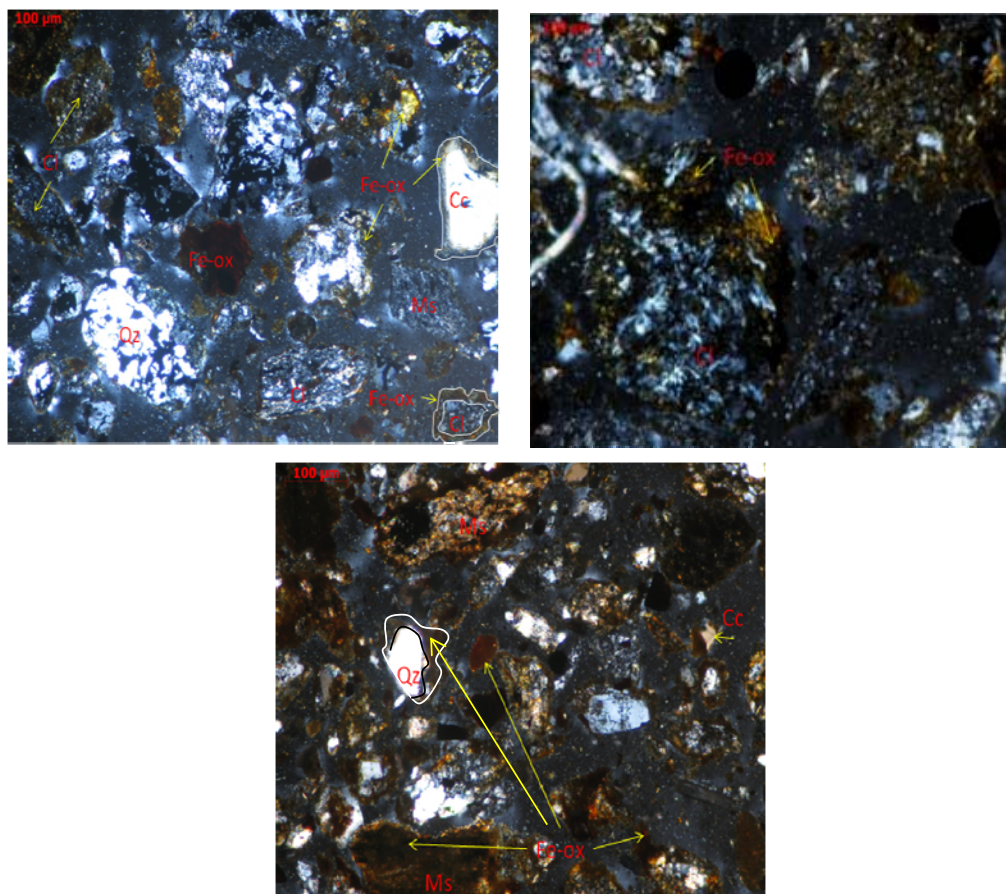


Figura 5.22 Difractograma de jales oxidados de color café y ácidos en la ZM1

La microscopía óptica mostró que en los jales de ZM1 (Fig. 5.23) hay una gran abundancia de minerales secundarios de Fe lo que indica un estado de oxidación avanzado y también se observó la presencia de calcita, clorita y cuarzo rodeados por una aureola de estos compuestos (oxihidróxidos de Fe) que precipitaron sobre la superficie de estos minerales, protegiéndolos de la oxidación total.

También es importante señalar que se observaron algunos cristales de cuarzo alterados, lo que indica que la sílice está siendo atacada por los protones formando ácido silícico y posteriormente otros minerales secundarios que precipitan como arcillas como la montmorillonita y caolinita (ver

difractograma en Fig. 5.22), los cuales por su alta superficie de reacción y carga variable, son muy importantes para el control de contaminantes (Berénd et al., 1995).



Nota 1: En la imagen superior se observa cristales de calcita y clorita rodeados de óxidos de Fe; mientras que en la imagen inferior se observan partículas de cuarzo rodeadas de estos óxidos de Fe.

Nota 2: Algunos cristales de cuarzo y clorita (foto superior) muestran signos evidentes de alteración

Figura 5.23 Fotomicrografías de jales oxidados ácidos de la ZM1, que muestran la abundancia de partículas de óxidos de Fe (Fe-Ox), Cuarzo (Qz), Clorita (Cl); Muscovita (Ms), Calcita (Cc), esfalerita (Sph) y Pirita (Py).

Ojo. Hay que poner algo sobre la Calcita. La calcita se observa a pesar de que pH es de 3-5 pero ya muestra evidencias del ataque ácido y también puede ser que se haya "pasivado" por la precipitación de otros minerales más resistentes (la existencia de calcita a pH bajo podría deberse a que los oxihidróxidos de Fe son estables a pH de 3 a 5, si se llegara a bajar el pH del medio se volverían inestables y la calcita se disolvería).

Los análisis de MEB-EDS en las láminas aportan evidencias acerca del proceso de oxidación de estos jales de color café ácidos e indican que las partículas de sulfuros metálicos están siendo

protegidas de la oxidación por que están cubiertas con los productos de alteración posiblemente óxidos, oxi-hidróxidos, etc. (Fig. 5.24 y 5.25 (Simón et al., 2005)

En estos jales oxidados color café ácidos de la ZM1, también es importante destacar la alteración de aluminosilicatos, lo que en forma análoga al caso de la sílice, podría ser una evidencia de que son la fuente de formación de aluminosilicatos secundarios, que por su alta superficie y reactividad participan en el control de contaminantes, ya sea en forma directa por procesos de sorción o indirecta, facilitando la formación de capas de oxi-hidróxidos de Fe en su superficie (Fig. 5.24) Por MEB-EDS se identificaron partículas en las que predomina el Fe el cual aporta evidencias de que la formación de los oxihidróxidos es posible. Las trazas de Ni, Cu, Zn, Ag, Cd y Mn que van asociadas al Fe (Fig. 5.26) pueden estar sorbidas en estos compuestos de Fe.

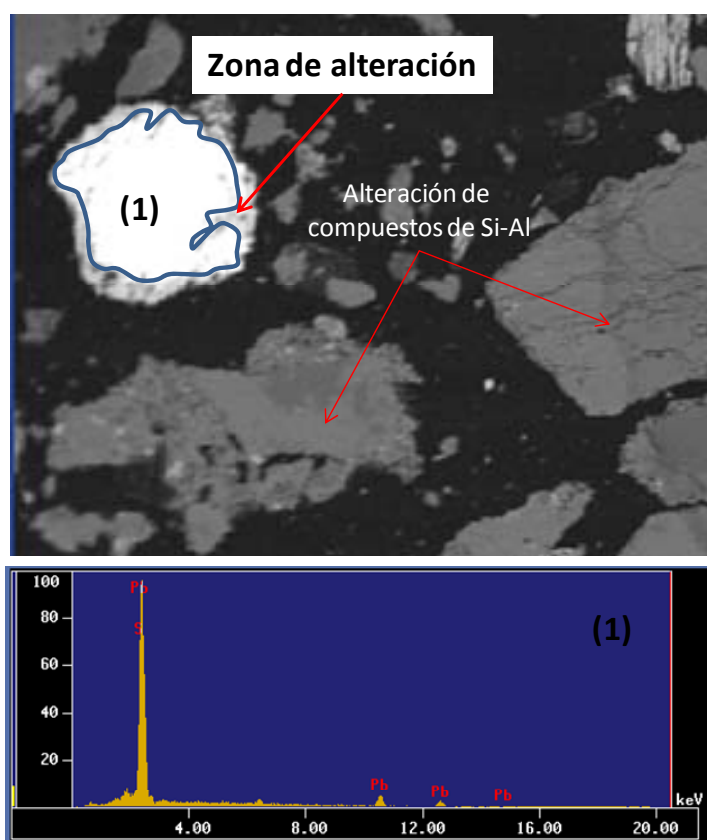
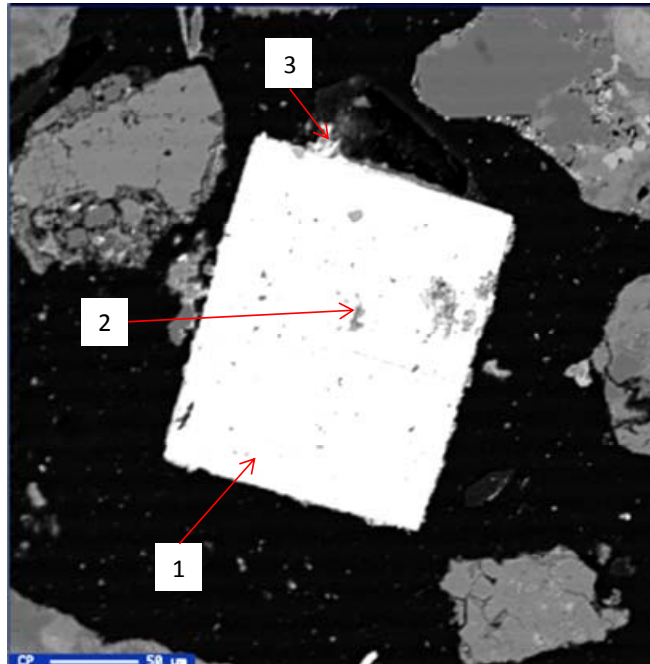


Figura 5.24. Imagen de MEB de jales oxidados color café ácidos de la ZM1 donde se pueden observar la alteración de la partícula de Pb-S, probable galena. Nótese la alteración de compuestos de Si-Al



1	
Element	Weight%
S	65.09
Fe	33.80
Ni	0.32
Cu	0.56
Cd	0.12
Ti	0.12

2	
Element	Weight%
S	20.14
Fe	4.32
Ni	0.13
Cu	0.05
Ag	0.03
Cd	0.29
Sb	0.96
Ti	0.04
Mn	0.29
Pb	73.77

3	
Element	Weight%
S	1.23
Fe	79.16
Cu	0.14
Zn	1.10
Cd	0.10
Ti	0.31
Mn	0.93
Si	9.32
K	1.65
Al	4.11
Mg	1.92

Figura 5.25 Imagen de MEB de jales oxidados color café ácidos de la ZM1 donde se pueden observar partículas 1 de composición predominante S-Fe (posiblemente pirita) en cuya periferia se observa una aureola de alteración (3) en cuya composición predomina el Fe con trazas de Cu, Zn y Cd. También se observan partículas de composición predominante S-Pb (posiblemente correspondan a galena). Que se encuentra ocluida dentro de la partícula de S-Fe.

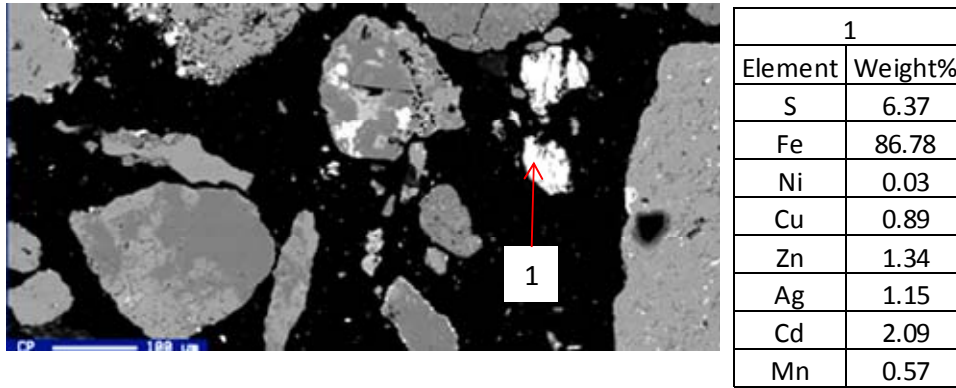


Fig. 5.26. Imagen de MEB de jales oxidados color café ácidos de la ZM1 donde se pueden observar partículas donde predominan Fe (posiblemente asociadas a oxihidróxidos de Fe) con trazas de Ni, Cu, Zn, Ag, Cd y Mn

En la Figura 5.27 se observan partículas de S-Fe-As (posiblemente arsenopirita) y de S-Fe (posiblemente piritita). Muy cercana a estas partículas se observa otras partículas donde predomina la presencia de Si-Mn-Fe-Ca (posibles silicatos alterados) con cantidades importantes de As, Cd y Zn, lo que refuerza la idea de que en estos compuestos retienen elementos tóxicos.

