



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE INGENIERÍA

OCURRENCIA DE LA REMEDIACIÓN NATURAL DE
RESIDUOS ÁCIDOS, EJEMPLO DE LA MINA “SANTA LUCIA”
EN PINAR DEL RÍO, PROVINCIA DE CUBA

TESIS PROFESIONAL
PARA OBTENER EL TÍTULO:

INGENIERO DE MINAS Y METALURGISTA

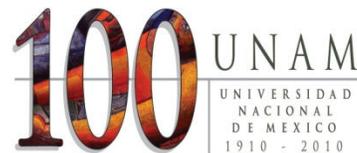
PRESENTA:

MANUEL BECERRIL HERNÁNDEZ

DIRECTOR DE TESIS
DRA. LILIA ARANA SALINAS



MÉXICO, D.F., 2011





Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Dedico este trabajo:

A Dios por permitirme llegar hasta este momento tan importante de mi vida y lograr otra meta más en mi carrera.

A mis padres Manuel y *Margarita* por haberme brindado su comprensión y apoyo incondicional durante toda mi carrera, me han dado todo lo que soy como persona, mis valores, mis principios, mi perseverancia y mi empeño, y todo ello con una gran dosis de amor y sin pedir nunca nada a cambio.

A mis hermanas Anahi Aide, Olivia, Reina que con su apoyo me han enseñado a salir adelante, gracias por preocuparse por su hermano, gracias por compartir sus vidas, pero sobre todo, gracias por estar en un momento tan importante de mi vida.

A mis sobrinos Daniel, Andrea, Valeria, Marianita esperando que algún día este trabajo sea un aliciente para que lleguen igual o más lejos y que tengan una vida llena de éxitos.

A mis abuelas Guadalupe y Lorenza, por el apoyo y cariño que siempre me han brindado a pesar de las adversidades que han tenido.

A mi mejor amiga Diana A.B. por haber compartido grandes momentos durante la carrera y aunque ya lejos simplemente gracias por tu amistad.

Agradecimientos

A la Universidad Nacional Autónoma de México y en especial a la Facultad de Ingeniería por la oportunidad de desarrollarme profesionalmente dentro de sus aulas.

Agradecer al proyecto CONACyT-SEMARNAT-2004-01-350 “Análisis comparativo de desechos mineros para su manejo ambiental sustentable”

A mi principal asesora y amiga la Dra. Lilia Arana Salinas por sus consejos y gran apoyo en la realización de mi tesis, por brindarme sus conocimientos pacientemente

A la Doctora Rosa María Prol Ledesma por darme la oportunidad de trabajar con ella y que su apoyo fue fundamental para realizar este trabajo.

A los Doctores Francisco Martín Romero, Ruth Esther Villanueva Estrada, Carlos Linares López por la asesoría brindada durante la realización de este trabajo y que fue clave para su conclusión. Al M. en A. Gabriel Ramírez Figueroa y la Ing. Guadalupe Contreras Ordaz por el tiempo y paciencia dedicada a la revisión de mi tesis.

Al comité de damas Consejo Directivo General Del Comité damas de la AIMMGM A.C. por el apoyo brindado durante gran parte de mi carrera. A mis amigos Crece, John, José Arturo, Francisco, Luis Erick, Paola P., Betsy, Mariana, Alejandro, Viririana, Crisóforo, Erika lucia, Linda Rocío, Leonardo, Teresa, Misael, Nahun, Olaf, Sayuri, Abraham, Claudia A., Héctor, Jade, Diana M., José Alfredo, Lewis, Elías, Ing. Josa de Jesús H., Ing. Sergio Hugo P., M. en I. José Enrique Santos Jallath, Sr. Carlos y a todos aquellos que me han apoyado en este camino.

Son muchas las personas especiales a las que me gustaría agradecer su amistad, apoyo, ánimo y compañía en las diferentes etapas de mi vida. Algunas están aquí conmigo, otras en mis recuerdos y en el corazón. Sin importar en donde estén si alguna vez llegan a leer esto quiero darle las gracias por formar parte de mí, por todo lo que me han brindado y por todas sus bendiciones.

"Muchos de nuestros sueños parecen al principio imposibles, luego pueden parecer improbables, y luego, cuando nos comprometemos firmemente, se vuelven inevitables..." Christopher Reeve

Índice

	Página
1. Introducción	1
1.1 Hipótesis	3
1.2 Objetivos	3
2. Antecedentes	4
2.1 Ubicación geográfica	4
2.2 Geología regional	5
2.3 Yacimiento Santa Lucía	6
2.3 Problemática ambiental en Cuba	8
3. Marco Teórico	10
3.1. Drenaje ácido	10
3.2 Minerales de sulfuro	12
3.3 Procesos de migración y lixiviación de metales	12
3.4 Metales Pesados y Metaloides	14
3.4.1 Especiación de los metales pesados	14
3.4.2 Factores que afectan la acumulación y disponibilidad de los elementos pesados	15
3.5 Retención de elementos potencialmente tóxicos	16
3.5.1 Formación de minerales secundarios de Fe	17
3.5.2 Formación de costras de baja permeabilidad (<i>hardpan</i>)	18
3.5.3 Formación de minerales secundarios insolubles	18
3.5.3.1 Sulfatos: barita y anglesita	19
3.5.3.2 Barita	19
3.5.3.3 Anglesita	21
3.5.4 Presencia de arcillas primarias	22
3.6 Procesos de Adsorción	22
3.6.1 Adsorción física	23
3.6.2 Adsorción química	23
3.7 Arsénico y sus efectos en la naturaleza	24

3.8 El plomo y sus efectos en la naturaleza	27
4. Metodología	33
4.1 Revisión documental y recopilación de información	34
4.2 Preparación de Muestras	34
4.3 Análisis Petrográfico y Minerográfico	35
4.4 Análisis con Microscopio electrónico de barrido	36
4.5 Análisis por Espectrómetro de infrarrojo	37
4.6 Análisis Químico puntual con Microsonda Electrónica	38
5. Resultados	40
5.1 Descripción petrográfica y minerográfica	40
5.2 Análisis cualitativo por SEM	50
5.3. Imágenes espectrales del SWIR	52
5.4 Análisis químico de la microsonda	54
5.5 Mapeo de distribución elemental (MDE)	58
6. Análisis de Resultados y Discusión	60
6.1 Caracterización mineralógica	60
6.2 La precipitación como proceso de retención de elementos potencialmente tóxicos	61
8. Conclusiones	65
Bibliografía	66

Índice de Figuras

	Página
Fig. 1. Ubicación geográfica de la zona en estudio que se encuentra en la región de la Sierra de Órganos la cual se extiende al SW-NE de Cuba (Modificado de Valdés-Nodarse <i>et al.</i> , 1993).	4
Fig. 2. Mapa geológico de la región de Pinar del Río y localización del yacimiento sedimentario exhalativo Santa Lucía alojado en la formación San Cayetano compuesta principalmente por lutitas. (Modificado de Valdés-Nodarse <i>et al.</i> , 1993).	7
Fig. 3. Modelo de la estructura cristalina de la barita, esferas en azul representan el bario, esferas en amarillo simulan el azufre, esferas en gris simulan el oxígeno. (Tomado de www.webmineral.com).	20
Fig. 4. Modelo de la estructura cristalina de la anglesita, esferas en verde simulan el plomo, esferas en amarillo simulan el azufre, esferas en gris simulan el oxígeno. (Tomado de www.webmineral.com).	21
Fig. 5. Procesos de: A) Adsorción. Retención en la superficie de un sólido por enlaces químicos y/o físicos; B) Absorción proceso en el que los átomos, moléculas o iones en alguna fase a granel pueden entrar en un gas, líquido o sólido. C) Intercambio iónico: proceso de intercambio de iones entre una solución y un sólido.	23
Fig. 6. Muestra de mineral de arsenopirita que contiene 46% de arsénico, 34,3% de hierro y 19,7% de azufre, junto con otros minerales.	25
Fig. 7. Diagrama Eh-pH de especies acuosas de arsénico en el sistema As-O ₂ -H ₂ O a 25°C a 1 bar de presión total.	26
Fig. 8. Muestra de mineral de galena que contiene 86.6% de plomo con pequeñas cantidades de cadmio, antimonio, bismuto y cobre.	28
Fig. 9. Diagramas Eh/pH para el plomo muestran la estabilidad de compuestos y predicen el comportamiento de estos frente a un cambio en las condiciones ambientales (Modificado de Núñez, 2008).	29
Fig. 10 Ubicación de las muestras tomadas por Romero <i>et al.</i> Dentro de la mina Santa Lucía y sedimentos de la laguna a 2.5 km de esta. (Modificada de Romero <i>et al.</i> , 2009)	33
Fig. 11. Láminas delgadas utilizadas en el estudio: Y2 muestra de mena, Y5 muestra del sombrero de hierro, T2, T3, T5, T6a y T6b muestras de los terreros, S1 y S2 muestras de laguna situada a 2.5 km del yacimiento con aguas ácidas.	34
Fig. 12. Fotografía del microscopio petrográfico utilizado para realizar la caracterización mineralográfica y petrográfica. El microscopio es acoplado a una cámara digital y una computadora que incluye el software AxioVision, especializado para la obtención de las microfotografías del presente estudio.	35

- Fig. 13. Microscopio electrónico de barrido marca Hitachi TM1000 utilizado en este trabajo, se encuentra acoplado a un CPU y una computadora portátil HP que tiene instalado el software de aplicación. 37
- Fig. 14. Fotografía del SWIR, analizador portátil de infrarrojo para minerales (derecha) con lámpara de infrarrojo (centro) y una computadora portátil con software de aplicación (izquierda). 38
- Fig. 15. Fotografía que muestra los componentes de la Microsonda Electrónica JEOL 8900Rc, equipada con cinco espectrómetros de longitud de onda. 39
- Fig. 16: Microfotografía de la muestra Y2. A) Barita (gris oscuro) con la pirita masiva en segregación. A su vez, la pirita con segregaciones de Esfalerita y Galena. B) Imagen tomada con luz transmitida y con nicoles cruzados donde se observa los planos de exfoliación de la barita. C) Cristal subhedral de pirita que presenta segregaciones de esfalerita en la parte superior izquierda. D) Cristal anhedral de pirita con segregación de esfalerita y barita rodeando las masas de cristal. 41
- Fig. 17. Microfotografía de la muestra Y5. A) Barita (gris oscuro) y cuarzo (traslúcido) presentes como minerales de ganga. B) y C) Goethita (gris azulado) con textura botroidal, acompañado de hematita (gris blancuzca). D) Imagen tomada con luz transmitida a nicoles cruzados donde se aprecia el color naranja parduzco de la goethita y la hematita opaca con reflexiones internas rojas. 42
- Fig. 18: Microfotografía de la muestra T2. A) Acercamiento de barita masiva donde se aprecian sobre la superficie algunos planos de fracturamiento. B) Goethita con textura intercrecida asociada a la hematita (producto de la oxidación de la goethita). C) Goethita y hematita, se distinguen por su textura, la hematita presenta textura de reabsorción (con vesículas irregulares) mientras que la goethita presenta crecimiento por bandas. D) Misma imagen de ambas fases pero con luz refleja, se aprecian bien las bandas de crecimiento de la goethita. 43
- Fig 19. Fotomicrografía de la muestra T3 A) Barita euhedral con intercrecimiento en sus fracturas de goethita. B) hematita con segregaciones de barita. C) Barita Masiva fracturada. D) y E) Anglesita con textura esferulítica presente dentro de matriz de cuarzo. F) Barita euhedral, imagen tomada con luz transmitida donde se observan los planos de crucero. 45
- Fig. 20. Fotomicrografía de la muestra T5 A) Presencia de trazas de rutilio, zircón y calcita segregadas en la matriz de cuarzo. B) Pirita euhedral con inclusiones de esfalerita. C) Goethita con una textura fluidal D) Matriz de cuarzo con inclusión de pirita euhedral, imagen tomada a luz transmitida. 46
- Fig. 21. Muestra T6a A) Y C) Matriz de Cuarzo con inclusiones de pirita, imágenes tomadas con luz reflejada. B) Matriz de Cuarzo, imagen tomada con luz transmitida donde de observa fracturamiento en dos direcciones. 47

- Fig. 22. Microfotografía de la muestra T6b. A) Pirita diseminada como segregaciones en la matriz de cuarzo, imagen tomada con luz reflejada. B) Matriz de cuarzo, imagen tomada con luz transmitida, con cristales euhedrales de pirita. C) Pirita diseminada con tamaño de microfenocristales y sin alteración. D) Cuarzo como agregado microgranoblástico intensamente intersuturado, imagen tomada con luz transmitida y nícoles cruzados, donde se aprecia la extinción no uniforme. 48
- Fig. 23. Microfotografía de la muestra S1. A) y B) Imágenes tomadas a luz reflejada y luz transmitida respectivamente, donde se observan principalmente el Cuarzo, y Barita acompañadas de óxidos (goethita) dentro de una matriz arcillosa. 49
- Fig. 24. Microfotografías de: A) Muestra Y2 Posibles cristales de pirita euhedrales a subhedrales con inclusiones de galena, los cristales están intercrecidos con barita y fracturados entre ellos. A la derecha el espectro composicional obtenido de la pirita. B) Muestra Y2 Posibles cristales anhedrales de galena, con cristales de pirita a su alrededor. A la derecha se muestra el espectro que corrobora la composición de la galena. 50
- Fig. 25. Fotomicrografías con espectros cualitativos químicos. A) Muestra Y2 Posible asociación pirita-barita con inclusiones de sulfuros como galena y esfalerita, identificados con base a microanálisis por SEM. B) Muestra T2 Sugiere una posible alteración que correspondería a la asociación mineral goethita-hematita, segregada por un cristal de barita. C) Muestra T3 posible identificación, con base en Microanálisis por SEM, de galena, barita como principal mineral, con ángulos de exfoliación rectos, acompañada de óxidos. 51
- Fig. 26. Gráfica de los espectros obtenidos por análisis de infrarrojo, que al ser comparados con estándares del equipo son identificados por su firma espectral como illita-esmectita. 53
- Fig. 27. Gráfica de los espectros obtenidos por análisis de infrarrojo, que al ser comparados con estándares del equipo son identificados por su firma espectral como illita. 53
- Fig. 28. Análisis cualitativo con microsonda mostrando la distribución del As y Pb de las muestras Y2 (A), T2 (B), Imagen A) En la fotografía se observan cristales euhedrales de pirita (cúbicos) que se encuentran cementados por una matriz de barita, estos cristales tienen en promedio tamaños menores a las 200 micras. En el mapeo se observa que el As se distribuye principalmente en las piritas, sin embargo una importante cantidad asociada a los cristales de barita algo inusual en esta fase mineral, mientras Pb se ve poco involucrado en los cristales de pirita. B) La imagen nos muestra óxidos de hierro en donde la distribución del As se ve poco involucrada dentro de estas fases minerales, mientras que el Pb se distribuye a lo largo de todos los óxidos de hierro. 58

- Fig. 29. Análisis cualitativo con microsonda que muestra la distribución del As y Pb de las muestras T3 (A), T3 (B), T2 (C). A) Imagen de la presencia de barita segregada en la hematita, en donde se observa la distribución uniforme del As en ambas fases minerales, mientras que el Pb se encuentra de forma puntual dentro de los cristales de la barita. B) Imagen de goethita en donde se observa tanto al As como al Pb uniformemente distribuidos dentro del cristal. C) Cristales euhedrales de barita y subhedrales de Anglesita, en donde la presencia del As es prácticamente nula mientras que la distribución del Pb se encuentra muy uniforme y marcada en dentro de ambas fases minerales. 59
- Fig. 30. Identificación de retención de Pb y As en partículas de beudantita(8), mediante microanálisis por MEB-EDS (Imagen tomada de Núñez, 2008). 61
- Fig. 31. Identificación de retención de Pb en partículas de plumbojarosita (2 y 3) mediante microanálisis por MEB-EDS. (Imagen tomada de Núñez, 2008). 61
- Fig. 32. Análisis cualitativo por medio de SEM que muestra la asociación de plomo con barita y que posiblemente se deba a la solución sólida del primero sobre el segundo. 62
- Fig. 33. Gráfica de solubilidad del sulfato de bario (barita) que es prácticamente estable e insoluble bajo cualquier pH. 63
- Fig. 34. Los diagramas de % adsorción indican la influencia del pH sobre la adsorción de algunos metales y oxianiones metálicos sobre hidróxidos de Fe. El diagrama Eh-pH muestra la estabilidad de compuestos de hierro. 64

Índice de Tablas

	Página
Tabla 1. Estándares de análisis cristaloquímicos de la barita y la celestita	20
Tabla 2. Valores de los análisis por microsonda electrónica de las muestras de la Mina Santa Lucía: Y2 (yacimiento), T2 y T3 (terreros) y S1 (sedimentos). Las muestras fueron comparadas con estándares de barita y se midió Ca, Pb, Sr, Co, Ba, As y Zn en %.	55
Tabla 3. Se muestran los valores de los análisis por microsonda electrónica de las muestras de la Mina Santa Lucía: Y2 (yacimiento). Las muestras fueron comparadas con estándares de galena y se midieron elementos como el As, Fe, S, Zn, Pb y Cu en %.	56
Tabla 4. Valores de los análisis por microsonda electrónica de las muestras de la Mina Santa Lucía: Y5, (yacimiento), T2 y T3 (terreros). Las muestras fueron comparadas con estándares de hematita y se midieron elementos como el As, Fe, S, Zn, Pb y Cu en %.	57

I. INTRODUCCIÓN

Una de las prioridades ambientales gubernamentales y de la sociedad en general de los últimos años, ha sido el control de la contaminación. Históricamente las actividades mineras han generado grandes cantidades de residuos mineros en varias regiones del mundo. La mayoría de estos residuos son ricos en sulfuros, por lo que constituyen potenciales fuentes de contaminación del medio ambiente, debido a que la oxidación de estos desechos puede resultar en la generación de drenaje ácido de minas. El principal problema ambiental derivado del drenaje ácido de minas es debido a la generación de efluentes con valores bajos de pH y altos niveles de elementos tóxicos disueltos, lo que conlleva a la movilidad de estos elementos hacia suelos, aguas superficiales y subterráneas principalmente (Romero et al. 2009).

Los terreros y presas de jales han sido clasificados como la fuente principal de la generación del drenaje ácido de minas, aunque también las explotaciones de minas a cielo abierto, los trabajos subterráneos y las reservas de mineral contribuyen de manera significativa a la generación de grandes volúmenes de este (Romero *et al.* 2009). Teniendo en cuenta que el drenaje ácido de minas es una preocupación ambiental importante y costosa en la industria minera, se ha prestado atención en los procedimientos y vías por las que los elementos potencialmente tóxicos son disueltos y transportados lejos de las minas debido al drenaje ácido.

Por ejemplo, en la provincia de Pinar del Río, en Cuba que cuenta con numerosos yacimientos minerales, entre ellos y de especial interés en el presente estudio se encuentra el Yacimiento Mineral Polimetálico Santa Lucía (Zn-Pb-Ba), en donde los impactos ambientales generados por la explotación minera han ocasionado grandes efectos negativos debido principalmente a la generación de drenaje ácido y lixiviación de metales pesados y metaloides. Sin embargo algunos de estos impactos negativos ambientales, en específico la movilidad de algunos elementos potencialmente tóxicos se ha visto naturalmente atenuada por algunos procesos de retención.

La concentración de elementos potencialmente tóxicos disueltos en el drenaje ácido de la mina puede ser atenuada por una serie de reacciones de precipitación y adsorción. Los

minerales secundarios que precipitan durante las reacciones de oxidación-neutralización podrían secuestrar permanente o temporal a los elementos tóxicos (Levy et al., 1997; Holmstrom et al., 2001; Sánchez España et al., 2005, Romero et al. 2009). Estos minerales secundarios pueden ser el principal medio de retención de los elementos tóxicos, por tanto, llevarse a cabo la atenuación natural de los residuos ácidos en la Mina Santa Lucía.

Es por eso que en el presente trabajo se ha realizado un estudio microscópico detallado de los minerales y sus alteraciones presentes. La microscopía es una de las herramientas más importantes a la hora de estudiar minerales en briquetas y láminas delgadas. Las nuevas técnicas de microscopía de barrido y análisis químicos puntuales utilizando microsonda electrónica, desarrolladas en las últimas décadas, han abierto nuevas posibilidades de observación de la superficie y la cristalografía de los minerales. Por medio de microscopía óptica, se ha realizado una caracterización de los minerales constituyentes tanto de la mena, como de los terreros de la mina Santa Lucía y los sedimentos de una laguna ubicada a 2.5 Km de esta, con la finalidad de identificar minerales que participen en los procesos de retención de elementos potencialmente tóxicos. La información petrográfica y descriptiva acompañada de las micrografías realizadas en este trabajo permitirá conocer las asociaciones minerales y las alteraciones de los minerales primarios que componen el yacimiento, los terreros y los sedimentos. Así mismo se hace un análisis cualitativo de microscopía de barrido en donde se realizan descripciones de alta resolución de minerales como barita, pirita y óxidos y sus posibles asociaciones y alteraciones. Además la determinación cristalográfica de las fases minerales presentes con ayuda de la microscopía de microsonda, en la que se realizaron análisis puntuales en minerales de interés para conocer los porcentajes químicos de elementos constituyentes de cada cristal y las impurezas dentro de ellos, resultados fundamentales que nos arrojaron la distribución de As y Pb en minerales secundarios por diferentes procesos de retención.