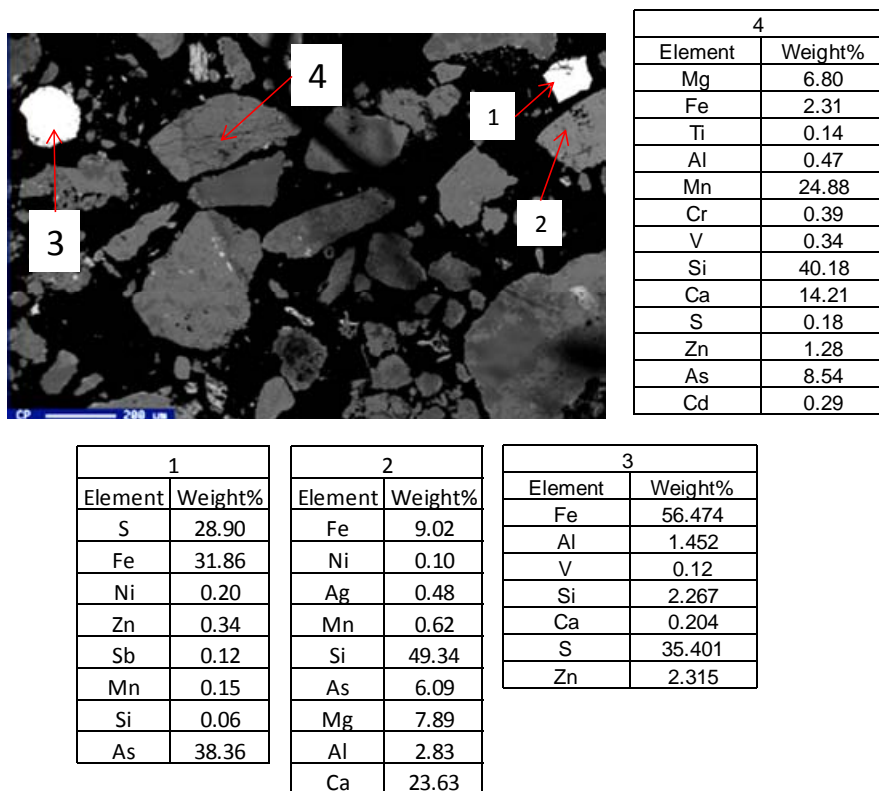


Figura 5.27. Imagen de MEB de jales oxidados color café ácidos de la ZM1 donde se pueden observar : (1) Partícula de S-Fe-As (posible arsenopirita), (2) Partícula de Si-Ca (posible silicatos de calcio) con cantidades importantes de Fe y As, (3) Partícula de S-Fe (posiblemente piritita), (4) Partícula de Si-Mn-Ca (posible silicato de Mn y Ca) con trazas de Zn, Cd y As.

5.7 Caracterización mineralógica de jales de la ZM2

En la ZM2 solamente se estudiaron jales oxidados de color café. Los resultados indican la coexistencia de jales oxidados neutros y jales oxidados ácidos.

5.7.1 Jales oxidados de color café con valores de pH neutros

Los resultados del análisis mineralógico general por difracción de rayos X (DRX) indican que los jales oxidados de color café, con valores de pH cercanos al neutro, de la ZM2 se caracterizan por una mezcla de minerales primarios y secundarios.

En la Figura 5.28 se muestra el difractograma típico de este tipo de jales y se observa que los minerales primarios identificados que provienen del yacimiento mineral corresponden al cuarzo (SiO_2); calcita (CaCO_3) y clorita $[(\text{Mg,Fe})_5\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_8]$; mientras que los minerales secundarios que se han formado en los jales corresponden a yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) y caolinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$). A diferencia de lo observado en la ZM1, no se identificaron señales de montmorillonita, por lo que la capacidad de retención de estos minerales secundarios por procesos de adsorción debe ser menor en esta zona, ya que la caolinita presenta pocas cargas en su superficie.

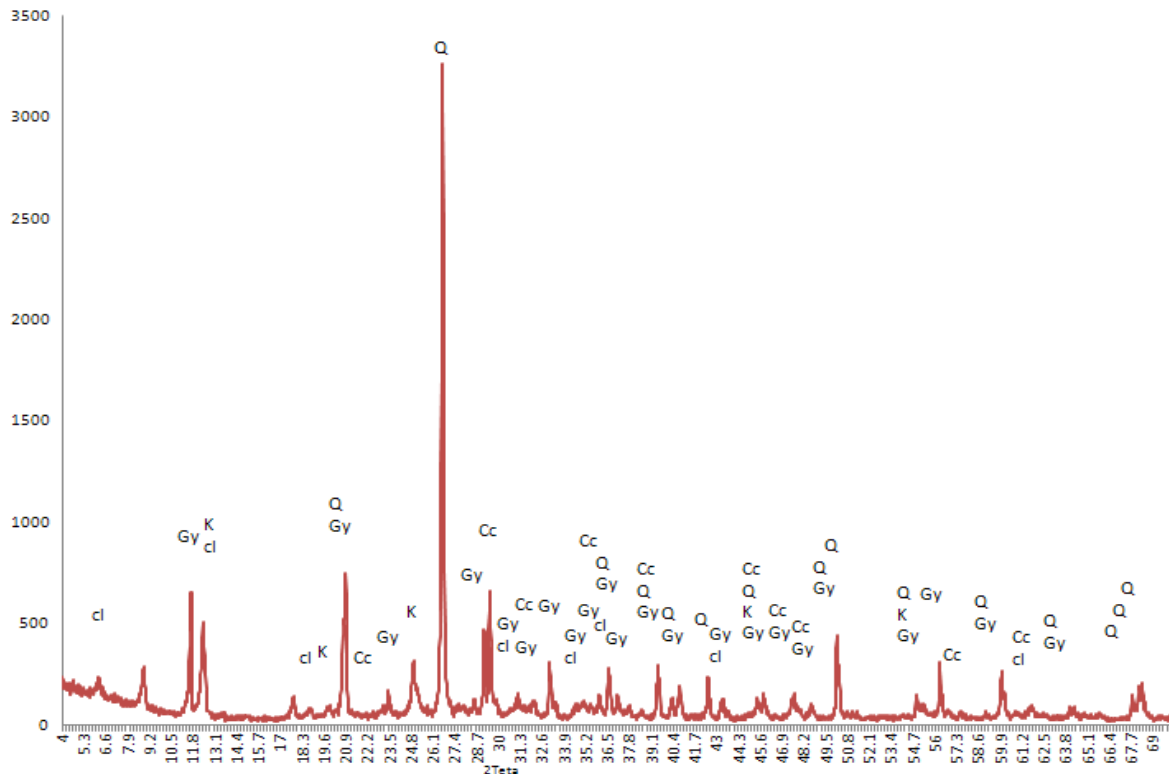


Fig. 5.28 Difractograma típico de los jales oxidados de color café con valores de pH neutro en la ZM2

En las imágenes de microscopía óptica (Fig. 5.29) se puede apreciar el predominio de oxihidróxidos de Fe. Es importante destacar la presencia de pirita, esfalerita, calcita y plagioclasas rodeadas por una costra de Fe-oxihidróxidos.

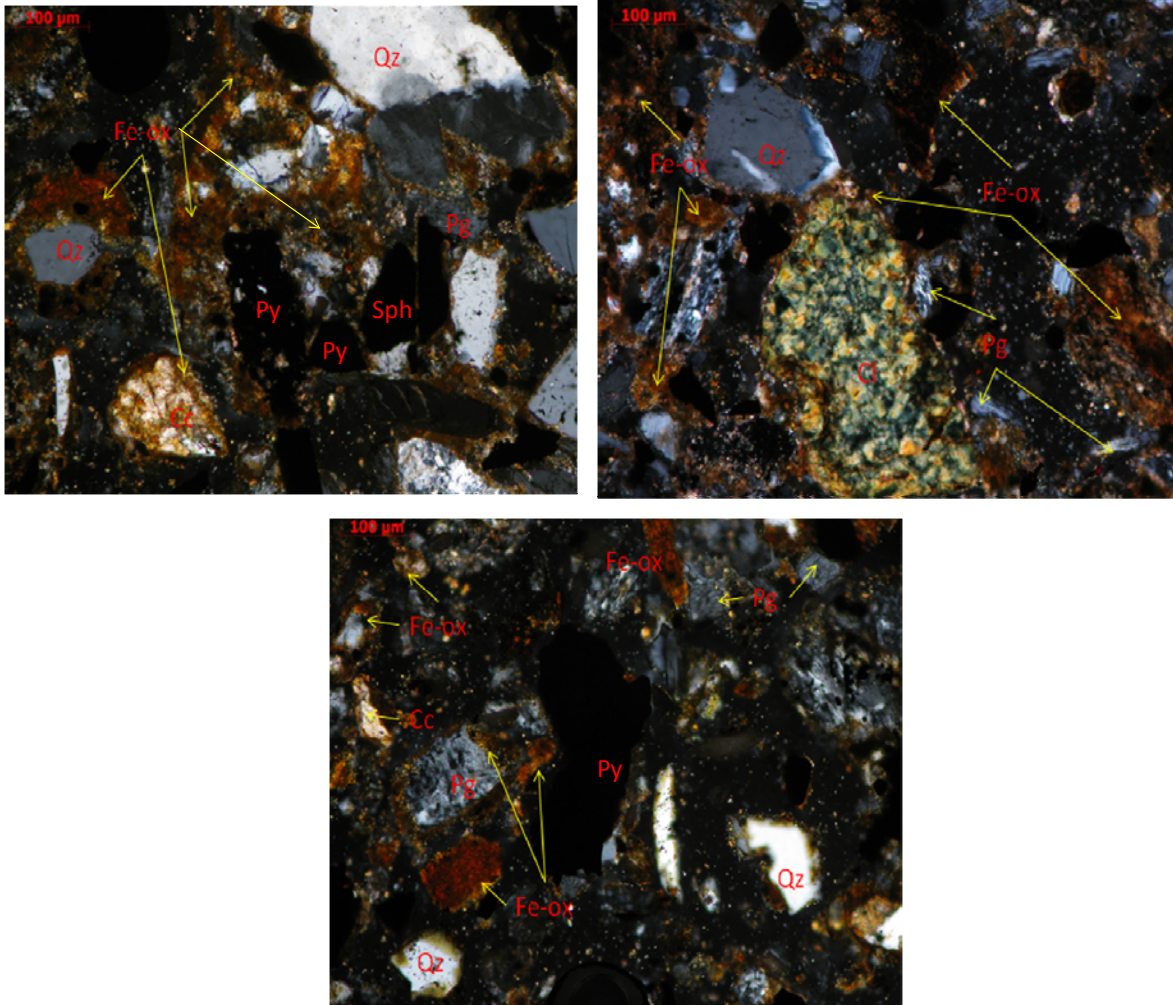


Figura 5.29. Fotomicrografías de jales oxidados neutros de la ZM2 que muestran partículas de Cuarzo (Qz), Calcita (Cc), Plagioclasas (Pg), Oxihidróxidos de Fe (FeOx), Clorita (Cl), Pirita (Py) y esfalerita (Sph). Es importante notar que hay cristales de calcita, cuarzo, clorita y plagioclasas que muestran signos de alteración y están rodeadas de costras de oxihidróxidos de Fe.

El análisis por MEB-EDS permitió la identificación de partículas ricas en Fe con trazas de los EPT de interés de este estudio (Cu, Zn y As) y de otros metales (Fig. 5.30 y 5.31). Bajo las condiciones de pH y pE, es posible que el Fe esté formando oxihidróxidos de Fe, los cuales hayan retenido contaminantes, especialmente al As. . Así mismo, se identificaron partículas que por su composición se pueden asociar a sulfuros metálicos de Fe, Ag y Zn (Fig.5.30, 5.31 y 5.32). Es destacable que en las partículas de Zn-S se determinó la presencia de cadmio, las cuales son la

fuente de este elemento identificado por vía húmeda, pero cuyo origen se desconocía, ya que las técnicas de análisis mineralógicos convencionales no habían dado información sobre la presencia de minerales de Cd.

También es importante destacar que se identificaron partículas ricas en Fe-Si-Ca-Mn con trazas de algunos metales de interés de este estudio como son el Cu, Zn y Cd; lo que aporta más evidencias del papel activo de los aluminosilicatos en la retención de los elementos tóxicos que se liberan durante la oxidación de los sulfuros metálicos.

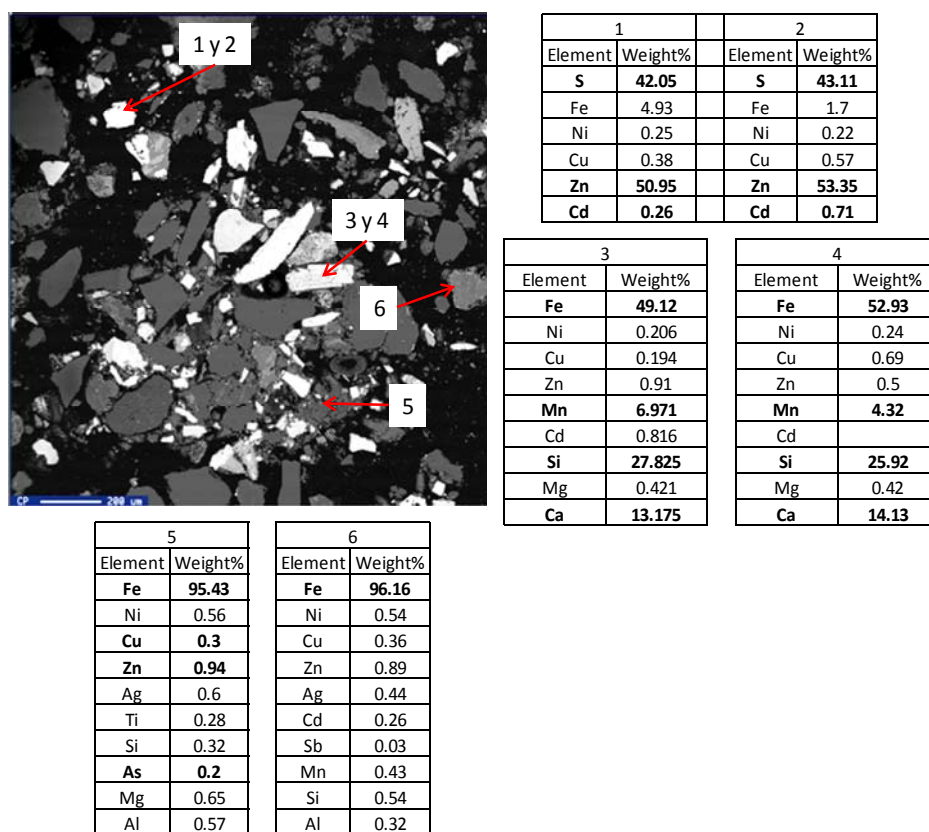


Figura 5.30. Imagen de MEB y composición química semicuantitativa de jales oxidados de color café con valores de pH neutro de la ZM2, donde se pueden observar: (1 y 2) Partícula de Zn-S (posiblemente esfalerita) con trazas de Cd. (3 y 4) Partículas de Fe-Si-Ca-Mn (silicato de Fe-Ca-Mn) con trazas metales como Cu, Zn y Cd. (5 y 6) Partículas de Fe (posiblemente Fe-oxihidróxidos) con trazas de elementos tóxicos de interés de este estudio como As, Cu y Zn