1.1. HIPÓTESIS

Debido a la problemática ambiental generada por la presencia de drenaje ácido así como las altas concentraciones de elementos tóxicos en la Mina de Santa Lucía, en Pinar del Río, Cuba, se plantea la ocurrencia de fenómenos de atenuación natural dentro de los residuos ácidos, gracias a la bajas concentraciones de metales pesados o metaloides disueltos dentro de los efluentes ácidos y las aguas superficiales afectadas. Por esta razón mi trabajo se enfoca a la identificación de elementos potencialmente tóxicos como lo son el plomo (Pb), arsénico (As) y bario (Ba), fierro (Fe), entre otros, que se encuentren asociados a minerales secundarios debido a procesos de precipitación y adsorción que ocurren durante las reacciones de oxidación en la mina.

1.2 OBJETIVOS

El objetivo general consiste en identificar las fases minerales poco solubles en condiciones ácidas, que coadyuvan a una atenuación natural de los residuos ácidos en la Mina Santa Lucía en Pinar del Río, Provincia de Cuba.

Los objetivos particulares que se persiguen con la investigación son:

- Identificar las fases minerales primarias presentes así como la precipitación de minerales secundarios debida a las condiciones oxidantes presentes en la mina y y su importancia en la retención de elementos potencialmente tóxicos.
- Reafirmar que minerales secundarios poco solubles bajo condiciones ácidas, pueden precipitar o adsorber a elementos potencialmente tóxicos e impedir la movilidad de los mismos.
- Entender el proceso de geodisponibilidad por el cual se liberan los elementos potencialmente tóxicos.
- Entender el proceso de retención de elementos potencialmente tóxicos de este tipo de minerales, por que contribuyen a la atenuación natural del medio ambiente de la zona.

2. ANTECEDENTES

La zona de Pinar del Río, en Cuba, cuenta con grandes yacimientos minerales, tanto metálicos como no metálicos que han sido explotados mediante minería subterránea y a cielo abierto. El distrito minero Santa Lucía-Matahambre es reconocido internacionalmente dada la existencia de yacimientos minerales con cobre, plomo, zinc, oro y plata entre otros (Huenelaf y Huatatocha, 2006). Desde 1913, la provincia adquirió auge en la explotación y comercialización de minerales metálicos y no metálicos. Las áreas más importantes se encuentran al noroeste coincidiendo con el distrito metalogénico.

2.1 UBICACIÓN GEOGRÁFICA

La mina inactiva de Santa Lucía se encuentra ubicada al noroeste de la provincia de Pinar del Río, al oeste de Cuba. Pertenece al municipio Minas de Matahambre y se encuentra a 46 km de la capital con la que se comunica a través de varias carreteras asfaltadas. Las dos más importantes son la carretera Pinar del Río-Viñales-Pons-Matahambre y la carretera Pinar del Río-Cabezas-Pons-Matahambre (Huenelaf y Huatatocha, 2006) (Fig. 1).

El área que ocupa la unidad se encuentra limitada entre las coordenadas geográficas latitud: $22^{\circ} 30' 30''$ y $22^{\circ} 23' 30''$ y longitud: $-83^{\circ} 40' 15''$.

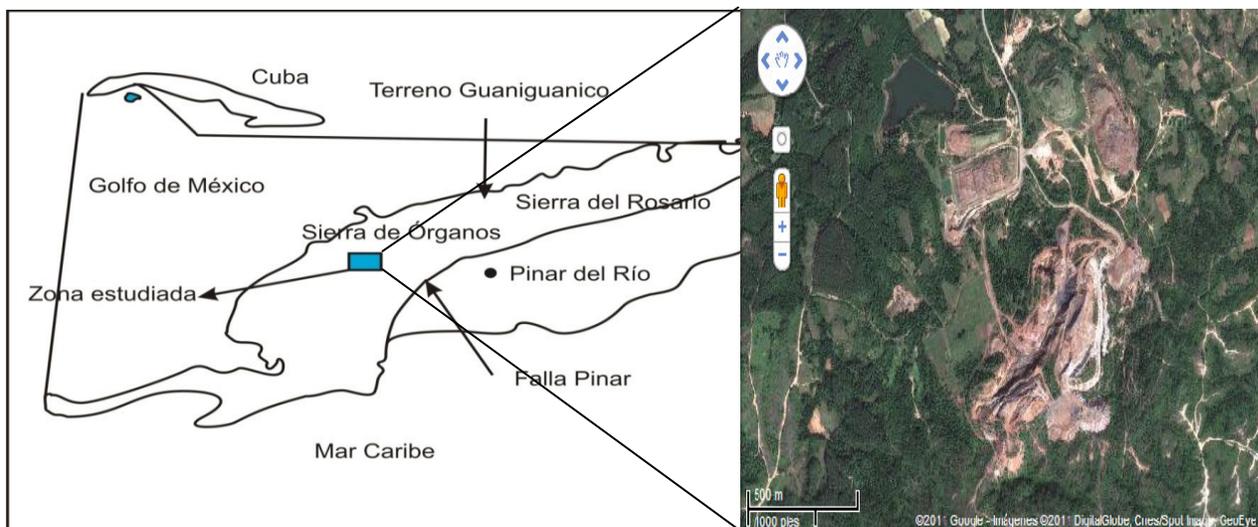


Fig. 1. Ubicación geográfica de la zona en estudio que se encuentra en la región de la Sierra de Órganos la cual se extiende al SW-NE de Cuba (Modificado de Valdés-Nodarse *et al.*, 1993).

2.2 GEOLOGÍA REGIONAL

El área en estudio es una región de relieve erosionado de bajas montañas que pertenecen a la Sierra de Órganos, la cual se extiende en dirección SW-NE a través de toda la provincia (Pérez-Vázquez y Melgarejo, 1998). Las características del relieve comprenden como una cadena de cuevas bajas extendidas conforme al rumbo general de las estructuras geológicas (noreste) con crestas laterales bien contorneadas de rumbo noroeste y sureste. Las crestas más altas son las elevaciones Matahambre (243 m) y Rogelia (256 m), las más bajas corresponden al valle del río Matahambre. Las cimas y pendientes están cubiertas por bosques de pinos; eucaliptos y otros arbustos tropicales en menor proporción. En los valles Limonar y Matahambre se desarrolla la agricultura y se encuentra asentada la mayor parte de la población (Pérez- Vázquez y Melgarejo, 1998).

Se ubica en los límites de la zona estructural de Guaniguanico (Nuñez, 2008), situado en una cuenca sedimentaria de edad jurásica-cretácica. El distrito minero Pinar del Río es parte de la formación San Cayetano en la que se producen yacimientos minerales de Pb-Zn-Ba que constituyen la secuencia de rocas sedimentarias que incluyen edades del jurásico inferior al paleógeno (Valdés-Nodarse *et al.*, 1993). Los depósitos de esta zona han sido interpretados como pertenecientes al tipo sedex (Valdés-Nodarse *et al.*, 1993). La estrecha relación de la mineralización con las rocas sedimentarias (areniscas cuarzosas, limolitas, limoareniscas y esquistos arcillosos) de estas unidades estratigráficas precisa trazar con detalle la estratigrafía y la deformación de las correspondientes unidades. Por encima de la Formación San Cayetano se encuentra el miembro Castellano, formado por esquistos pelíticos, carbonosos, frecuentemente calcáreos, con intercalaciones y lentes de calizas dolomitizadas, areniscas y limolitas. En las series carbonatadas del Jurásico superior se distinguen dos formaciones, que representan cambios laterales de facies en la sedimentación: la formación Artemisa en la Sierra del Rosario y las formaciones Jagua y Guasasa en la Sierra de Órganos (Núñez, 2008).

En la constitución de la zona participan potentes secuencias arenisco-esquistosas del jurásico que forman pliegues lineales isoclinales compuestos y están divididos por fracturas asociadas con el plegamiento.

En esta región existen varios depósitos minerales de sulfuro (Catellanos, Santa Lucía, Matahambre y Nieves, entre otros) con importantes diferencias entre ellos. Sólo los yacimientos minerales de sulfuros Castellanos y Santa Lucía contienen barita, mientras que los depósitos de Matahambre y Nieves se caracterizan por el corte sobre largas zonas de almacenamiento de calcopirita. El yacimiento mineral Matahambre es esencialmente un depósito de cobre que tiene estimadas cerca de 13,000,000 t de mineral y que por encima de este yacen una serie de lentes estratiformes con contenidos de Zn-Pb (aprox. 1,800,000 t reservas). En contraste con el yacimiento de Zn-Pb-Ba de Santa Lucía. Este depósito (aproximadamente 12,000,000 t reservas) corta las zonas de almacenamiento en pequeñas zonas, generalmente permanece debajo de estas. Los cuerpos del yacimiento Santa Lucía (Fig 2) (aproximadamente 19,600,000 t reservas) no se encuentran sustentados sobre las zonas de almacenamiento de la calcopirita entonces la presencia de este mineral dentro del yacimiento es poco no así de la pirita(Valdés-Nodarse *et al.*, 1993).

2.3 YACIMIENTO SANTA LUCÍA

El yacimiento polimetálico Santa Lucía está constituido por dos tipos de menas: las pirito-polimetálicas (que constituyen 90% de las reservas) y las barito-polimetálicas (Pérez-Vázquez y Melgarejo, 1998). Los cuerpos minerales son estratiformes y concordantes, y son alojados en lutitas carbonosas negras. Los cuerpos minerales expuestos han sido sometidos a extensos procesos de oxidación, y al desarrollo de una capa de oxi-hidróxidos de hierro o de gossan (Romero *et al.*, 2009).

La mineralogía del yacimiento Santa Lucía está conformada principalmente por pirita, barita y fosforita. En las partes enriquecidas de plomo y zinc, el mineral predominante es la pirita, además de encontrar calcopirita, esfalerita y galena como minerales metálicos; cuarzo, carbonatos (poca cantidad), principalmente como minerales no metálicos (Nuñez, 2008). El conjunto incluye alteración supergénica de goethita, hematita, magnetita, lepidocrocita, cerusita, anglesita, barita, smithsonita, covelita y calcosina (Romero *et al.*, 2009).

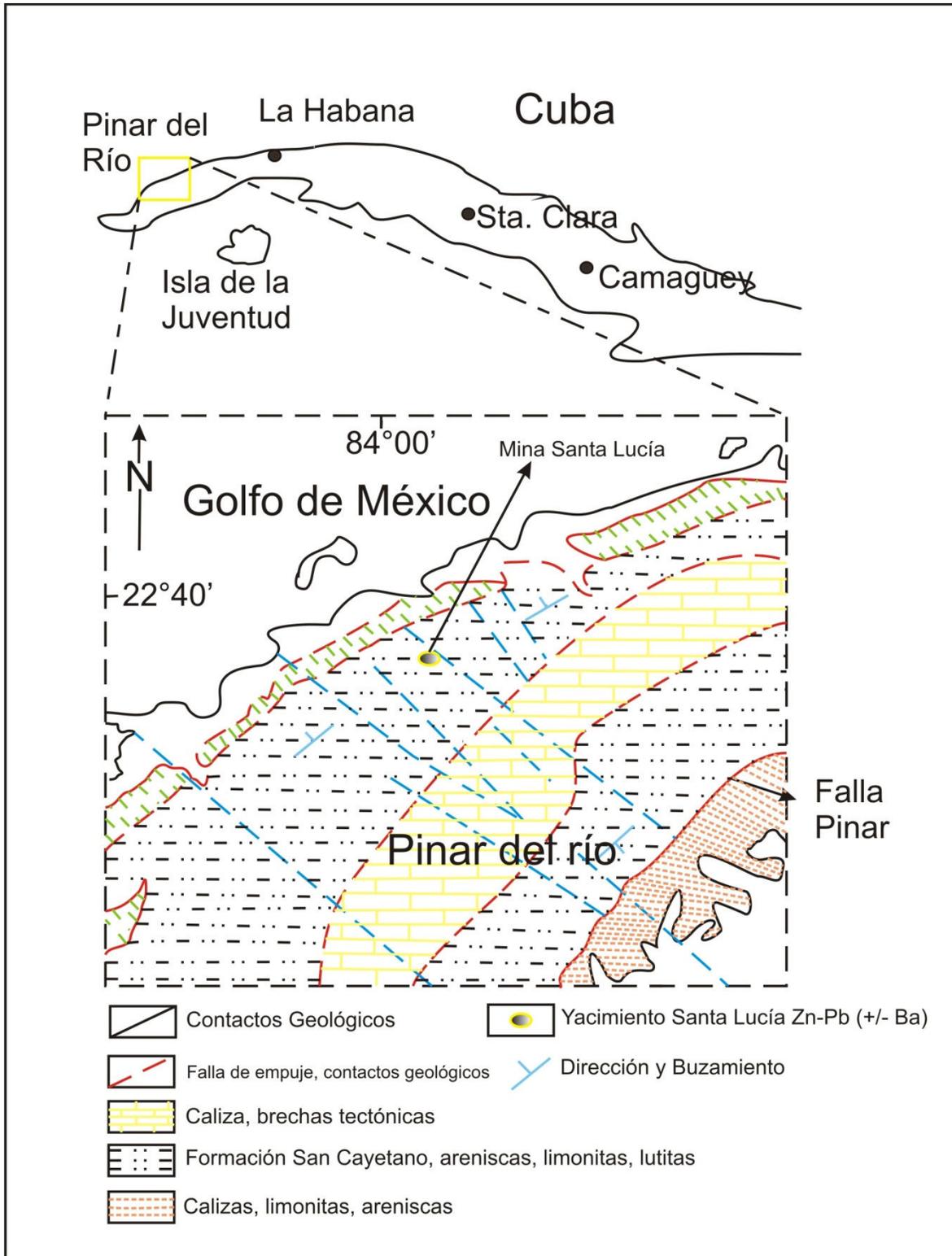


Fig. 2. Mapa geológico de la región de Pinar del Río y localización del yacimiento sedimentario exhalativo Santa Lucía alojado en la formación San Cayetano compuesta principalmente por lutitas. (Modificado de Valdés-Nodarse *et al.*, 1993).

Las menas oxidadas de plomo-limonita se desarrollan en las zonas de oxidación piríticas de plomo y zinc, que constituyen el sombrero de hierro. La zona superior posee minerales de composición goethito-hidrohematítica. La zona media consiste en formaciones goethita-hidrohematíticas compactas con cerusita y ocre ferruginosos. La parte inferior, posee formaciones ocre-arcillosas con contenidos aumentados de plomo (Pérez-Vázquez y Melgarejo, 1998).

Los elementos químicos predominantes en las menas del yacimiento son: zinc, plomo, azufre, plata (0.025-0.08%), cadmio (0.1%), talio (0.12%), arsénico (0.7%), antimonio (0.11%), germanio (0.008), molibdeno (0.003%), bario (1%) y cobre (0.01-0.1%) (Pérez-Vázquez y Melgarejo, 1998).

2.3 PROBLEMÁTICA AMBIENTAL EN CUBA

En Cuba, la actividad minera se expande casi por todo el territorio, tanto en las provincias occidentales como orientales. A partir del año 1959 el Estado adoptó medidas y leyes con el objetivo de regular la explotación irracional de minerales útiles y promover el cuidado del medio natural. En 1981, la Ley No.33 de la Protección de Medio Ambiente y de los Recursos Naturales dicta la obligatoriedad de garantizar la ejecución de las medidas preventivas, así como la eliminación de los daños o riesgos que amenacen la vida o la salud de las personas por parte de los organismos y empresas estatales que desempeñan labores de aprovechamiento de los recursos minerales, lo que constituye el primer acercamiento a la protección del medio ambiente en las zonas de interés minero. Los estudios geoambientales adquirieron en Cuba cierta sistematicidad a partir del año 1995, posteriormente se ampliaron a estudios de impacto ambiental que cada vez fueron más profundos e integrales (Huenelaf y Huatatocha, 2006).

La mina inactiva Santa Lucía, ubicada en Pinar del Río, al oeste de Cuba, fue explotada en los años 1980 a 1998 y debido a sus características geológicas y geomorfológicas, se utilizó un minado a cielo abierto para la extracción de sulfuros, principalmente pirita, y posteriormente para la producción de ácido sulfúrico (H₂SO₄). Esta mina formó grandes cantidades de residuos minerales y de roca estéril rica en sulfuros

(Romero *et al.*, 2009), los cuales sufrieron intemperismo al estar expuestos sin ningún tipo de cobertura.

La zona donde se ubica la mina se caracteriza por tener un clima tropical con dos periodos bien definidos, el período seco de noviembre hasta abril y el periodo de lluvia de mayo hasta octubre, así como una humedad relativa media de 80%, una temperatura entre 25 y 28°C y una precipitación anual de 1200 a 1400 mm (Núñez, 2008). Además, existe una corriente intermitente de agua a través de la mina y de los residuos que confluye en el río Santa Lucía y que posteriormente desemboca al Mar Caribe (Romero *et al.*, 2009).

Estudios geoquímicos realizados por Romero y colaboradores en 2009 en la mina polimetálica de Pb-Zn-Ba de Santa Lucía, se enfocaron en los residuos mineros caracterizados por altas concentraciones de elementos potencialmente tóxicos con valores promedio de 17.4% de Fe, 5.47% de Ba, 2.27% de Pb, 0.83% de Zn, 1724 mg/kg As y 811 mg/kg de Cu (Romero *et al.*, 2009). La exposición de los residuos ricos en sulfuros produjeron efluentes de mina ácidos con pH de 2,5 a 2,6 y con concentraciones de sulfato (hasta 6754 mg/L), Fe (hasta 4629 mg/L) y Zn (hasta 2090 mg/L) (Romero *et al.*, 2009). Estas condiciones facilitan el lixiviado de elementos potencialmente tóxicos que son solubles en medio ácido, se ha sido reportado en estudios (Nuñez 2009). En investigaciones se menciona que el transporte de partículas finas de los desechos mineros y efluentes ácidos de la mina Santa Lucía han contaminado las aguas superficiales y sedimentos hasta 2500 m aguas abajo de la mina (Núñez, 2008). Sin embargo, los efluentes ácidos y las aguas superficiales afectadas se caracterizan por concentraciones disueltas relativamente bajas de elementos tóxicos como el arsénico (As), bario (Ba) y plomo (Pb), lo que sugiere que estos elementos han sido atenuados naturalmente, puesto que no existen trabajos de remediación en el área.

3. MARCO TEÓRICO

Durante el proceso de explotación y beneficio de minerales se generan una multitud de desechos sólidos, líquidos y gaseosos. Uno de los más importantes es el drenaje ácido de minas, que es producido por la exposición de sulfuros el aire y a la humedad, por ejemplo la pirita, el aire (oxígeno) y el agua, resultan en la producción de ácido y elevadas concentraciones de metales y sulfatos. El azufre en el mineral alcanza un estado de oxidación superior y el fierro acuoso, si está presente, se precipita en forma de ion férrico. A estos efluentes nuevos, se les denomina drenaje ácido de minas “DAM” y se considera que las principales fuentes en que se puede general son (Sengupta, 1993):

- El drenaje de las operaciones subterráneas.
- El escurrimiento debido a las explotaciones mineras a cielo abierto.
- Los residuos de rocas generados por las actividades mineras.
- Las presas de jales.
- El almacenamiento de minerales.
- Los patios de lixiviación del mineral (terreros).

3.1. DRENAJE ÁCIDO

El problema del drenaje ácido es que funciona como un agente lixivante que disuelve metales potencialmente tóxicos, facilitando el transporte de estos hacia suelos y aguas que afectan los ecosistemas (Sengupta, 1993).

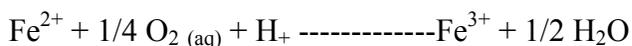
Los minerales de sulfuro se encuentran a menudo en la roca que yace por debajo de una capa de suelo debajo de un acuífero. En condiciones naturales, el suelo y las aguas subterráneas permiten que exista muy poco oxígeno en contacto con los minerales de sulfuro, por lo tanto la generación de ácido se lleva a cabo a un ritmo muy lento o prácticamente nulo y su efecto sobre la calidad de las aguas subterráneas es insignificante (Sengupta, 1993).

El drenaje se forma cuando los minerales que contienen azufre, principalmente la pirita (FeS_2), se ponen en contacto con la atmósfera, produciendo su oxidación y formando

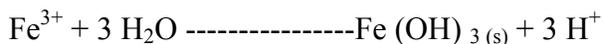
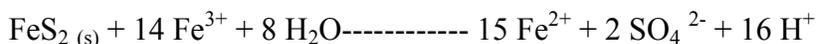
ácido sulfúrico y hierro disuelto. La reacción general que controla este proceso (Sengupta, 1993) es la siguiente;



En presencia de oxígeno, el hierro ferroso sufre la reacción:



El hierro férrico que se produce puede oxidar nueva pirita o precipitar como hidróxido férrico, según las siguientes reacciones:



Estas reacciones generan acidez y liberan grandes cantidades de sulfatos, hierro y otros metales que contienen los sulfuros (As, Cd, Co, Cu, Pb, Zn, etc.), produciendo un lixiviado tóxico. Este lixiviado reacciona con las rocas del entorno produciendo la hidrólisis de otros minerales y haciendo que se disuelvan otros elementos como Pb, As, Al, Ca, Mg, Mn, Na, Si, etc. (Sengupta, 1993).

La cinética de las reacciones anteriores es muy lenta y controla la velocidad de todo el proceso, pero se acelera cuando son catalizadas por bacterias acidófilas. Mientras la acidez producida sea baja en relación con la capacidad neutralizante del medio, estas bacterias no pueden desarrollarse y la producción de lixiviados ácidos no es muy elevada. Sin embargo, si las condiciones son ácidas, se produce un incremento de la población de bacterias que catalizan estos procesos, lo que ocasiona que cada vez se produzca mayor acidez y el proceso se retroalimente, generando un lixiviado con valores de pH muy bajos y enormes concentraciones de metales y metaloides (Sengupta, 1993).