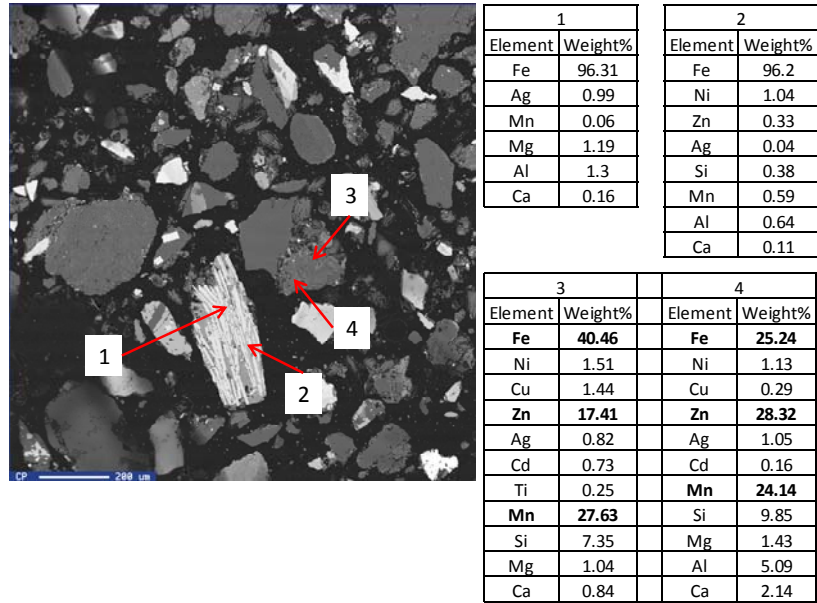


Figura 5.31. Imagen de MEB y composición química semicuantitativa de jales oxidados de color café con valores de pH neutro de la ZM2, color café de la ZM1 donde se pueden observar: (1 y 2) Partículas de Fe (posiblemente pirrotita) con trazas de metales. (3 y 4) Partículas de Fe-Zn-Mn con trazas de Cu y Cd y otros metales

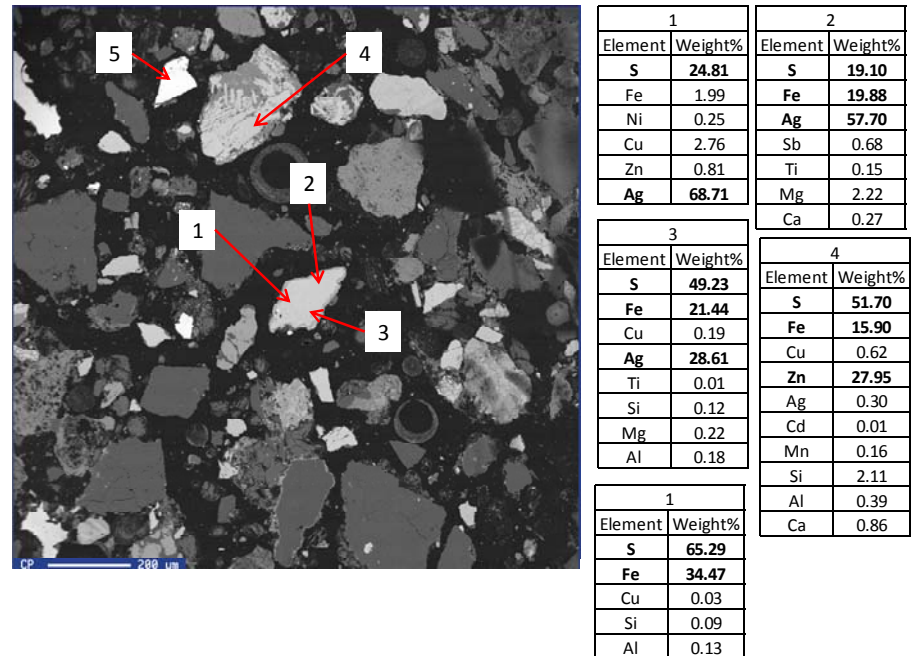


Figura 5.32. Imagen de MEB y composición química semicuantitativa de jales oxidados de color café con valores de pH neutro de la ZM2, donde se pueden observar: (1, 2 y 3) Partículas de Ag-Fe-S con trazas de Cu y Zn. (4) Partículas de Zn-Fe-S (posiblemente esfalerita con trazas de Cd). (5) Partículas de Fe-S (posiblemente pirita)

5.7.2 Jales oxidados de color café con valores de pH ácidos

En los jales oxidados ácidos, los resultados del análisis mineralógico general por difracción de rayos X (DRX) indican la presencia predominante de minerales secundarios y algunos primarios como el cuarzo (SiO_2) y la pirita (Fe_2S) (Fig. 5.33, 5.34).

La mayoría de los minerales secundarios son comunes en jales oxidados, como es el yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), la jarosita ($\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$), y la caolinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$). Sin embargo, también se identificó la presencia de beudantita ($\text{PbFe}_3[\text{SO}_4][\text{AsO}_4][\text{OH}]_6$), que es un mineral que controla la solubilidad del arsénico y fue reportada por Romero et al (2004)

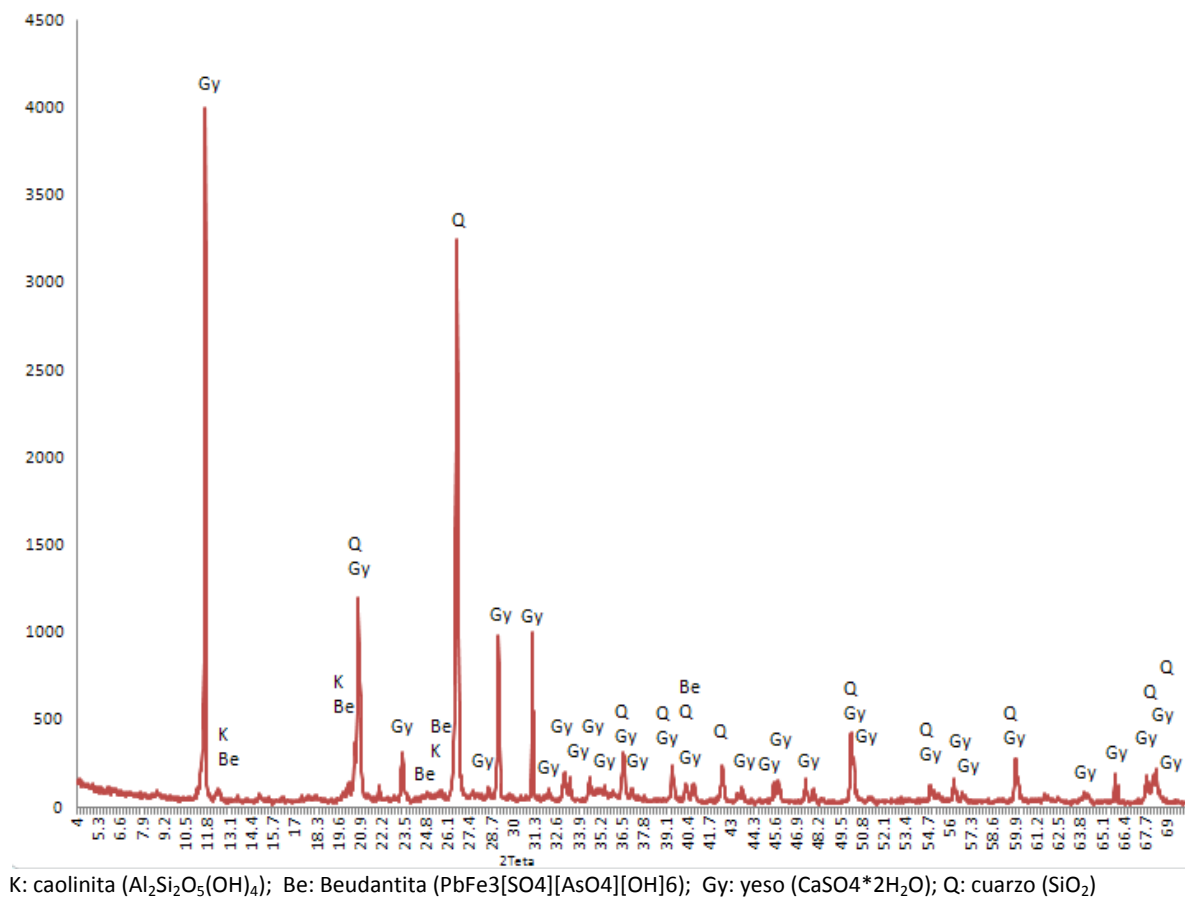
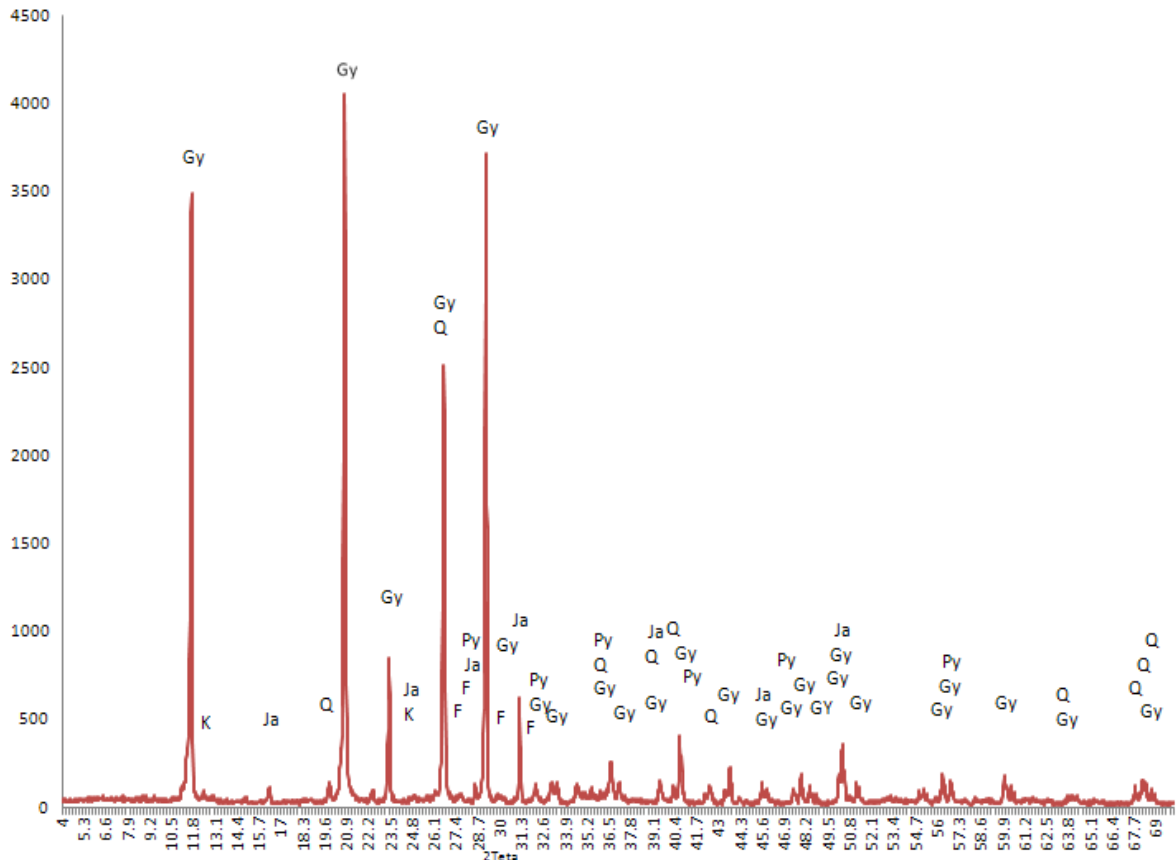


Fig. 5.33 Difractograma típico de los jales oxidados de color café con valores de pH ácidos en la ZM2



Gy: yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$); K: caolinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$); J: jarosita ($\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$); Q: cuarzo (SiO_2); Py: pirita (FeS_2).

Fig. 5.34 Difractograma típico de los jales oxidados de color café con valores de pH ácidos en la ZM2 (Continuación)

En las imágenes de microscopía óptica (Fig. 5.35) se pueden observar abundancia de oxihidróxidos de Fe y pirita alterada rodeadas de capas de oxihidróxidos de Fe. Este resultado viene a confirmar la formación de estos compuestos de hierro que había sido evidenciada por los resultados de MEB-EDS. También es importante resaltar la presencia de cloritas alteradas, lo que aporta evidencias de la participación de este aluminosilicato en los procesos geoquímicos que ocurren en los jales.