El As, Ba y el Pb, se consideran tóxicos y de alto riesgo ambiental, ya que se encuentran entre los elementos potencialmente tóxicos con el mayor factor de enriquecimiento en la mina de los desechos de Santa Lucía, lo que podría representar una importante fuente de contaminación (Romero *et al.*, 2009). Este tipo de elementos se han

convertido en un tema relevante tanto en el campo ambiental como en el de la salud pública. Los daños que causan son severos y en ocasiones ausentes de síntomas, por lo que las autoridades ambientales y de salud de todo el mundo ponen mucha atención en minimizar la exposición de la población, en particular de la población infantil (Sengupta, 1993).

3.2 MINERALES DE SULFURO

Las sustancias que están compuestas por azufre acompañado de un metal o metaloide y con ausencia de oxígeno se llaman minerales de sulfuro. Si un metal y un metaloide coexisten dentro de un cristal de sulfuro, el metaloide sustituirá al sulfuro dentro de la estructura del cristal. Estos minerales se forman en ambientes altamente reductores, según lo indicado por el azufre, que se encuentra generalmente en el estado más bajo de oxidación natural. En ambientes oxigenados, el azufre existe en su estado más alto de oxidación tal como S_2O^{3-} , SO_3^{2-} y SO_4^{2-} (sulfato) y forma minerales con presencia de oxígeno (e.g. Anglesita $PbSO_4$). A temperaturas elevadas, los sulfuros pueden ser de fácil movilidad, llevándolos a la recristalización como sulfuros masivos, como generalmente se encuentran en los yacimientos. La generación de drenaje ácido bajo estas condiciones es relativamente baja, pero se acelera durante el proceso de explotación del yacimiento. La oxidación de estos minerales puede conducir a la formación de minerales secundarios que juegan papeles importantes dentro de los desechos mineros y que generalmente están condicionados por el pH y las condiciones REDOX.

3.3 PROCESOS DE MIGRACIÓN Y LIXIVIACIÓN DE METALES

Los procesos de generación de drenaje ácido producen pH bajos en el agua y son capaces de disolver metales pesados y metaloides contenidos en minerales o rocas del medio. Este lixiviado es capaz de migrar del sitio en donde se generó e introducirse al medio ambiente provocando muchos problemas. Una serie de reacciones ocurren durante la migración del drenaje ácido hasta la llegada al medio receptor. La calidad del agua resultante es determinada por los siguientes factores:

- Naturaleza de los sulfuros.

- Disponibilidad y tipo de compuestos solubles.
- La presencia de reactivos alcalinos.
- Las propiedades físicas de los desechos mineros.

Varias propiedades físicas, químicas y biológicas deben estar presentes para que los desechos mineros se vean afectados y ocurra la posible solubilidad de metales pesados y metaloides, además de la migración de estos contaminantes. La lixiviación de estos metales es controlada principalmente por factores y reacciones químicas y en menor medida por factores físicos. Las propiedades físicas que influyen en la solubilidad y movilidad de un metal o metaloide incluyen el tamaño y forma de las partículas del residuo, la temperatura y presión de gases de poro; además, juegan un papel importante durante el proceso de migración de estos elementos y las reacciones que ocurren a lo largo de éste. Estas características se deben a las siguientes condiciones:

- Las condiciones climáticas
- La permeabilidad del residuo
- La disponibilidad de agua
- Los mecanismos de movimiento, ya sea por flujo de la corriente o por difusión.

El proceso de lixiviación de metales es el resultado de la oxidación de los sulfuros y las subsecuentes reacciones de disolución en condiciones oxidantes. Los principales factores químicos son:

- Reacciones de los minerales con la solución que permiten liberar o fijar elementos. Por tanto, la concentración y movilidad de metales disueltos está controlada por procesos como la oxidación, la precipitación/disolución, la coprecipitación, sustituciones solución-sólido y adsorción/precipitación (McGregor *et al.*, 1998, Núñez 2008).
- El pH condiciona la solubilidad de los compuestos y de los mismos elementos metálicos, ya que la movilidad de muchos metales aumenta a medida que el pH se torna más ácido (Núñez, 2008).

- El potencial de oxidación-reducción es responsable de que el metal se encuentre en estado oxidado o reducido (Núñez, 2008).

3.4 METALES PESADOS Y METALOIDES

Los metales pesados son aquellos cuya densidad es por lo menos cinco veces mayor que la del agua. Los más importantes son: arsénico (As), cadmio (Cd), cobalto (Co), cromo (Cr), cobre (Cu), mercurio (Hg), níquel (Ni), plomo (Pb), estaño (Sn) y zinc (Zn) y aquellos elementos químicos que poseen un peso atómico comprendido entre 63.55 (Cu) y 200.59 (Hg) (Järup, 1994).

La importancia de los metales pesados se debe a su toxicidad ya que pueden:

- Quedar retenidos en el suelo, ya sea disueltos en solución del suelo o bien fijados por procesos de adsorción, complejación y precipitación.
- Ser absorbidos por las plantas y así incorporarse a las cadenas alimenticias, pueden pasar a la atmósfera por volatilización
- Movilizarse a las aguas superficiales o subterráneas.

3.4.1 Especiación de los metales pesados

Las cantidades totales presentes constituyen una medida poco representativa de la posible toxicidad de un metal pesado. Resulta fundamental conocer la forma química bajo la que se presenta, es decir, la especiación, pues la toxicidad de un elemento es muy distinta dependiendo de su presentación, que va a regular no sólo su disponibilidad (según se encuentre disuelto, adsorbido, ligado o precipitado) sino que el grado de toxicidad que presente va a depender de la forma química de sí misma. No obstante, por su facilidad de medida y reproductibilidad, en los estudios de contaminación se utilizan, muy frecuentemente los valores totales para definir los umbrales de contaminación, aún cuando la especiación de cada elemento es muy importante para definir su impacto ambiental. El tipo de sustancia contaminante y la forma bajo la que se presente (soluble, cambiante, ligada, adsorbida) va a influir decisivamente en el efecto contaminante producido (Järup, 1994)

3.4.2 Factores que afectan la acumulación y disponibilidad de los elementos pesados

Los principales factores y parámetros que influyen en la movilidad de elementos potencialmente tóxicos son el pH, la dureza del agua, la presencia de la materia orgánica y las condiciones REDOX presentes en el ambiente.

El pH es un factor esencial y tiene un importante efecto sobre la materia orgánica. La mayoría de los metales tienden a estar más disponibles en un pH ácido. El pH es un parámetro importante para definir la movilidad del catión, debido a que en medios de pH moderadamente alto se produce la precipitación como hidróxidos. En medios muy alcalinos pueden nuevamente pasar a la solución como hidroxicomplejos. Si el pH es elevado entonces puede bajar la toxicidad metálica por precipitación como carbonatos e hidróxidos. La adsorción de los metales pesados está fuertemente condicionada por el pH del suelo (y por tanto, también su solubilidad) (Järup, 1994).

Si la dureza del agua es una elevada, está conlleva a una baja toxicidad porque existe la formación de carbonatos insolubles, también se presenta la adsorción de los metales en el carbonato y una baja biodisponibilidad de estos (Järup, 1994).

La materia orgánica reacciona con los metales formando complejos de cambio y quelatos, los metales una vez que forman quelatos o complejos pueden migrar con mayor facilidad a lo largo del perfil. La materia orgánica puede adsorber tan fuertemente a algunos metales, como es el Cu, que pueden quedar en posición no disponible para las plantas (Järup, 1994), por eso algunas plantas, de suelos orgánicos, presentan carencia de ciertos elementos como el Cu. La complejación por la materia orgánica del suelo es uno de los procesos que gobiernan la solubilidad y la bioasimilación de los metales pesados. La toxicidad de los metales pesados se potencia en gran medida por su fuerte tendencia a formar complejos órgano-metálicos, lo que facilita su solubilidad, disponibilidad y dispersión. La estabilidad de muchos de estos complejos frente a la degradación por los organismos del suelo es una causa muy importante de la toxicidad. La presencia de abundantes quelatos puede reducir la concentración de otros iones tóxicos en la solución del suelo (Järup, 1994).

Las condiciones REDOX dependen directamente del potencial de oxidación-reducción, responsable de que el metal se encuentre en estado oxidado o reducido.

- Cambio directo en la valencia de ciertos metales; por ejemplo, en condiciones reductoras el Fe^{3+} se transforma en Fe^{2+} , los iones reducidos son mucho más solubles.
- Las condiciones REDOX pueden afectar indirectamente la movilidad de metales. Así muchos metales están asociados o adsorbidos a hidróxidos de Fe y Mn, estos no son estables a Eh bajos y se convierten en FeS o FeCO_3 dependiendo de las condiciones químicas. Cuando esto ocurre los metales que estaban asociados con los hidróxidos de Fe y Mn se movilizan.
- En ambientes muy reductores, el Fe se puede combinar con el S^{2-} hasta convertirse en pirita. Cuando los suelos y sedimentos contienen cantidades significativas de pirita se crean condiciones más oxidantes, el S^{2-} se oxida a SO_4 liberando cantidades de H_2SO_4 , el suelo se acidifica fuertemente y los metales se hacen muy solubles.

En definitiva, según la forma en la que se encuentre el metal retenido en el medio ambiente, así será la disponibilidad relativa por las plantas y por tanto la incorporación en los organismos. Se han registrado varias formas de extracción secuencial y se han dado muchas opciones, pero resultan 5 pasos principales para ver la especiación:

- Fase intercambiable.
- Unión a la parte de carbonatos.
- Enlazamiento a los óxidos de hierro y manganeso.
- Enlazamiento a la materia orgánica.

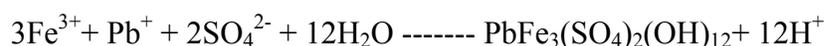
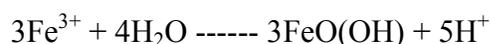
3.5 RETENCIÓN DE ELEMENTOS POTENCIALMENTE TÓXICOS

Durante la generación del drenaje ácido de minas tienen lugar procesos de retención, que consisten en reacciones que producen la precipitación y/o adsorción de elementos metálicos estables, evitando que éstos sean liberados a la solución (Nuñez, 2008).

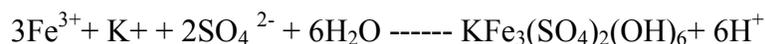
El As, Ba, Fe y Pb, se consideran contaminantes ambientales y toxicológicos, presentes en los desechos de la Mina Santa Lucía, lo que podría representar una importante fuente de contaminación para el medio ambiente. Sin embargo, el As, el Ba y concentraciones de Pb en los efluentes ácidos de mina son relativamente bajos (As = 0,01 a 0,29 mg.L⁻¹, Ba = 0,002 a 0,35 mg.L⁻¹ y Pb = 0,33 a 0,66 mg.L⁻¹), lo que implica que la disolución de estos elementos ha sido naturalmente atenuada (Romero *et al.*, 2008).