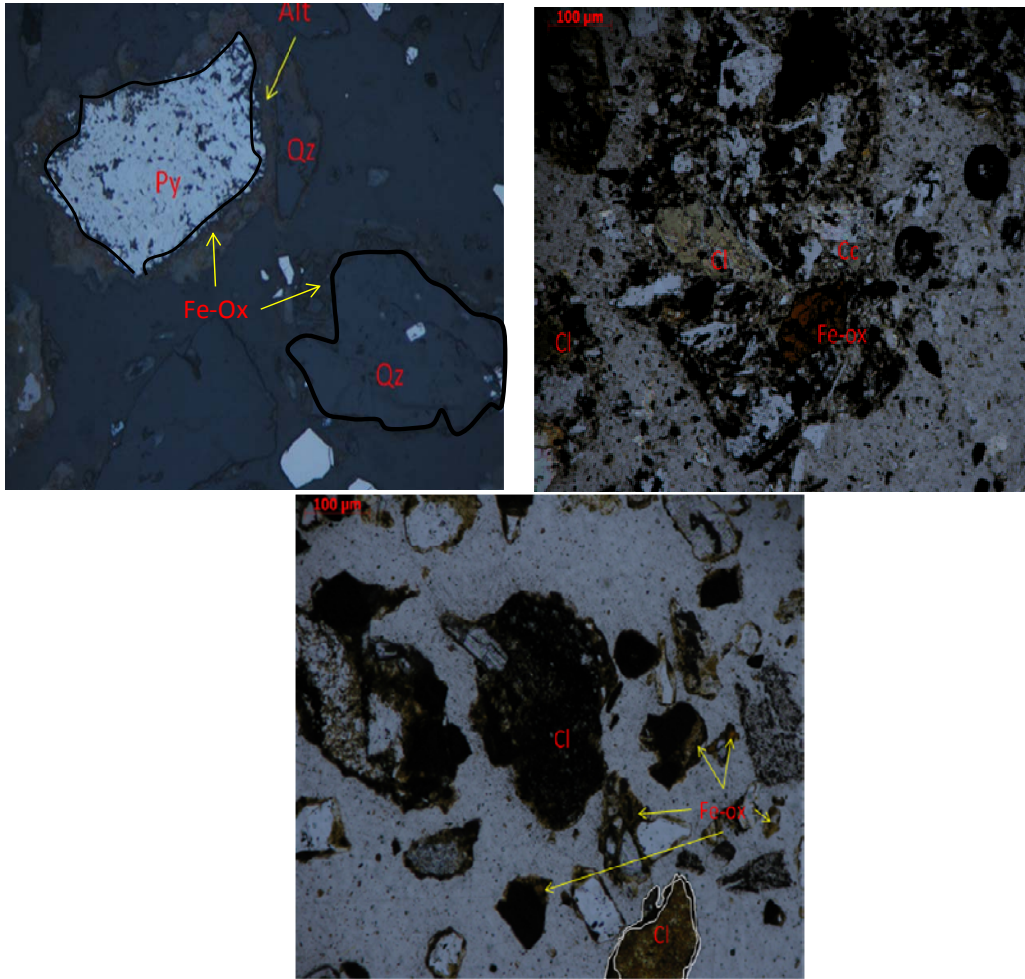
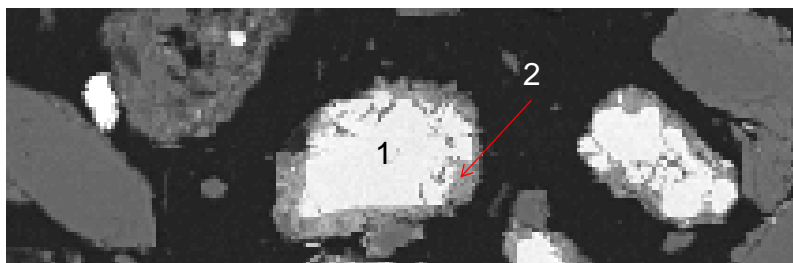


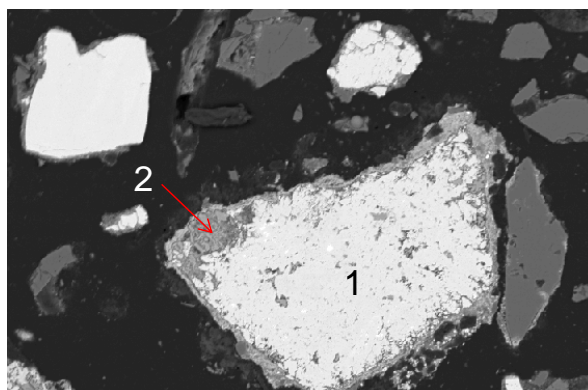
Figura 5.35. Fotomicrografías de jales oxidados ácidos de la ZM2 que muestran partículas de Cuarzo (Qz), oxihidróxidos de Fe (FeOx), clorita (Cl) y pirita (Py). Es importante notar que hay cristales de cuarzo y pirita que están rodeadas de costras de oxihidróxidos de Fe.

Los análisis por MEB-EDS permitió la identificación de partículas ricas en Fe-S que se interpretó como pirita; que se encuentra rodeada por su producto de alteración, en cuya composición química predomina el Fe, y que se asocia a Fe-oxihidróxidos que contienen trazas Ni, Cu, Zn, As y Sb (Fig. 5.36 y 5.37), cuya formación fue demostrada por microscopía óptica.



1		3	
S	65.84	S	0.74
Fe	34.03	Fe	96.53
Ti	0.12	Ni	0.53
		Cu	0.05
		Zn	0.81
		As	0.83
		Sb	0.23
		Ti	0.28

Figura 5.36 Imagen de MEB-EDS de jales oxidados color café ácidos de la ZM2 donde se pueden observar partículas donde predominan S-Fe (posiblemente pirita) y una costra de alteración alrededor de la pirita, donde predomina Fe (posiblemente Fe-oxihidróxido) que contienen trazas Ni, Cu, Zn, As y Sb

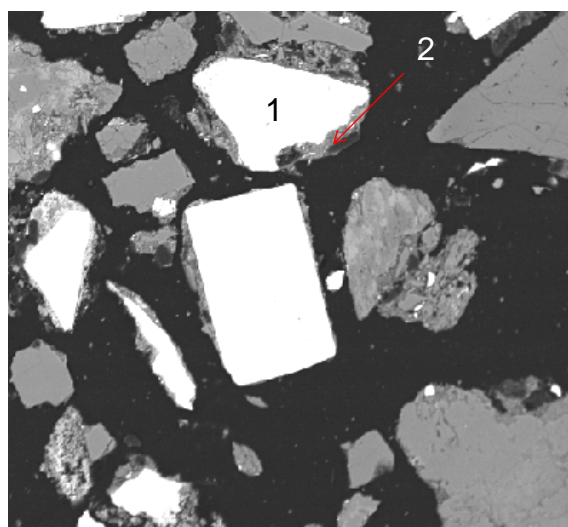


1		2	
S	66.00	S	1.05
Fe	33.42	Fe	78.75
Ni	0.26	Cu	0.60
Ti	0.15	Zn	4.71
Si	0.15	Ag	0.46
Al	0.01	Ti	0.98
		Si	5.54
		As	1.93

Figura 5.37 Imagen de MEB-EDS de jales oxidados color café ácidos de la ZM2 donde se pueden observar partículas donde predominan S-Fe (posiblemente pirita) y una costra de alteración alrededor de la pirita, donde predomina Fe (posiblemente Fe-oxihidróxido) que contienen trazas de Cu, Zn, Ag, y As

El análisis por MEB-EDS, también, permitió la identificación de partículas ricas en Fe-Zn-S que posiblemente sea esfalerita; que se encuentra rodeada por su producto de alteración, en cuya composición química predomina el Fe, y, por lo tanto, se asocia a oxihidróxidos de Fe con trazas Zn (Fig. 5.37).

También se encontraron partículas de Fe-S-As-Pb-K (fig. 5.38) que por su composición es beudantita que se identificó por DRX, y que ha sido como ya se comentó reportada como uno de los principales controles de la movilidad del As y Pb en jales oxidados y ácidos (Romero et al. 2007; Roussel et al., 2000).



1		2	
S	42.8	S	0.71
Fe	4.7	Fe	75.06
Ni	0.4	Ni	1.36
Cu	0.1	Zn	9.39
Zn	51.3	Ag	0.02
Ag	0.3	Sb	0.07
Sb	0.3	Si	9.93
Si	0.1	Al	2.46
Al	0.2		

Figura 5.38 Imagen de MEB-EDS de jales oxidados color café ácidos de la ZM2 donde se pueden observar partículas donde predominan S-Zn-Fe (posiblemente esfalerita) y una costra de alteración alrededor de la esfalerita, donde predomina Fe (posiblemente Fe-oxihidróxidos) que contienen trazas Ni, Zn, Ag y Sb.

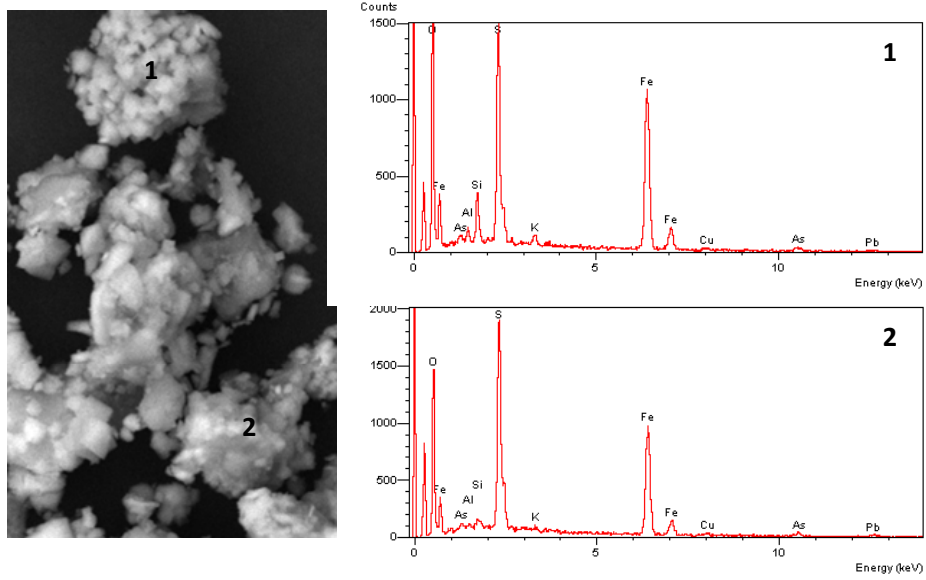


Fig. 5.39 Imagen de MEB de jales oxidados color café ácidos de la ZM2 donde se pueden observar partículas de Fe-S-As-Pb-K que podría asociarse al mineral denominado (fig. 5.37) beudantita que fue identificado por DRX

VI DISCUSIÓN

6.1 Problemática potencial para el ambiente relacionada con los jales de las ZM1 y ZM2, que están determinados por la composición mineralógica.

En la ZM1 se estudiaron jales inalterados de color gris y jales oxidados de color café; en cambio en la ZM2 solamente se identificaron jales oxidados de color café. Ambas presas están sujetas a la acción de los agentes del intemperismo.

En los jales inalterados grises se identificaron minerales primarios que están presentes desde el yacimiento, como pirita (Fe_2S), esfalerita (ZnS), galena (PbS), arsenopirita (FeAsS) y calcopirita (FeCuS). También se identificaron cuarzo (SiO_2), calcita (CaCO_3), plagioclasa ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$), clorita ($\text{MgAl}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})$), ortoclasa (KAlSi_3O_8) y muscovita ($\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$).

Los minerales secundarios identificados en los jales oxidados son oxihidróxidos de Fe (FeOOH), yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), jarosita ($\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$) y caolinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$); adicionalmente, en los jales oxidados de la ZM2 se identificó beudantita ($\text{PbFe}_3(\text{AsO}_4)(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$). También se identificaron minerales primarios residuales que resistieron la alteración por que quedaron protegidos debido a la precipitación en su superficie de compuestos oxidados o que quizá están en proceso de oxidación, como la pirita (Fe_2S), arsenopirita (FeAsS), esfalerita (ZnS) y algunos aluminosilicatos como clorita ($\text{MgAl}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})$), y ortoclasa (KAlSi_3O_8), además del cuarzo (SiO_2). También se identificaron en los jales oxidados, compuestos que podrían ser asociados a esfalerita (ZnS) con trazas de Cd, Fe-oxihidróxidos y aluminosilicatos alterados con trazas de As, Pb, Zn y Cu.

En los jales inalterados grises de la ZM1 hay poca presencia de minerales secundarios, esto probablemente a un incipiente proceso de oxidación o a que sean el producto de la alteración supergénica que ocurrió en el yacimiento del cual provienen estos residuos.

La composición mineralógica de estos jales estudiados, permite inferir la existencia de dos problemas potenciales para el ambiente relacionados con estos residuos mineros:

1. El primero es que hay partes en las presas de las dos zonas estudiadas, donde los jales oxidados generan lixiviados ácidos ($\text{pH} = 2.4 - 5.1$). Así mismo, las pruebas pronósticos de Balance Ácido-Base en los jales inalterados de la ZM2 indican que estos jales, serán generadores de acidez ya que su "PA" es mayor ($\text{mediana}_{\text{PA}} = 70 \text{ CaCO}_3/\text{Ton}$) que su "PN" ($\text{mediana}_{\text{PN}} = 52 \text{ CaCO}_3/\text{Ton}$), lo que indica mayor cantidad de sulfuros metálicos (cuya oxidación genera acidez) que calcita y aluminosilicatos (cuyas disolución consume acidez).
2. El otro problema, es que los minerales y compuestos identificados constituyen la fuente de EPT's, que al estar sujetos a la dispersión hídrica y eólica, representan un peligro para el entorno pues las concentraciones totales de EPT's son relativamente altas: Fe (3.9 – 6.4 %, ZM1 y 3.1 – 13.9%, ZM2), Pb (885 – 2462 mg/kg, ZM1 y 378 – 4932 mg/kg, ZM2), Zn (423 – 2931 mg/kg, ZM1 y 58 – 8432 mg/kg, ZM2), As (2542 – 7055 mg/kg, ZM1 y 190 – 1170 mg/kg, ZM2), Cu (78 – 208 mg/kg, ZM1 y 25 – 233 mg/kg, ZM2) y Cd (17 – 47 mg/kg, ZM1 y 1 – 37 mg/kg, ZM2).