3.5.1 Formación de minerales secundarios de Fe

Algunos hidróxidos precipitan con tamaño de grano muy pequeño y, por tanto, con elevada superficie específica pasando con facilidad al estado coloidal. Esta da lugar a que algunos hidróxidos manifiesten una elevada capacidad de adsorción. En algunos casos se saca partido de la gran superficie específica de los hidróxidos, como la goethita (α -FeOOH) que puede retener Cu, Zn, As por adsorción o coprecipitación (McGregor *et al.*, 1998), la lepidocrocita (β -FeOOH), la ferrihidrita (Fe(OH)₃), la jarosita (KFe₃(SO₄)₂(OH)₆), que limitan la movilidad del Fe y los sulfatos liberados durante la oxidación de los sulfuros metálicos (Blowes *et al.*, 1990; Lin 1997; Bain *et al.*, 2000; Romero *et al.*, 2004). Así como la plumbojarosita o hematitas tienen un comportamiento similar según las siguientes reacciones (Núñez, 2008):



La formación de jarosita juega un papel muy importante en los procesos de retención de elementos tóxicos, ya que esta se forma a partir de la unión de Fe³⁺ y cationes liberados por la alteración de los aluminosilicatos (Na⁺, K⁺) (Núñez, 2008).



La jarosita colabora en procesos de retención de Cu, Pb y As, ya que su ión sulfato puede ser parcialmente sustituido por iones de arseniatos (procedentes de la oxidación de la arsenopirita) y el hierro puede ser sustituido por Pb y Cu, dando lugar a una jarosita estable,

que retiene Cu, Pb y As. Un 2% de los oxihidróxidos de Fe contienen trazas de arsénico bajo condiciones oxidantes (Lin, 1997).

Por tanto, la formación de estos minerales secundarios a partir de iones férricos produce una limitación en los procesos de oxidación, ya que el ión férrico es el principal responsable de la oxidación en ausencia de oxígeno (Nuñez, 2008).

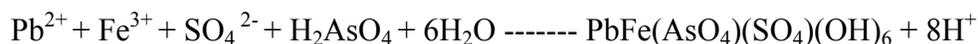
3.5.2 Formación de costras de baja permeabilidad (*hardpan*)

Mediante la precipitación de minerales secundarios de Fe, la formación de costras juega un papel muy importante en la retención de metales. Se forman debido a la presencia de carbonato cálcico y Fe^{3+} y a la ausencia de oxígeno y agua en zonas profundas de los depósitos. Estas condiciones inhiben la oxidación de sulfuros e incrementan el pH hasta llegar a valores cercanos al neutro, lo que provoca la precipitación de Fe^{3+} , que da lugar a la formación de ciertos minerales secundarios que pueden retener elementos tóxicos durante su formación, ya que estos precipitados de Fe tienen una alta capacidad de adsorción y coprecipitación de Cu, Zn y As (Lin, 1997, Romero *et al.*, 2004). La precipitación de los minerales de Fe en la matriz porosa forma un cemento que modifica la permeabilidad, por tanto, restringe la difusión de oxígeno y agua, actuando así como una barrera de acumulación de metales. En definitiva, estas costras limitan la difusión de O_2 , impidiendo el transporte vertical de los agentes oxidantes hacia los niveles inferiores de los residuos (Blowes *et al.*, 1990; Lin, 1997; Johnson, 2000; Holmstrom *et al.*, 2001; Ljungberg, 2001; McGregor y Blowes, 2002), limitando el espesor de la zona de oxidación en los residuos mineros abandonados y sin permitir el avance del frente de oxidación hacia las partes inferiores del depósito (Romero *et al.*, 2004).

3.5.3 Formación de minerales secundarios insolubles

Estos minerales son muy importantes debido a la retención de metales. Por ejemplo, la cerusita (PbCO_3) y anglesita (PbSO_4) retienen Pb, la covellina (CuS) limita la movilidad del cobre (Lin, 1997; McGregor *et al.*, 1998; Johnson *et al.*, 2000) y la formación de un mineral encontrado en algunos residuos mineros abandonados denominado beudantita ($\text{PbFe}(\text{AsO}_4)(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$) que controla la movilidad del As y Pb (Lin, 1997; Manz y

Castro, 1997; Roussel *et al.*, 2000; Carrillo *et al.*, 2003; Talavera *et al.*, 2004; Romero *et al.*, 2006). La estructura de la beudantita es muy parecida al grupo de la jarosita, con una fórmula general $AFe_3(SO_4)_2(OH)_6$, donde A puede ser K, Na, NH_4 , H_3O , Ag, Pb, Ca, Sr o Ba (Roussel, 2000). Este mineral se forma cuando los iones sulfato de la estructura de la jarosita son sustituidos por iones arseniatos $(AsO_4)^{2-}$, procedentes de la oxidación de la arsenopirita, mientras que el hierro es sustituido por el plomo procedente de la oxidación de sulfuros de plomo.



3.5.3.1 Sulfatos: barita y anglesita

El grupo de la barita incluye sulfatos de bario, estroncio y plomo, tres especies que son estrechamente isomorfas, coincidiendo no solo en su relación axial, sino también en hábito y crucero.

3.5.3.2 Barita

La barita ($BaSO_4$) es el más común de los minerales que contienen bario; aparece a veces en grandes cantidades como vetas o mantos; también en cristales y grupos de cristales como mineral de ganga en varias vetas minerales. Generalmente se encuentra asociada a menas de plomo, cobre, fierro, zinc, plata, níquel, cobalto, manganeso; con frecuencia asociada fluorita, cuarzo, calcita, dolomita, siderita, etc. Algunas veces se presenta en formas macizas en depósitos de hematita, se encuentra también en depósitos de calizas y areniscas; en las primeras, con frecuencia en cristales junto con calcita y celestina, mientras que en las últimas en menas de cobre. Puede formar el material cementante en areniscas u ocupar las cavidades de amigdaloides, pórfidos, etc. (Danna, 1986).

En la estructura de la barita (Fig. 3) los átomos de bario se encuentran en planos paralelos y enlazados con los iones de SO_4 de tal forma que son rodeados por 12 átomos de oxígeno que pertenecen a siete grupos diferentes de SO_4 . La distancia media determinada entre los planos Ba-O es de 2.8 a 3.3 Amstrong (Å) y presentan un sistema cristalográfico ortorrómbico. Los cristales son generalmente tabulares $\{001\}$: a veces en forma de rombo. Se presentan usualmente ambos en prismas de primer orden $\{0k1\}$ y de segundo orden

{h01}, bien sea biselando los vértices de los cristales en forma de rombos o biselando las aristas de las tablas y formando cristales prismáticos rectangulares alargados, según el eje a o b (Deer *et al.*, 1993).

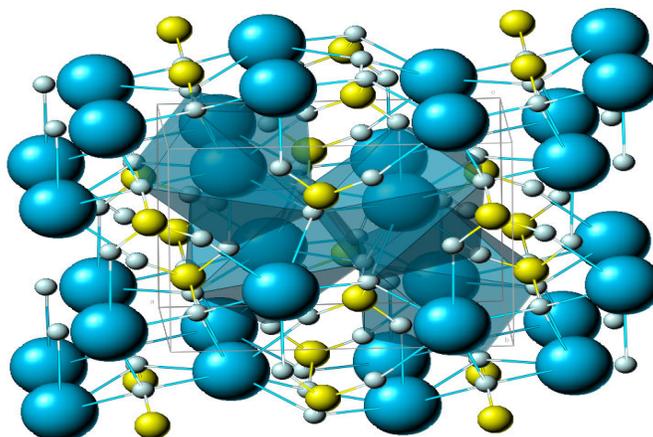


Fig. 3. Modelo de la estructura cristalina de la barita, esferas en azul representan el bario, esferas en amarillo simulan el azufre, esferas en gris simulan el oxígeno. (Tomado de www.webmineral.com).

Aunque hay una solución sólida completa entre las series barita y celestita, la mayoría de especies naturales tienden a agruparse cerca de las composiciones de los miembros finales, es decir, <7 moles por ciento de Sr en barita y <4 moles por ciento de Ba en celestita. Sin embargo, existen excepciones; se han encontrado baritas con contenidos de hasta 30% de Sr y cantidades similares de Ba en minerales de celestita. Una barita de composición ideal (sin impurezas) está conformada por 65.70 % de BaO y 34.30 % de SO₃ (Tabla 1) (Deer *et al.*, 1993).

Tabla 1. Estándares de análisis cristalocímicos de la barita y la celestita:

No.	Ca	Pb	S	Sr	Co	Ba	As	Zn	Total	
1	0.022	0	35.13	0.049	0.019	64.656	0	0	99.876	barita-1
2	0.033	0	44.759	56.435	0	0	0	0	101.227	celes-2
3	0.011	0	45.274	56.265	0.019	0	0	0	101.569	celes-3
4	0.005	0	35.63	0	0.003	65.127	0	0	100.765	barita-4

* Calcio (Ca), plomo (Pb), azufre (S), cobalto (Co), bario (Ba), arsénico (As), zinc (Zn).

3.5.3.3 Anglesita

La anglesita es un mineral supergénico muy común que se encuentra en las partes oxidadas de las vetas de plomo. Su origen es secundario y se forma por la oxidación de la galena, bien sea directamente a sulfato, como queda demostrado por las capas concéntricas de anglesita que rodean núcleos de galena inalterada, o bien por la solución y subsiguiente depósito y recristalización. La anglesita se halla comúnmente asociada a la galena, cerusita, blenda, smithsonita y óxidos de hierro; es isoestructural con la barita y tiene parámetros similares en sus elementos (Deer *et al.*, 1993).

Frecuentemente aparece en cristales con hábito semejante a la barita pero mucho más variados (Fig. 4). Los cristales pueden ser prismáticos, con desarrollo paralelo a cualquiera de los ejes cristalográficos y frecuentemente son ricos en formas, con desarrollo muy complicado. También se encuentra en masa, de granular a compacta. Cristal frecuentemente terroso, en capas concéntricas que suelen tener un núcleo inalterado de galena. Una anglesita ideal (sin impurezas) está conformada por 73.6% de PbO y 26.4 % de SO₃. Se reconoce por su gran peso específico, su baja solubilidad, brillo adamantino y por su asociación frecuente con la galena. Muchos estudios han identificado la sustitución del Pb por Ba formando así barita rica en plomo o angleso-barita (Deer *et. al.*, 1993).

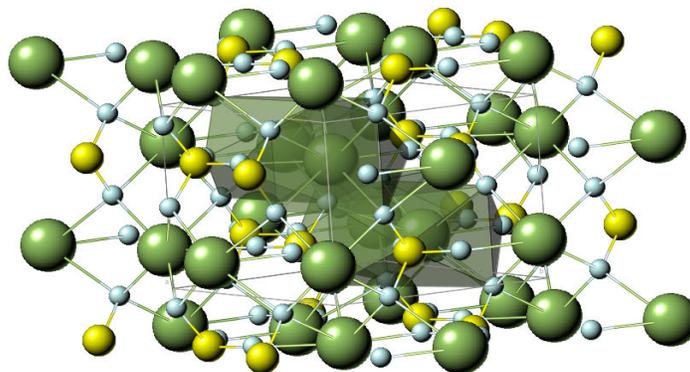


Fig. 4. Modelo de la estructura cristalina de la anglesita, esferas en verde simulan el plomo, esferas en amarillo simulan el azufre, esferas en gris simulan el oxígeno. (Tomado de www.webmineral.com).