6.2 Generación de acidez y neutralización en jales de las ZM1 y ZM2

6.2.1 Identificación de jales generadores de acidez y jales No generadores de acidez

La generación de drenaje ácido en los jales de las dos zonas estudiadas es producto de la oxidación de los sulfuros metálicos. Aunque, cuando existe material con potencial de neutralización, las soluciones que drenen tendrán un pH entre 5.5 y 7.5.

Los resultados indican que en las dos zonas de estudio (ZM1 y ZM2) coexisten jales oxidados generadores potenciales de acidez y no generadores potenciales de acidez, pues, los valores bajos de pH ($\text{pH} = 3.0 - 5.1$ en ZM1 y $\text{pH} = 2.4 - 4.2$ en ZM2) en los lixiviados acuosos de jales oxidados de algunas partes de las presas estudiadas en ZM1 y ZM2, indican que son generadores de acidez. En lo sucesivo al grupo de jales, de ambas zonas de estudio, que son generadores de acidez se les denomina "Jales del Grupo A".

Sin embargo, en otras partes de los jales de las dos zonas, los lixiviados acuosos de jales oxidados tienen valores de pH prácticamente neutros ($\text{pH} = 7.1 - 7.6$ en ZM1 y $\text{pH} = 6.2 - 7.2$ en ZM2), lo que significa que la acidez generada ha sido eficientemente neutralizada por la disolución y alteración

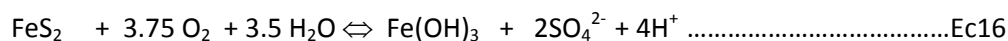
de minerales básicos (carbonatos, aluminosilicatos, etc.). En estas partes de la presas los jales NO son generadores potenciales de acidez. En lo sucesivo al grupo de jales que NO son generadores potenciales de acidez se le denomina “Jales del Grupo B”.

6.2.2 Oxidación de los sulfuros metálicos y generación de drenaje ácido

Para el “Grupo A” (jales generadores potenciales de drenaje ácido), el proceso geoquímico que ha permitido la generación de condiciones acidas (H^+) y la liberación de sulfatos (SO_4^{2-}) es la oxidación de la pirita, que es el sulfuro metálico más abundante en las dos zonas de estudio. También se identificó la oxidación de los otros sulfuros metálicos como la esfalerita, galena, arsenopirita y calcopirita, los cuales también han contribuido a la generación de acidez.

A) Oxidación de la Pirita

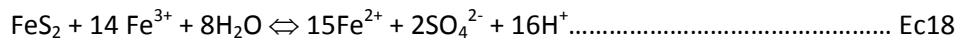
La oxidación de la pirita posiblemente ocurrió al inicio por la acción del oxígeno como se muestra en la siguiente ecuación:



Sin embargo, según disminuye el pH, la cantidad de Fe(III) soluble aumenta y este ión reemplazó al oxígeno (O_2) como el agente oxidante principal de la pirita (Jambor y Blowes, 1994); potencializando la producción de protones (acidez)



Ya que un mol de pirita con oxígeno libera 4 moles de protones “ H^+ ”, ; mientras que con “ Fe^{3+} ” soluble (Ec 18) se genera hasta 16 moles de “ H^+ ”; lo que explica que en ciertas áreas de las presas el pH disminuya hasta 2.4

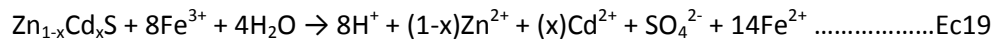


La identificación en el “Grupo A” con pH ácido de sulfuros metálicos (pirita, arsenopirita y esfalerita), se explicó en párrafos anteriores, como consecuencia de la protección de las partículas minerales con minerales oxidados, principalmente oxihidróxidos de Fe identificados por

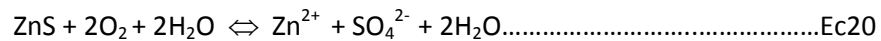
microscopía óptica y MEB-EDS, pero también se observaron sulfuros que estaban en proceso de oxidación (ver Fig. 5.24, 5.25 de la sección 5.6.2B y Fig. 5.35, 5.36 y 5.37).

B) Oxidación de la esfalerita

Una consecuencia de importancia ambiental es la oxidación de la esfalerita, ya que en algunos casos contiene Cd, situación por la que se denomina “esfalerita cádmica” ($Zn_{1-x}Cd_xS$), la cual se muestra en la siguiente reacción (Ec19).

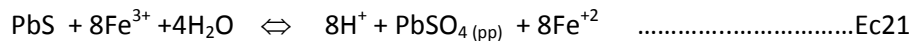


De acuerdo Jenninngs et al. (1999), la oxidación de la esfalerita es similar a la de la pirita, esta se lleva a cabo por la acción oxidante del oxígeno, como se muestra en la siguiente ecuación



C) Oxidación de la galena (PbS)

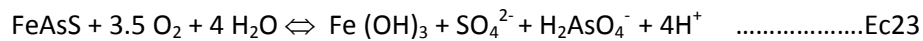
La galena (PbS), que únicamente fue identificada en jales oxidados neutros y grises, se oxida por un proceso similar al de la esfalerita (Jenninngs et al. ,1999 y Lin 1997), que se muestra a continuación:



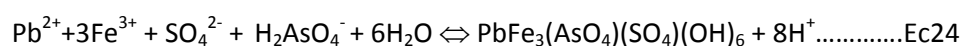
Como puede observarse en la Ec. 21, el principal producto de oxidación es la anglesita ($PbSO_4$) que es insoluble bajo condiciones ácidas y, por lo tanto, controla la movilidad del plomo en ambientes ácidos.

D) Oxidación de la arsenopirita (FeAsS)

La arsenopirita (FeAsS) es otro sulfuro metálico residual que se identificó en los jales oxidados ácidos y cuya oxidación se muestra en la siguiente ecuación ((Jenninngs et al.,1999).



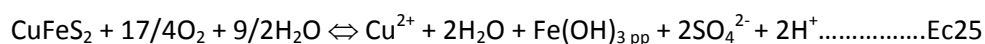
En este proceso se liberan arseniatos (H_2AsO_4^-), que contiene As el cual es un contaminante identificado en cuerpos de agua y suelos en México y otros países. Sin embargo, el As en estado de oxidación pentavalente presenta cargas a partir de un pH entre 2.6 - 2.9 y puede ser retenido por los oxihidróxidos de Fe o precipitar como arseniatos insolubles. Además, como se comentó anteriormente en la ZM2 se identificó la beudantita ($\text{PbFe}_3[\text{SO}_4][\text{AsO}_4](\text{OH})_6$), que se forma de acuerdo a Roussel et al (2000) en un medio rico en SO_4^{2-} , Fe^{3+} y Pb^{2+} y produce beudantita y protones (ver Ec. 24).



La presencia de la beudantita es importante desde el punto de vista ambiental, ya que ha sido reportada como uno de los principales controles de la movilidad del As y Pb en jales oxidados y ácidos (Roussel et al., 2000; Romero et al. 2007).

E) Oxidación de la calcopirita (FeCuS_2)

La calcopirita (FeCuS_2), es otro sulfuro metálico que fue identificado en los jales inalterados de color gris y en los jales oxidados neutros;. Jennings et al. (2000), ha propuesto la siguiente reacción de oxidación de la calcopirita:



Es muy importante señalar que el Fe^{2+} liberado, en las reacciones de oxidación de los sulfuros metálicos identificados en este estudio (Ec18, Ec19, Ec20 y Ec21), en presencia de oxígeno y en condiciones ácidas (H^+), se puede oxidar a Fe^{3+} (Ec26), el cual reemplaza al oxígeno (O_2) como agente oxidante principal, potencializando la generación de protones.



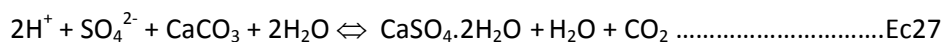
Estos procesos de oxidación inorgánica pueden ser catalizados (aceleran la reacción hasta 1 millón de veces) por la presencia de bacterias como las *Acidithiobacillus ferrooxidans*. Esta aceleración de la oxidación bacteriana se puede ilustrar con la producción de sulfatos presentada por Stum y Morgan (1981) en la Fig. 3.1.

Tabla 6.2.1.- Agente oxidante de sulfuros metálicos y los iones generados.

Mineral	Formula	Agente oxidante	Iones	Citas
Pirita	(FeS ₂)	3.75O ₂	SO ₄ ²⁻ y H ⁺	Jambor y Blowes, 1994
Pirrotita	(Fe _{1-x} S)	(2 - x/2)O ₂	(1-x) Fe ²⁺ , SO ₄ ²⁻ y 2xH ⁺	Nicholson, 1994
Arsenopirita	(FeAsS)	3.25 O ₂	Fe ²⁺ , SO ₄ ²⁻ y H ₃ AsO ₄	Jenninngs et al.,1999
Galena	(PbS)	2O _{2(aq)}	PbSO ₄	Jenninngs et al. ,1999 y Lin 1997
Esfalerita	(ZnS)	2O _{2(aq)}	Zn ²⁺ y SO ₄ ²⁻	Jenninngs et al. (1999)
Calcopirita	(FeCuS ₂)	4O _{2(aq)}	Cu ²⁺ , Fe ²⁺ y SO ₄ ²⁻	Hiskel, 1993
La oxidación de los sulfuros genera sulfatos (SO ₄ ²⁻), protones (H ⁺), arseniatos (H _n AsO ₄ ³⁻ⁿ) y iones metálicos (Fe ²⁺ , Al, Cu ²⁺ , Zn ²⁺ y Cd ²⁺).				

6.2.3 Disolución y alteración de calcita y minerales de la familia de los aluminosilicatos en condiciones ácidas

La interacción de los lixiviados ácidos y ricos en sulfatos, producto de la oxidación de los sulfuros metálicos, propició la disolución de la calcita (CaCO₃) (principal mineral con potencial de neutralización identificado en los jales de estudio) y la precipitación de yeso (Ec27), que es el mineral secundario más abundante identificado por las técnicas de DRX en este estudio.



Sin embargo, la disolución de la calcita no fue suficiente para poder neutralizar toda la acidez generada por la oxidación de los sulfuros metálicos y a medida que este mineral se agotó o se volvió inaccesible, el pH de los lixiviados acuosos de estos jales disminuyó hasta los valores que se determinaron en este estudio (pH = 3.0 - 5.1 en ZM1 y pH = 2.4 – 4.2 en ZM2).

Las observaciones por microscopía óptica indican que la calcita se disolvió totalmente en los jales oxidados ácidos de la ZM2; pero que en los jales oxidados ácidos de la ZM1 se volvió inaccesible debido a costras de Fe-oxihidróxidos que la rodean (ver Fig. 5.23).

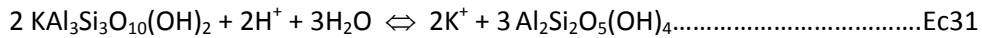
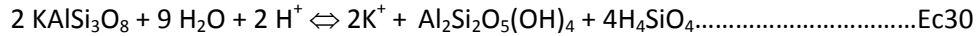
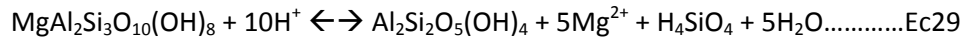
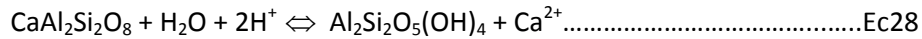
Bajo las condiciones ácidas del medio, cuando la calcita se agotó o fue inhibida su capacidad de neutralización, algunos minerales de la familia de los aluminosilicatos asumieron el papel principal como agentes de neutralización.

De los minerales de la familia de los aluminosilicatos, reportados en la literatura (ver Tabla 3.2 de este documento), que pueden contribuir a la neutralización del drenaje ácido en los jales de estudio solamente se identificaron: plagioclasa ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$), clorita ($\text{Mg}_5\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_8$), ortoclasa (KAlSi_3O_8) y muscovita ($\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$), que contienen elementos alcalino y alcalinotérreos.

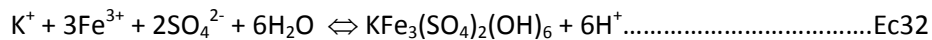
De estos minerales con potencial de neutralización, las plagioclasas se alteran más fácilmente, seguida de la clorita; mientras que los feldespatos-K (ortoclasa) y la muscovita lo hacen muy lentamente. En la Tabla 3.2 de este documento se reporta que la siguiente reactividad relativa (escala: 1 – 0) para los minerales de la familia de los aluminosilicatos que tiene potencial para la neutralización:

- plagioclasas (anortita) = 0.6
- clorita = 0.4
- feldespatos potásicos (ortoclasa) y muscovita = 0.01

Las observaciones por microscopía óptica y MEB-EDS aportan evidencias de la alteración de los aluminosilicatos, esto indica que están participando en el proceso de neutralización de la acidez; pero su capacidad de neutralización fue inhibida debido a la formación de costras de Fe-oxihidróxidos que se encuentra rodeándolos, lo que tiene consecuencias negativas, desde el punto de vista ambiental; ya que disminuyen la disponibilidad de los aluminosilicatos para participar en el proceso de neutralización, de la acidez generada; y por lo tanto no contribuyeron de manera significativa para elevar el pH de los lixiviados ácidos de los “Jales del Grupo A”, donde los valores de pH indican condiciones de acidez extrema ($\text{pH} < 3.5$). Sin embargo, la alteración de los aluminosilicatos que neutralizan protones aumentó el pH de los lixiviados a valores que entre 3.5 a 5.5), En la disolución incongruente de la plagioclasa ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$), clorita ($\text{MgAl}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_8$), ortoclasa (KAlSi_3O_8) y muscovita ($\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$), ocurre en medio ácido (H^+) y propicia la liberación de iones de calcio (Ca^{2+}), magnesio (Mg^{2+}), potasio (K^+) y la precipitación de caolinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) de acuerdo a las reacciones Ec28, Ec29, Ec30 y Ec31 reportadas por Faure (1980). La caolinita ha sido identificada en los jales oxidados de las dos zonas de estudio.



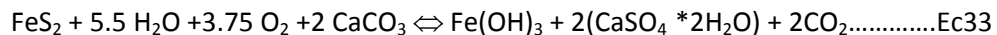
Los iones K^+ , liberados por la alteración de la ortoclasa y muscovita (Ec30 y Ec31) en presencia de Fe^{3+} y SO_4^{2-} generados por la oxidación de la pirita (Ec 16, Ec17 y ec18) tienden a precipitar como K-jarosita ($\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$) generando protones de acuerdo con la ecuación Ec32 reportada por McGregor et al (1998). La K-jarosita se identificó en los jales oxidados de las dos zonas de estudio.



La presencia de K-jarosita, que es un mineral estable en condiciones ácidas (McGregor y Blowes, 1998), es importante desde el punto de vista ambiental, ya que de acuerdo lo reportado por algunos autores limitan la movilidad de EPT como el Pb, Cu y Zn ya que estos iones sustituyen al Fe (Gieré et al. 2003; McGregor et al. 1998) y el As, pues los arseniatos pueden sustituir a los sulfatos.

6.2.4 Oxidación de los sulfuros metálicos y neutralización de la acidez

En los jales oxidados neutros la acidez generada por la oxidación de la pirita ha sido controlada por la capacidad amortiguadora de la calcita, que se describe a través de la ecuación Ec33, lo que explica que los extractos de las muestras de los jales oxidados de este grupo tengan un pH cercano al neutro (pH = 7.1 - 7.6 en ZM1 y pH = 6.2 -7.2 en ZM2).



El proceso de oxidación de la pirita acompañado de la disolución de la calcita (ec33) involucra la formación de yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) y oxihidróxidos de Fe como es el $\text{Fe}(\text{OH})_3$, que fueron los minerales secundarios más abundantes que se identificaron en los jales oxidados neutros

Como se comentó, la solubilidad de los hidróxidos de Fe ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) disminuye considerablemente a medida que el pH aumenta y alcanza el mínimo de solubilidad a valores de pH entre 6.5 y 7.5 (Cornell y Schwertmann, 1996; Lin, 1997); por lo que bajo condiciones con valores de pH entre 6.2 – 7.6, de los lixiviados de los “Jales del Grupo B”, es poco probable la presencia del ión férrico (Fe^{3+}), que proviene de la disolución de los ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) bajo condiciones ácidas (Ec17), ocasionando que la oxidación de los otros sulfuros metálicos identificados en los jales de estudio (esfalerita, galena, arsenopirita y calcopirita) pudo haber ocurrido por la acción del oxígeno (Ec20, Ec22, Ec23 y Ec25), con la subsecuente liberación de As y metales pesados en forma iónica.

Los análisis por DRX y microscopía óptica y SEM-EDS indican que los Fe-oxihidróxidos ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) son abundantes en los jales del “ Grupo B”, los cuales estables bajo las condiciones de pH de estos residuos; y controlan la movilidad del los EPT incluyendo al As (Courtin-Nomade et al. 2003; Dold y Fontboté 2001; Foster et al.1998)

En estos jales se observó la presencia de minerales primarios como sulfuros metálicos (pirita) y minerales carbonatados (calcita) y aluminosilicatos (clorita, muscovita) y cuarzo. La presencia de minerales primarios y secundarios puede explicarse considerando que los procesos geoquímicos como la oxidación de sulfuros, disolución calcita y alteración de los aluminosilicatos aún siguen en proceso. Sin embargo, los resultados obtenidos indican que se debe a la inhibición de las reacciones de oxidación y neutralización por la precipitación en la superficie de las partículas minerales de compuestos oxidados, especialmente se observó la formación de costras de oxihidróxidos de Fe en partículas de sulfuros y aluminosilicatos. En la calcita la formación de costras se observó únicamente en los jales del “Grupo B” de la ZM2, lo cual se puede deber a la cantidad de esta sustancia en relación con los aluminosilicatos o también a que el Fe presente mayor afinidad con superficies donde hay Al y Si

La costra oxihidróxidos de Fe alrededor de estos minerales parece disminuir la disponibilidad de los sulfuros para la oxidación, y de los carbonatos y plagioclasas para la neutralización. Este fenómeno no se mide en las pruebas de balance ácido-base que señala la normatividad mexicana, y es una fuente importante de error, pues dos tipos de jales con la misma cantidad de sulfuros oxidables y carbonatos pueden tener diferente capacidad de neutralización.

Es importante señalar que en jales oxidados neutros, la alteración de los aluminosilicatos dependió de las condiciones climáticas de las dos zonas de estudio, y de la presencia de iones H^+ . Por lo tanto, su papel en el proceso de neutralización varió en los jales neutros de la ZM1 donde existe un clima semidesértico, aquí las condiciones climáticas fueron poco importante, en contraste con los jales neutros de la ZM2 donde existe un clima tropical donde estas condiciones fueron muy importante.

En los jales del “Grupo B” de la ZM2, se observó la alteración en partículas de aluminosilicatos y silicatos, lo que podría indicar que al volverse inaccesible la calcita por las costras de oxihidróxidos de Fe que la rodean, los protones atacan a los aluminosilicatos y silicatos. Así mismo, la presencia de caolinita en estos jales es otra evidencia de la participación de los aluminosilicatos en el proceso de neutralización de estos jales, ya que como se mencionó anteriormente, la disolución incongruente en medio ácido de plagioclasa ($CaAl_2Si_2O_8$), clorita ($MgAl_2Si_3O_{10}(OH)$), ortoclasa ($KAlSi_3O_8$) y muscovita ($KAl_3Si_3O_{10}(OH)_2$) deriva en la formación de caolinita ($Al_2Si_2O_5(OH)_4$).

Las evidencias de que los procesos geoquímicos de oxidación, generación de drenaje ácido (DA) y neutralización han llegado a su final en los jales oxidados neutros “ Grupo B”, y por lo tanto no son, actualmente, generadores de DA y no los serán en el futuro, no concuerdan con los resultados de las pruebas de Balance Ácido-Base “BAB (ver tabla 5.5 de este documento)⁶, que indican que estos jales aún son generadores potenciales de acidez, ya que el potencial de acidez “PA” (83 – 314 kg $CaCO_3$ /Ton) es mayor que el potencial de neutralización “PN” (34 - 214kg $CaCO_3$ /Ton)..

Estos resultados indican que la prueba BAB presenta serias limitaciones, pues se basa en medir la capacidad de formar drenaje ácido, cuantificando la concentración total de piritita y calcita, sin considerar a otros sulfuros oxidables y tampoco a aluminosilicatos alcalinos con capacidad de neutralización; y finalmente tampoco considera los fenómenos de precipitación sobre las partículas minerales que inhiben su reactividad.

⁶ Prueba indicada en la Norma Oficial Mexicana NOM-141-SENARNAT-2003 para valorar la peligrosidad de los jales por su capacidad para la generación de drenaje ácido

6.3 Influencia de la composición mineralógica de los jales de estudio en la movilidad de EPT y su relación con el peligro que representan para el entorno

En general los EPT son más solubles en medio ácido que bajo condiciones de neutralidad o básicas, lo que explica que de manera general, en los lixiviados neutros la concentración geodisponible de EPT es menor que la determinada en los lixiviados ácidos (ver Tabla 5.4 y Fig. 5.8). También se debe considerar que los sulfuros de los EPT son muy insolubles, y bajo condiciones neutras su intemperismo y, por lo tanto, la liberación de estos elementos es mucho menor que bajo condiciones ácidas.

6.3.1 Lixiviados acuosos neutros de los jales inalterados de la ZM1

En los lixiviados neutros de los jales inalterados de la ZM1 las concentraciones geodisponibles mínimas de As, Cd, Pb, Cu, Zn y Fe fueron inferiores al límite de detección (LD)⁷ de la técnica de análisis; y las concentraciones máximas (mg/L) fueron: As = 0.125, Cd = 0.036, Cu < LD, Zn = 0.136 y Fe = 1.685. Estas concentraciones geodisponibles de EPT en los lixiviados de los jales inalterados grises son inferiores a los límites máximos permisibles (LMP) señalados en la Norma Oficial Mexicana (NOM-141)⁸, para los EPT regulados en la legislación mexicana, por lo que se clasifican como No peligrosos.

Las concentraciones geodisponibles relativamente bajas, en los jales inalterados son por que los EPT's están contenidos en los sulfuros metálicos.

6.3.2 Lixiviados acuosos neutros de los jales oxidados de la ZM1 y ZM2

Las concentraciones geodisponibles de los EPT en los lixiviados de los jales oxidados neutros de la ZM1 son menores que las determinadas en los lixiviados de la ZM2. En la ZM1, las concentraciones geodisponibles (mg/L) alcanzaron un máximo de: As = 0.002, Cd < LD, Pb < LD, Cu < LD, Zn = 0.015 y Fe < LD. En cambio en los lixiviados de la ZM2 se determinaron concentraciones máximas de: As = 0.459, Cd = 0.53, Pb = 0.536, Cu < LD, Zn = 19.3 y Fe < LD.

⁷ LD_{arsénico} = 0.004 mgL⁻¹, LD_{cadmio} = 0.06 mgL⁻¹, LD_{cobre} = 0.04 mgL⁻¹, LD_{plomo} = 0.3 mgL⁻¹, LD_{zinc} = 0.05 mgL⁻¹, LD_{hierro} = 0.1 mgL⁻¹

⁸ LMP_{arsénico} = 5.0 mgL⁻¹, LMP_{cadmio} = 1.0 mgL⁻¹, LMP_{plomo} = 5.0 mgL⁻¹. El cobre, zinc y hierro no están regulados en la Normatividad ambiental mexicana.

Las concentraciones geodisponibles mínimas de estos EPT en la ZM1 fueron inferiores al límite de detección (LD). En la ZM2, las concentraciones geodisponibles de Cd, Cu y Fe también fueron inferiores al LD y las concentraciones mínimas (mg/L) de As, Pb y Zn fueron 0.09, 0.02 y 0.01, respectivamente.

Las menores concentraciones en los lixiviados de la ZM1 se debe probablemente a que el pH es ligeramente mayor (pH promedio = 7.25) comparado con el pH de los lixiviados de la ZM2 (pH promedio = 6.88). Sin embargo, las concentraciones geodisponibles de EPT en los lixiviados de los jales oxidados neutros de ambas zonas son inferiores a los límites máximos permisibles (LMP) señalados en la Norma Oficial Mexicana (NOM-141)⁹, para los EPT regulados en la legislación mexicana, por lo que se pueden clasificar como No peligrosos de acuerdo a los criterios de esta NOM.

En los jales oxidados neutros y ligeramente básicos de las ZM1 y ZM2 se favorece la precipitación de oxihidróxidos de Fe, los cuales retienen arsénico y metales pesados por sorción como Pb, Cu y Zn (Goldberg, 1986; Fuller *et al.*, 1993; Bowell, 1994; Lin, 1997; Foster *et al.*, 1998; McGregor *et al.*, 1998, Romero *et al.*, 2007) lo que explicaría la baja movilidad de estos contaminantes. Esto se corroboró usando MEB-EDS en los jales oxidados neutros de las dos zonas de estudio.

En el caso del Zn, la concentración geodisponible relativamente altas en los lixiviados de los jales oxidados neutros se puede explicar por el hecho de que el Zn puede formar complejos acuosos con carbonatos y sulfatos en drenajes mineros neutros y ricos en sulfatos, que no presentan cargas por lo que su retención vía procesos de sorción es muy limitada (Romero *et al.*, 2010).

Adicionalmente, el análisis por MEB-EDS en los jales oxidados neutros de la ZM2 permitió la identificación de partículas ricas en Fe-Si-Ca-Mn (posibles silicatos) con trazas de algunos metales de interés de este estudio como son el Cu, Zn y Cd (Fig. 5.31); lo que aporta evidencias del papel activo de los silicatos en la retención de los elementos tóxicos que se liberan durante la oxidación de los sulfuros metálicos.

⁹ LMP_{arsénico} = 5.0 mgL-1, LMP_{cadmio} = 1.0 mgL-1, LMP_{plomo} = 5.0 mgL-1. El cobre, zinc y hierro no están regulados en la Normatividad ambiental mexicana.

6.3.3 Lixiviados acuosos ácidos de los jales oxidados de la ZM1 y ZM2

Las concentraciones geodisponibles de los EPT en los lixiviados de los jales oxidados ácidos de la ZM1 son menores que las determinadas en los lixiviados de la ZM2. En la ZM1, las concentraciones geodisponibles (mg/L) alcanzaron un máximo de: As = 0.311, Cd = 0.101, Pb = 0.171, Cu < LD, Zn = 10.98 y Fe = 4.9. En cambio en los lixiviados de la ZM2 se determinaron concentraciones máximas de: As = 4.2, Cd = 0.89, Pb = 0.49, Cu = 4.65, Zn = 185.5 y Fe = 130.2.