3.5.4 Presencia de arcillas primarias

En algunas condiciones del medio ambiente, las arcillas primarias se transforman en arcillas secundarias, que tienen capacidad de adsorber metales y controlar el intercambio de Cu y Zn (Lin, 1997; Nuñez 2008). Además, controlan la movilidad de los arseniatos mediante procesos de adsorción (McGregor *et al.*, 1998, Romero *et al.*, 2004).

3.6 PROCESOS DE ADSORCIÓN

La adsorción es un proceso mediante el cual los átomos, moléculas o iones son arrancados de una fase líquida o gaseosa y retenidos en la superficie de un sólido por enlaces químicos y/o físicos (Romero, 2000) (Fig. 5). Así, la adsorción depende de una interacción favorable (“afinidad”) entre una sustancia (el adsorbato) y una superficie (el adsorbente). Cuando una molécula de un gas o un líquido se adsorben sobre la superficie de un sólido, se produce una disminución en los grados de libertad de los cuales la molécula dispone por lo que se reduce la entropía. Si el proceso de adsorción es favorable, el cambio entálpico tiene que ser negativo ya que todos los procesos de adsorción son exotérmicos (Romero, 2000).

Podemos definir al proceso de adsorción como la:

- La unión de una molécula procedente de otra fase sobre la superficie de un sólido;
- La desorción es el proceso inverso: la molécula o ión regresa a su fase original. Este fenómeno se da bajo ciertas condiciones REDOX y pH.

Así mismo, podemos distinguir dos comportamientos límites de adsorción, física y química, aunque es frecuente observar comportamientos intermedios.

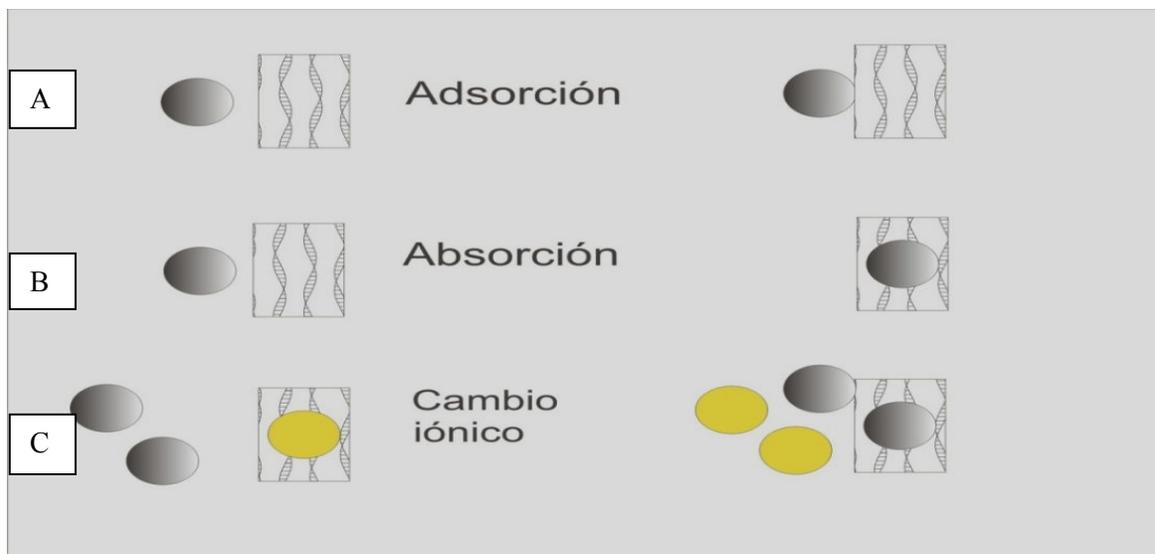


Fig. 5. Procesos de: A) Adsorción. Retención en la superficie de un sólido por enlaces químicos y/o físicos; B) Absorción proceso en el que los átomos, moléculas o iones en alguna fase a granel pueden entrar en un gas, líquido o sólido. C) Intercambio iónico: proceso de intercambio de iones entre una solución y un sólido.

3.6.1 Adsorción física

Se debe a cargas presentes en ambas fases minerales (Umland y Bellama, 1999) es decir, si las moléculas del elemento o sustancia en otra fase interactúan con el sólido por medio de las fuerzas de Van der Waals, se trata de adsorción física. Por otro lado, las moléculas adsorbidas están ligadas débilmente a la superficie y los calores de adsorción son bajos, apenas unas cuantas kilocalorías, comparables al calor de vaporización de las moléculas del elemento (Umland y Bellama, 1999).

3.6.2 Adsorción química

El término fue propuesto por Langmuir en 1916. En este caso las moléculas de gas se mantienen unidas a la superficie formando un enlace químico fuerte. Este proceso se da cuando las moléculas adsorbidas reaccionan químicamente con la superficie, en este caso se forman y se rompen los enlaces, el calor de adsorción tiene intervalos de valores análogos a los de una reacción química, es decir, hasta unas 100 kcal (Umland y Bellama, 1999).

Los factores a considerar en un proceso de adsorción son los siguientes:

- Superficie específica y porosidad del sólido.
- Tamaño de partícula.

- Tamaño, estructura y distribución de los poros.

Por otro lado, las características importantes en las etapas de transferencia de masa por adsorción son:

- Difusión del soluto desde el seno de la fase fluida hasta la superficie externa del adsorbente.
- Difusión de las moléculas de adsorbato hasta el interior de los poros para alcanzar la superficie libre de los mismos.
- Adsorción de las moléculas de soluto sobre la superficie del sólido por fuerzas de tipo físico o químico.

En general, la etapa de adsorción es muy rápida en relación con los procesos de difusión. En sistemas hidrodinámicos bien agitados (elevada velocidad relativa entre fases) la difusión externa es muy rápida y el proceso de difusión interna resulta cinéticamente controlado, siendo determinante al respecto el tamaño de las partículas del adsorbente y el diámetro de poro del mismo (Umland y Bellama, 1999).

3.7 ARSÉNICO Y SUS EFECTOS EN LA NATURALEZA

El arsénico (As) se encuentra distribuido ampliamente en la naturaleza (cerca de 5×10^{-4} % en abundancia en la corteza terrestre). Es un elemento muy común en la atmósfera, en rocas y suelos. Es movilizado al medio ambiente a través de una combinación de procesos que pueden ser naturales (meteorización, actividad biológica, emisiones volcánicas, etc.), así como procesos antropogénicos (actividad minera, uso de combustibles fósiles, uso de pesticidas, herbicidas, etc.).

El arsénico forma parte de un gran número de minerales. Las mayores concentraciones se dan en forma de arseniuros de cobre, plomo, plata y oro o como impurezas en sulfuros. Los principales minerales que contienen arsénico son arsenopirita FeAsS (Fig. 6), rejalgar As_4S_4 y oropimente As_2O_3 .

Aunque el arsénico es estable en condiciones reductoras (forma trivalente) no es frecuente encontrarlo en su estado fundamental. La forma oxidada, arseniato, aunque es la

más abundante en la naturaleza (se encuentra normalmente en depósitos sedimentarios) está fuertemente enlazada a los minerales del suelo, particularmente a los óxidos e hidróxidos metálicos coloidales, mediante enlaces iónicos.



Fig. 6. Muestra de mineral de arsenopirita que contiene 46% de arsénico, 34,3% de hierro y 19,7% de azufre, junto con otros minerales.

La existencia de arsénico en minerales de zinc-plomo, cobre y su presencia en muchas piritas son las causas de contaminación por arsénico en el entorno de los sitios (Debasis, 2005).

El arsénico contamina aguas naturales como una especie disuelta, la cual se presenta por lo común como oxi-aniones con arsénico en dos estados de oxidación, arsénico trivalente As^{3+} y arsénico pentavalente As^{5+} ; con menos frecuencia como As^0 , As^{-1} y As^{-3} . El As^{5+} aparece como H_3AsO_4 y sus correspondientes productos de disociación ($H_2AsO_4^-$, $HAsO_4^{2-}$ y AsO_4^{3-}), al igual que As^{3+} aparece como H_3AsO_3 y sus correspondientes productos de disociación ($H_4AsO_3^+$, $H_2AsO_3^-$, $HAsO_3^{2-}$ y AsO_3^{3-}). Aunque tanto As^{5+} como As^{3+} son móviles en el medio, es precisamente el As^{3+} el estado más tóxico pero con menor presencia (Fig. 9) (Debasis, 2005).

El estado de oxidación y la movilidad del arsénico están controlados fundamentalmente por las condiciones REDOX (potencial redox, Eh) y el pH. De hecho, el arsénico es un elemento singular entre los metaloides pesados y elementos formadores de

oxianiones por su sensibilidad a movilizarse en los valores de pH típicos de las aguas subterráneas (pH 6.5-8.5). Como aproximación, y sin tener en cuenta otros factores como contenido en materia orgánica, en condiciones oxidantes el estado As^{5+} predomina sobre As^{3+} , encontrándose fundamentalmente como H_2AsO_4^- a valores de pH bajos (inferiores a 7), mientras que a pH más alto la especie dominante es HAsO_4^{2-} (en condiciones de extrema acidez, la especie dominante será H_3AsO_4^0 , mientras que en condiciones de extrema basicidad, la especie dominante será AsO_4^{3-}) (Fig 7). En condiciones reductoras con pH inferior a 9, predominará la especie neutra (Brookins, 1988 y Yan *et al.*, 2000).

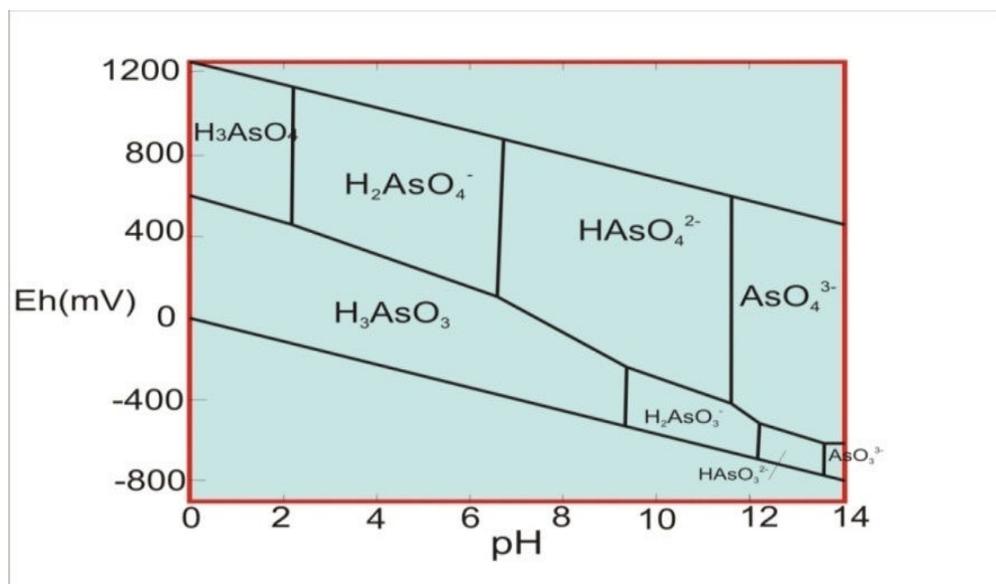


Fig. 7. Diagrama Eh-pH de especies acuosas de arsénico en el sistema As-O₂-H₂O a 25°C a 1 bar de presión total.