Las concentraciones geodisponibles mínimas de Cd, Pb, Cu y Fe en la ZM1 fueron inferiores al límite de detección (LD); mientras que las concentraciones geodisponibles mínimas (mg/L) de As y Zn fueron 0.001 y 0.346, respectivamente. En la ZM2, las concentraciones geodisponibles de Cd, Cu y Fe también fueron inferiores al LD y las concentraciones mínimas (mg/L) de As, Pb y Zn fueron 0.039, 0.038 y 2.447, respectivamente.

Las menores concentraciones en los lixiviados de la ZM1 se debe probablemente a que el pH es ligeramente mayor (pH promedio = 3.6) comparado con el pH de los lixiviados de la ZM2 (pH promedio = 3.0). Sin embargo, las concentraciones geodisponibles de EPT en los lixiviados de los jales oxidados neutros son inferiores a los límites máximos permisibles (LMP) señalados en la Norma Oficial Mexicana (NOM-141)¹⁰, para los EPT regulados en la legislación mexicana, por lo que se pueden clasificar como No peligrosos de acuerdo a los criterios de esta NOM.

En los lixiviados acuosos de los jales oxidados y ácidos se determinaron los valores máximos de las concentraciones geodisponibles de EPT, debido a que en el medio ácido se favorece la disolución de minerales que contienen a estos EPT.

Aunque los Fe-oxihidróxidos con trazas de los EPT de interés (As, Cd, Pb, Cu y Zn) fueron identificados pro MEB-EDS, en el medio ácido de los jales oxidados de las ZM1 y ZM2 los Fe-oxihidróxidos no son estables, lo que explica las concentraciones geodisponibles relativamente altas de Fe y, por lo tanto, su papel en el control del As y otros EPT posiblemente es de menor

¹⁰ LMP_{arsénico} = 5.0 mgL⁻¹, LMP_{cadmio} = 1.0 mgL⁻¹, LMP_{plomo} = 5.0 mgL⁻¹. El cobre, zinc y hierro no están regulados en la Normatividad ambiental mexicana.

importancia que en las zonas con jales neutros, no son un control importante en la retención de arsénico y metales pesados.

Sin embargo, las bajas concentraciones geodisponibles de As y Pb en muestras de lixiviados ácidos puede ser explicada por la precipitación de la beudantita ((PbFe₃[SO₄][AsO₄][OH]₆),) que es estable en medio ácido y ha sido identificado en los jales ácidos de la ZM2.

Aunque nuestros resultados no aportan evidencias de retención de contaminantes en K-jarosita, su presencia, que fue debidamente comprobada en este estudio, podría jugar un papel importante en la retención de algunos metales pesados en el medio ácido y ser la explicación de la baja geodisponibilidad del Pb, Cu, Zn y Cd en los jales de estudio. Porque la K-jarosita es un control importante en la movilidad de Pb, Zn y Cd (Gieré et al. 2003; McGregor et al. 1998; Romero et al. 2007).

Las concentraciones totales de elementos potencialmente tóxicos son las siguientes: Pb (885 – 2462 mg/kg, ZM1 y 378 – 4932 mg/kg, ZM2), Zn (423 – 2931 mg/kg, ZM1 y 58 – 8432 mg/kg, ZM2), As (2542 – 7055 mg/kg, ZM1 y 190 – 1170 mg/kg, ZM2), Cu (78 – 208 mg/kg, ZM1 y 25 – 233 mg/kg, ZM2) y Cd (17 – 47 mg/kg, ZM1 y 1 – 37 mg/kg, ZM2). Desde el punto de vista ambiental se consideran peligrosas, ya que los jales pueden ser transportados por aire o agua, y representan un riesgo potencial para los suelos y cuerpos de agua circundantes e inclusive para la biota y población. Al estar sujetos a la dispersión hídrica y eólica, representan un riesgo para el entorno determinado en este estudio. Sin embargo se clasifican como no peligrosos porque la NOM 141 no considera la dispersión eólica ni las concentraciones totales como parámetros para definir su grado de peligrosidad. Las concentraciones geodisponibles únicamente representan el riesgo bajo las condiciones que existen en la presa de jales especialmente los valores de pH y pE, pero al ser arrastrados por agua o viento a otras zonas la cantidad geodisponible puede cambiar drásticamente. Además, la fracción que se dispersa por aire puede afectar a la biota o población humana local.

VII. CONCLUSIONES

1. Existen evidencias de la influencia de la mineralogía de los jales de la ZM1 y la ZM2 en el comportamiento geoquímico y la peligrosidad que representa para el entorno este material.

En la ZM1 se identificaron jales inalterados de color gris y jales oxidados de color café; en cambio en la zona de estudio ZM2 solamente se identificaron jales oxidados de color café. Con los que se pudo determinar la siguiente composición mineralógica:

a) Jales inalterados: Se identificaron minerales primarios como pirita, esfalerita, galena, arsenopirita y calcopirita. También se identificaron cuarzo, calcita, plagioclasa, clorita, ortoclasa y muscovita.

b) Jales oxidados: Predominan minerales secundarios como oxihidróxidos de Fe, yeso, K-jarosita y caolinita; adicionalmente, en los jales oxidados de la ZM2 se identificó beudantita. También fue posible identificar sulfuros metálicos primarios que resistieron el proceso de oxidación como la pirita, arsenopirita y esfalerita; y aluminosilicatos primarios que resistieron los procesos de alteración como clorita y ortoclasa, además del cuarzo. También se identificaron compuestos que podrían ser asociados a esfalerita con trazas de Cd, oxihidróxidos de Fe y aluminosilicatos alterados con trazas de As, Pb, Zn y Cu.

2. Aunado a esto, se observaron dos problemas potenciales para el ambiente que están relacionados con la composición mineralógica de los jales:

a) Generación potencial de drenaje ácido: i) Hay partes en las presas de las dos zonas estudiadas, donde los jales oxidados generan lixiviados ácidos ($\text{pH} = 2.4 - 5.1$). ii) Las pruebas pronósticos de Balance Ácido-Base en los jales inalterados de la ZM1 indican que estos jales, cuando se oxiden en el futuro, serán generadores de acidez ya que su potencial de acidez es mayor que su potencial de neutralización, lo que indica mayor cantidad de sulfuros metálicos que calcita y aluminosilicatos. Estos resultados indican que estos jales se deben clasificar como peligrosos por su capacidad para la

generación de drenaje ácido, de acuerdo a los criterios señalados en la Norma Oficial Mexicana en materia de jales (NOM-141).

- b) Fuente de contaminación de EPT's: Los minerales y compuestos identificados en los jales de estudio constituyen la fuente de EPT's, que al estar sujetos a la dispersión hídrica y eólica, representan un peligro para el entorno debido a las concentraciones totales relativamente altas de los EPT's que se determinaron en este estudio.

3. En las dos zonas de estudio (ZM1 y ZM2) coexisten jales oxidados generadores potenciales de acidez (Grupo A) y NO generadores potenciales de acidez (Grupo B). La oxidación de la pirita, mineral más abundante en las dos zonas de estudio, ha originado la generación de acidez (H^+). La oxidación de los otros sulfuros metálicos identificados (esfalerita, galena, arsenopirita y calcopirita) también ha contribuido a la generación de condiciones ácidas en ambos jales.

4. En el "Grupo A", los lixiviados son ácidos ($pH = 2.4 - 5.1$), debido a que la capacidad de neutralización de los minerales alcalinos, se consumió totalmente o fue inhibida por las costras de oxihidróxidos de Fe que se observaron alrededor de estos minerales. El pH de los lixiviados de estos jales varía de $pH < 3.5$ a uno de $3.5 < pH < 5.5$. Bajo las condiciones de extremada acidez, el hierro férrico (Fe^{3+}), reemplazó al oxígeno como el oxidante principal, lo que potencializó la oxidación de la pirita y propició la oxidación esfalerita cádmica y de la galena.

5. En el "Grupo B" la acidez generada por la oxidación de los sulfuros metálicos ha sido eficientemente consumida por la disolución de la calcita y alteración de aluminosilicatos, por lo que los lixiviados de los jales oxidados tengan un pH cercano al neutro ($pH = 6.2 - 7.6$).

6. En los jales neutros de ZM1 y ZM2 no se favorece la disolución de los minerales con contenido de EPT's, en cambio en los jales ácidos ocurre lo contrario; pues, de manera general, en los lixiviados neutros las concentración geodisponible de EPT son menores que las determinadas en los lixiviados ácidos. Sin embargo las concentraciones geodisponibles de los EPT, tanto en los lixiviados neutros como ácidos, son inferiores a los límites máximos permisibles (LMP) señalados en la NOM-141, por lo que se pueden clasificar como no peligrosos, por su toxicidad:

a) Las bajas concentraciones geodisponibles de EPT's en los lixiviados neutros de los jales inalterados grises son bajas. Estas bajas concentraciones geodisponibles se deben a que, los EPT's están contenidos en los sulfuros metálicos que son químicamente estables bajo las condiciones actuales de los sitios.

b) Las relativamente bajas concentraciones geodisponibles de EPT en los lixiviados neutros de los jales oxidados se debe a que en el medio neutro, se favorece la precipitación de oxihidróxidos de Fe, los resultados permiten concluir que estos últimos, están reteniendo en su estructura, probablemente, por sorción a elementos como As, Pb, Cu y Zn, liberados durante la oxidación de los sulfuros, lo que explicaría la baja movilidad de dichos contaminantes.

Adicionalmente a la retención de EPT en los oxihidróxidos de Fe, en los jales oxidados neutros de la ZM2, donde los aluminosilicatos muestran signos evidentes de alteración, los resultados aportan evidencias del papel activo de estos minerales alterados en la retención de Cu, Zn y Cd, que se liberan durante la oxidación de los sulfuros metálicos.

c) En varias muestras de los jales oxidados de ambas zonas, los lixiviados ácidos presentan los valores máximos de concentraciones geodisponibles de EPT. Sin embargo, en algunas muestras de estos lixiviados ácidos, las concentraciones geodisponibles de EPT fueron muy bajas y similares a las determinadas en los lixiviados neutros.

Las concentraciones geodisponibles altas de EPT en los jales oxidados ácidos se debe a que en estos jales los EPT están asociados preferentemente a oxihidróxidos de Fe, los cuales no son estables en el medio ácido, por lo que se disuelven liberando al medio concentraciones geodisponibles altas de Fe y de EPT's asociados.

Sin embargo, las bajas concentraciones geodisponibles de As y Pb en muestras de lixiviados ácidos pueden ser explicadas por la precipitación de beudantita, que es estable en medio ácido identificada en la ZM2. Así mismo, y aunque nuestros resultados no aportan evidencias de retención de contaminantes en K-jarosita, su presencia, fue comprobada, y esta misma podría jugar un papel importante en la retención de algunos metales pesados en el medio ácido y ser la explicación de la baja geodisponibilidad del Pb, Cu, Zn y Cd en los jales de estudio.

VII. BIBLIOGRAFIA

- Amaré, María Pilar, Orche, Enrique, Puche Octavio, 2008, Minería y Metalurgia de la Plata y del Azogue: Un puente entre España y América, Observatorio Ambiental de la Universidad de Vigo, p 1-15.
- Armienta M.A., Talavera O., Villaseñor G., Espinosa E., Pérez-Martínez I., Cruz O., Ceniceros N. y Aguayo A. (2004). Environmental behavior of metal from tailings in shallow rivers: Taxco, central Mexico, Transactions of the Institution of Mining and Metallurgy Section B-Applied Earth Science, 113, 76-82.
- Berry, L.G.; Mason, B.; Dietrich, R.V. (1983). "Mineralogy" (2nd edition). W. H. Freeman y Co., San Francisco.
- Blowes, D.W. and Jambor, J.L., 1990. The pore-water geochemistry and the mineralogy of the vadose zone of sulfide tailing, Waite Amulet, Quebec, Canada. Applied Geochem., 5 (3): 327-346.
- Camprubí, Antoni, Albinson, Tawn, 2006, Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana Volumen Conmemorativo del Centenario Revisión de Algunas Tipologías de Depósitos Minerales de México tomo LVIII, núm. 1, 2006, P. 27-81.
- Clark, K. F. Foster, C. T., Damon, P. E., 1982, Cenozoic mineral deposits and subduction related magmatic arcs in Mexico: Geological Society of America Bulletin, v. 93, p. 533- 544.
- Clark, Kenneth F., 1991, Depósitos de Oro y Plata en México, in Memorias Técnicas Asociación de Ingenieros de Minas, Metalurgistas y Geólogos de México, A. C., XIX Convención, p. 138-150.
- Coll-Hurtado, Atlántida, Sánchez-Salazar, María Teresa, Morales, Josefina, 2001, La Minería en México, Temas Selectos de Geografía de México, UNAM, Geografía, p 103- 119
- Comisión Nacional del Agua (CONAGUA), 2007, www.cna.gob.mx
- Consejo de Recursos Minerales (COREMI). 1999. Monografía Geológico – Minera del Estado de Guerrero. Consejo de Recursos Minerales, México.
- Consejo de Recursos Minerales (COREMI). 1991. Monografía Geológico – Minera del Estado de Zacatecas. Consejo de Recursos Minerales, México.

- Courtin–Nomade A., Neel C., Bril H. y Davranche M. (2002). Trapping and mobilization of arsenic and lead in former mine tailings – Environmental conditions effects. Bull. Soc. Geol. de France, 173, 479–485.
- Courtin–Nomade A., Bril H., Neel C. y Lenain J.F. (2003). Arsenic in iron cements developed within tailings of a former metalliferous mine – Enguiales, Aveyron, France. Appl. Geochem. 18, 395–408.
- Cox, Dennis P., Singer, Donald A., U. S. Geological Survey, 1986, Mineral Deposit Models, p. 82, 83, 90, 94, 95, 99-101, 130, 145-157, 165, 166, 175, 176
- Dold, Bernhard, 2003, Aguas Ácidas: formación, predicción, control y prevención, University of Lausanne, Suiza, (www.iimp.org.pe/mineria), p 1-9.
- Dold B. y Fontboté L. (2001). Element cycling and secondary mineralogy in porphyry copper tailings as a function of climate, primary mineralogy, and mineral processing. J. Geochem. Explor. 74, 3–55.
- Faure, G., 1998. Principles and applications of geochemistry. Prentice Hall. Second Edition, Upper Saddle River, New jersey 07458, 600 p.
- Fernández-Lomelín Pilar y Gutiérrez Ruiz Margarita (2000). Evaluación del contenido total y soluble de As en suelos impactados con jales mineros y su relación con la actividad enzimática (Deshidrogenadas).
- Foster A.L., Brown G.E., Tingle T.N. y Parks G.A. (1998). Quantitative arsenic speciation in mine tailings using X–ray absorption spectroscopy. Am. Mineral. 83, 553–568.
- Fukushi K., Sasak, M., Sato T., Yanase N. y Amano H.I. (2003). A natural attenuation of arsenic in drainage from an abandoned arsenic mine dump. Appl. Geochem. 18, 1267-1278.
- Gasparrini, Claudia, 1993, Gold and other Precious Metals From Ore to Market. Ed. Springer-Verlag 1ª. Ed., p 148-190.
- González Reyna, Genaro, 1956, Riqueza Minera y Yacimientos Minerales de México, Banco de México, Departamento de Investigaciones Industriales, 3ª. ed., p. 95-119.

- Gutiérrez, Margarita Eugenia y Moreno Turrent, Manuel, 1995. Los residuos en la minería mexicana, in Taller para el desarrollo sustentable. Residuos peligrosos en México, D.F., INE, pp. 37-44.
- Hedenquist, J.W., Izawa, E., Arribas, A. Jr., White, N.C., 1996, Epithermal gold deposits: styles, characteristics, and exploration: Resource Geology Special Publication, 1, 18 p.
- Hiskey, J.B., 1993. Chalcopyrite semiconductor electrochemistry and dissolution. In: Reddy, R.G., Weizenbach, R.N. (Eds.), The Paul E. Queneau International Symposium, Extractive Metallurgy of Copper, Nickel and Cobalt. Volume I: Fundamental Aspects. The Minerals, Metals y Materials Society, pp. 949–969.
- Industrial Minera México Sociedad Anónima (IMMSA), 1973, Yacimientos minerales metálicos del Distrito Minero de Taxco. Reporte interno Taxco, Guerrero, México.
- Jambor, J. L., 1994, Mineralogy of sulfide-rich Tailing and Their Oxidation Products in., Short course handbook in Environmental geochemistry of sulfide mine-wastes, mineralogical association of Canada, pp 58-102.
- Jambor, J. L. and Blowes, D. W., 1994, short course handbook in Environmental geochemistry of sulfide mine-wastes, mineralogical association of Canada, Chapter 3, 4, 9 and 10, pp 58-292.
- Jambor, J.L., Blowes, D.W., 1998, Theory and applications of mineralogy in environmental studies of sulfide-bearing mine waste, *en* Cabri, L.J., Vaughan, D.J. (eds.), Modern Approaches to Ore and Environmental Mineralogy: Ottawa, Canada, Mineralogical Association of Canada, Short Course Series, 27, 367-401.
- Jambor, J.L., Blowes, D.W., Ptacek, C.J., 2000. Mineralogy of mine wastes and strategies for remediation. In: European Mineralogical Union Notes in Mineralogy, Vol. 2, Environmental Mineralogy, Vaughan, D.J. and Wogelius, R.A. (Eds.), Chapter 7, Etsv University Press, Budapest, pp. 255-290.
- Jambor, J.L. (2000) The relationship of mineralogy to acid- and neutralization-potential values in ARD. in: Environmental Mineralogy: Microbial Interactions, Anthropogenic Influences, Contaminated Land and Waste Management (J.D. Cotter-Howells, L.S. Campbell, E. Valsami-Jones and M. Batchelder, editors). Mineralogical Society. Series, 9. Mineralogical Society, London. Hudson-Edwards, K.A., Macklin, M.G., pp. 141–159.

- Köppen, W. 1931. *Klimakarte der Erde*. Grundriss der Klimakunde, 2nd Ed., Berlin and Leipzig.
- LAFQA (Laboratorio de Análisis Físicos y Químicos del Ambiente) (2007). Diagnóstico ambiental de las presas activas de jales ubicadas en Charcas, San Luis Potosí. México D.F., Reporte elaborado para Grupo Minera México S.A. de C.V.
- LAFQA (Laboratorio de Análisis Físicos y Químicos del Ambiente) (2006). Manejo y control del drenaje ácido en la Unidad Minera de Taxco: Alternativas de tratamiento. México D.F., Reporte elaborado para Industrial Minera México S.A. de C.V.
- LAFQA (Laboratorio de Análisis Físicos y Químicos del Ambiente) (2007). Diagnóstico ambiental de las presas activas de jales ubicadas en Real de Ángeles, Zacatecas. México D.F., Reporte elaborado para Unidad Minera Real de Ángeles S.A. de C.V.
- Lin Z. (1997) Mobilization and retention of heavy metals in mill-tailings from Garpenberg sulfide mines, Sweden. *Sci. Total Environ.* 198, 13–31.
- Holmstrom H. y Ohlander B. (2001). Layers rich in Fe- and Mn-oxyhydroxides formed at the tailings-pond water interface, a possible trap for trace metals in flooded mine tailings. *J. Geochem. Explor.* 74, 189–203.
- Levy et al., 1997 D.B. Levy, K.H. Curtis, W.H. Casey and P.A. Rock, A comparison of metal attenuation in mine residue and overburden material from an abandoned copper mine. *Appl. Geochem.* 12, 203-211.
- Luther, G. W., III, Giblin, A., Howarth, R. W. and Ryans, R. A. (1982). Pyrite and oxidized iron mineral phases formed from pyrite oxidation in salt marsh and estuarine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 46: 2665-2669.
- Ljungberg J. y Ohlander B. (2001). The geochemical dynamics of oxidising mine tailings at Laver, northern Sweden. *J. Geochem. Explor.* 74, 57–72.
- McGregor R.G., Blowes D.W., Jambor J.L. y Robertson, W.D. (1998). The solid-phase controls on the mobility of heavy metals at the Copper Cliff tailings area, Sudbury, Ontario, Canada. *J. Contam. Hydrol.* 33, 247–271.
- Megaw, P. K. M., Ruiz, J., and Titley, S. R. 1988, High-Temperature, Carbonated Hosted Ag-Pb-Zn-(Cu) Deposits of Northern México, in Clark, Kenneth F. and Skinner, Brian J. (Eds.) A

Special Issue Devoted to the Geology and Mineral Deposits of Mexico: Economic Geology V83 N8, p. 1856-1885.

- Méndez, M., Armienta, M.A., 2003, Arsenic phase distribution in Zimapán mine tailings, México: *Geofísica Internacional*, 42(1), 131-140.
- Moncur M.C., Ptacek C.J., Blowes D.W. y Jambor J.L. (2004). Release, transport and attenuation of metals from an old tailings impoundment. *Appl. Geochem.* 20, 639–659.
- Morin, K.A., and N.M Hutt. 2001. Prediction of water chemistry in mine lakes: The minewall technique. *Ecological Engineering*, Vol. 17, p. 125 - 132.
- Nicholson, R.V. (1994). Iron-sulfide oxidation mechanisms: laboratory studies on The Environmental Geochemistry of Sulfide Mine Wastes. (D.W. Blowes y J.L. Jambor, Eds). Mineralogical Association of Canada, Ontario, pp 163-183.
- Ongley, L.K., Armienta, M.A., Heggeman, K., Lathrop, S.A., Mango, H., Miller, W., Pickelner, S., 2001, Arsenic removal from contaminated water by the Soyatal Formation, Zimapán Mining District, Mexico; A potential low-cost low-tech remediation system: *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, 1, 23-31.
- Pedrazas M. J. F., 1994, Sinopsis Histórica del municipio de Charcas del Estado de San Luis Potosí, Centro de Desarrollo Municipal, pp-14.
- Paktunc D., Foster A., Heald S. y Lanamme G. (2004). Speciation and characterization of arsenic in gold ores and cyanidation tailings using X-ray absorption spectroscopy. *Geochim. Cosmochim. Acta* 68, 969–983.
- Plumlee, G. 1999, The geology of mineral deposits. In *The Environmental Geochemistry of Mineral Deposits. Part A: Processes, Techniques, and Health Issues: Society of Economic Geologists, Inc., Reviews in Economic Geology*, vol. 6A, Chapter 3, Chelsea, MI. p. 71-116.
- Plumlee, G.S., and Nash, J. T. 1995, Geoenvironmental models of mineral deposits—fundamentals and application: U.S. Geological Survey, Open-File Report 95-831, p. 1-9.
- Plumlee, G., Smith K., Montour, M., Ficklin, W., Mosier, E., 1999, Geological controls on the composition of natural waters and mine waters draining diverse mineral-deposit types; in *The Environmental Geochemistry of Mineral Deposits. Part B: Case Studies and Research Topics*:

- Ramos-Arroyo Y.R., Prol-Ledesma R.M., Siebe-Grabach C., 2004, Características geológicas y mineralógicas e historia de extracción del Distrito de Guanajuato, México; Posibles escenarios geoquímicos para los residuos mineros: *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, 21(2), 268-284.
- Romero F.M., 2004. Procesos geoquímicos que controlan la movilidad de metales y metaloides en jales de sulfuros metálicos. "El fraile". Taxco Guerrero, Tesis Doctoral Ciencias de la Tierra, UNAM.
- Romero F.M., Armienta, M. A., González, G. H., 2007. Solid – phase control on the mobility of potentially toxic elements in an abandoned lead/zinc mine tailings impoundment, Taxco, México. *Applied Geochemistry*. 22 pp 109-127.
- Romero, F. M., Armienta, M. A., Gutiérrez, M. E., Villaseñor, G., 2008. Factores geológicos y climáticos que determinan la peligrosidad y el impacto ambiental de jales mineros. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*. 24: 43-54.
- Romero F. M., Gutiérrez M. E., 2010; Problemática ambiental asociada a jales en dos zonas mineras localizadas en el centro y sur de México. *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana*, 62, 1: 43-53
- Roussel C., Neel C. y Bril H. (2000). Minerals controlling arsenic and lead solubility in an abandoned gold mine tailing. *Sci. Total Environ*. 263, 209–219.
- Savage K.S., Tingle T.N., O'Day P.A., Waychunas G.A. y Bird D.K. (2000). Arsenic speciation in pyrite and secondary weathering phases, Mother Lode Gold District, Tuolumne 8, California. *Appl. Geochem*. 15, 1219–1244.
- Seal, R.R., II, and Hammarstrom, J.M., 2003, Geoenvironmental models of mineral deposits: examples from massive sulfide and gold deposits: *Environmental Aspects of Mine Wastes*, J.L. Jambor, D.W. Blowes, and A.I.M. Ritchie (eds.), Mineralogical Association of Canada Short Series, v. 31, p. 11-50.
- Sillitoe, R.H., y Hedenquist, J.W., 2003, Linkages between volcanotectonic settings, ore-fluid compositions, and epithermal Precious Metal Deposits: *Society of Economic Geologists, Special Publication Series*, núm. 10, p. 314-343.
- Simón, M., Martín, F., García, I., Bouza, P., Dorransoro, C., Aguilar, J. 2005. Interaction of limestone grains and acidic solutions from the oxidation of pyrite tailings. ***Environmental Pollution***, 135-1: 65-72.

- United States Environmental Protection Agency (USEPA), 1994, Acid Mine Drainage Prediction: Washington, D.C., U. S. Environmental Protection Agency, Technical Document EPA 530-R-94-036, 52p.
- Williamson and Rimstidt, 1992 M.A. Williamson and J.D. Rimstidt, Correlation between structure and thermodynamic properties of aqueous sulfur species, *Geochim. Cosmochim. Acta* 56 (1992), pp. 3867–3880.
- White, W.W., Lapakko, K.A., Cox, R.L., 1999, Static test methods most commonly used to predict acid-mine drainage; practical guidelines for use and interpretation, *en* Plumlee, G.S., Logson, M.J. (eds.), *The Environmental Geochemistry of Mineral Deposits, Part A, Processes, Techniques, and Health Issues*: Littleton, CO, Society of Economic Geologists, *Reviews in Economic Geology*, 6A, 325-338. Williams, K.T., Lakin, H.W., Byers,
- Younger, P. L., 2003, *Procesos Geoquímicos Claves en la Acidificación de Suelos Aguas en Zonas Mineras*, School of Civil Engineering and Geosciences, Devonshire Building, University of Newcastle upon Tyne, UK., pp. 5
- Sitios de internet
- http://www.ine.gob.mx/ueajei/publicaciones/libros/35/los_residuos.html
- <http://www.uam.mx/difusion/otras/metalurgia/metalurgia.html>
- <http://www.minem.gob.pe/minem/archivos/file/DGAAM/guias/manedrenaje.pdf>