El ciclo del arsénico ha sido ampliado como consecuencia de la interferencia del hombre y debido a esto grandes cantidades terminan en el ambiente. El arsénico es mayormente emitido por las industrias productoras de cobre, pero también durante la producción de plomo, zinc y en la agricultura (debido a fertilizantes, plaguicidas y pesticidas) (Järup, 1994). No puede ser destruido y es difícil su control una vez que ha entrado en el ambiente, así que las cantidades que se han añadido pueden esparcirse y causar daños sobre la salud de los humanos y los animales.

El arsénico es muy tóxico y causa daños al sistema neurológico y al sistema cardiovascular y está ligado a diversos tipos de cáncer, como el de la piel. Una vez que

entra el cuerpo humano se distribuye por todo el organismo: hígado, riñones, bazo, piel, músculos, tejido óseo, tejido nervioso, útero, etc. Inhalar arsénico aumenta las posibilidades de desarrollar cáncer pulmonar. Una dosis superior a los 65 miligramos suele provocar una muerte violenta (Derache, 1990). Ahora bien, las características toxicológicas varían mucho de una especie de arsénico a otra (Cervera, 1990).

El arsénico mineral ingerido sufre una metilación transformándose en ácido monometil-arsénico y dimetil-arsénico, los cuales se excretan por la orina. La metilación progresiva del arsénico mineral constituye una detoxificación, ya que el ácido dimetil-arsénico es 25 veces menos tóxico que el As^{3+} . Sin embargo si se ingieren grandes cantidades de arsénico mineral, las posibilidades de metilación pueden ser desbordadas con lo cual existe un mayor riesgo de toxicidad. Mientras el arseniato se excreta rápidamente por la orina y aparentemente no se acumula en los tejidos, el arsenito se acumula uniéndose a las proteínas en el hígado, músculos, uñas y piel, pero sobre todo en los leucocitos, con lo cual se producen alteraciones en varios sistemas enzimáticos excretándose posteriormente a través de la bilis (Cervera, 1990).

Los síntomas de envenenamiento por arsénico en el hombre pueden ser agudos o crónicos. Ambos producen alteración al sistema respiratorio, gastrointestinal, cardiovascular, y nervioso. Estos efectos pueden ser variables y reversibles, pueden incluso desarrollar un cáncer y en caso agudo producir la muerte (Cervera 1990).

La ingestión a largo plazo de agua rica en minerales de arsénico (del orden de ppm) puede inducir a cáncer de piel.

Más recientemente se ha detectado en obreros expuestos a atmósferas de fábricas de fundición, la acción cancerígena en el pulmón debido al anhídrido arsénico. Todos estos datos sobre la posible fuente cancerígena de los minerales derivados del arsénico parecen coincidir con la acumulación, que condiciona su toxicidad crónica (Cervera 1990).

3.8 EL PLOMO Y SUS EFECTOS EN LA NATURALEZA

La importancia técnica, económica y social de plomo está más allá de toda duda. Sin embargo, durante las últimas décadas se ha prestado poca atención a su

comportamiento, sus propiedades y a la aplicación de sus compuestos, además de la distribución ambiental de estos derivados y sus efectos en los seres vivos.

En la naturaleza, los principales minerales de plomo son la galena (Fig. 8) PbS , que contiene 86.4% de abundancia de plomo y la cerusita $PbCO_3$, que contiene de abundancia 77.5% de plomo. La anglesita es el sulfato de plomo $PbSO_4$, una de las pocas sales de plomo solubles en agua, aunque su solubilidad es baja y la piromorfita que es un clorofosfato de plomo, $9 PbO \cdot 3 P_2O_5 \cdot PbCl_2$.



Fig. 8. Muestra de mineral de galena que contiene 86.6% de plomo con pequeñas cantidades de cadmio, antimonio, bismuto y cobre.

Las propiedades químicas del plomo se deben esencialmente a su estructura electrónica, en su último nivel posee cuatro electrones con lo que se podría pensar que forma compuestos cediéndolos y adquiriendo una carga de 4+; sin embargo, sólo dos electrones se ionizan fácilmente pues el otro par es inerte. Esto se debe a lo desfavorable que resulta formar enlaces covalentes pues se necesita mucha energía para promover un electrón del orbital s al p para formar una hibridación sp^3 (Cobble *et al.*, 1964), por lo que, al reaccionar a partir de compuestos inorgánicos, trabaja con 2+ (Fig. 9). Existen compuestos con los que el plomo trabaja con 4+, son agentes altamente oxidantes que dan lugar a Pb^{2+} . Se cree que éste se forma con la oxidación de compuestos de plomo II en solución alcalina por un agente altamente oxidante, ésta oxidación debe ser a través de la electrólisis (Cobble *et al.*, 1964). En presencia de aire el plomo reacciona lentamente con el agua para formar hidróxido de plomo $Pb(OH)_2$ siendo ligeramente soluble. Este metal

también reacciona con el ácido nítrico y es resistente ante el ataque de los ácidos sulfúrico y clorhídrico a temperatura ambiente.

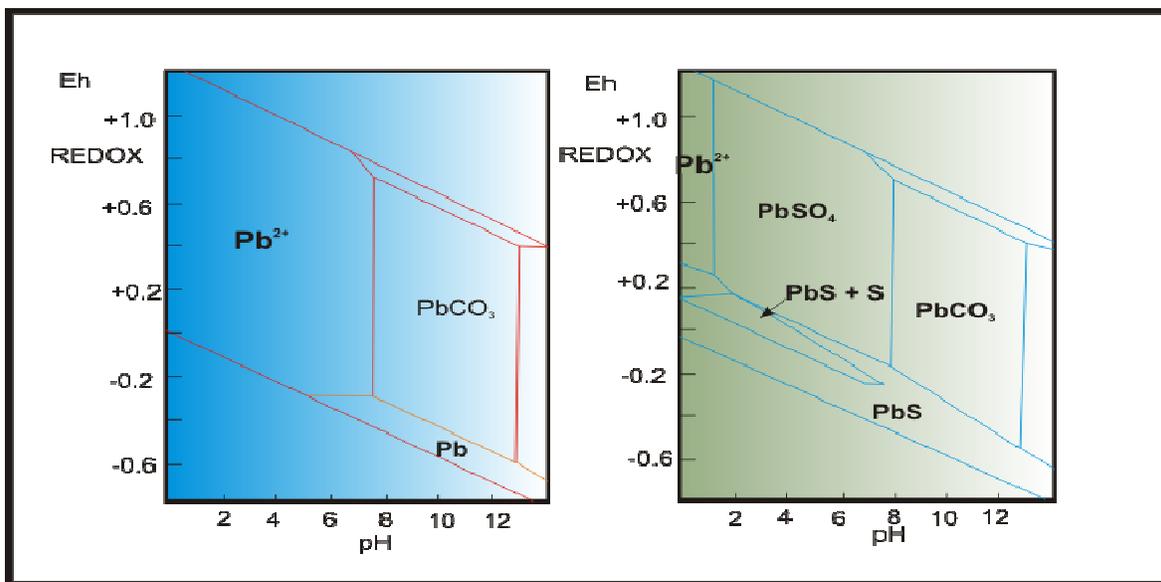


Fig. 9. Diagramas Eh/pH para el plomo muestran la estabilidad de compuestos y predicen el comportamiento de estos frente a un cambio en las condiciones ambientales (Modificado de Núñez, 2008).

Industrialmente, sus compuestos más importantes son los óxidos de plomo y el tetraetilo de plomo. El plomo forma aleaciones con muchos metales y, en general, se emplea en esta forma en la mayor parte de sus aplicaciones.

Las fuentes de contaminación por plomo son múltiples e incluyen a las fundidoras, los residuos mineros, las fábricas de baterías, algunas pinturas, la loza de barro vidriado cocida a baja temperatura y las gasolinas con tetra etilo de plomo (que se dejaron de usar en México en 1997).

El plomo es uno de los tóxicos ambientales e industriales más difundido, si bien su empleo desde hace miles de años en la construcción de acueductos y utensilios de cocina: está presente en los desechos de industrias, como la minería, que han contaminado el agua, el suelo y la flora. El uso del plomo en la industria ha sido progresivo, dato que se puede corroborar al comparar el contenido de plomo en los huesos de ancianos de nuestro tiempo que contienen 500 veces más que los huesos de los ancianos egipcios (Ascione, 2001).

Las sales de plomo II y los compuestos orgánicos del plomo son dañinos desde un punto de vista toxicológico. El plomo es un metal difícilmente movilizable bajo condiciones oxidantes, la galena da origen a minerales tales como la cerusita y la anglesita:



La exposición en el ambiente laboral al plomo inorgánico ocurre en minas y fundidoras de plomo y zinc, igual que en las personas que son soldadores de metal y en el contacto con pinturas con plomo; en la fabricación de baterías galvanizadas, también en la exposición baja o moderada en la industria del vidrio. Otros ejemplos son los altos niveles de las emisiones de las fundidoras y minas con plomo que pueden contaminar áreas cercanas. El plomo llevado por el aire puede depositarse en suelo y agua alcanzando así la cadena alimentaria humana (Järup, 2003).

El plomo también puede ser introducido al ambiente por procesos naturales debido a la erosión de la corteza del suelo y transporte del polvo bajo diferentes condiciones climáticas. Los suelos son los receptores de grandes cantidades de contaminantes, tales como metales tóxicos, que son componentes dominantes de ciclos químicos ambientales. Los suelos son una mezcla variable de minerales, materia orgánica y agua; la retención de metales pesados como el plomo depende necesariamente de sus características, cuyas propiedades se correlacionan con la adsorción de metales. Estas propiedades son el pH, la capacidad del intercambio catiónico, la materia orgánica y el contenido de arcilla.

Algunos autores piensan que la movilidad y actividad del plomo en el suelo o en el agua fueron afectados mayormente por la generación de desechos ácidos, resultando en una mayor liberación de metales pesados debido al cambio de cationes en suelos con H, Ca, Mg, y NH₄ que viene de estos residuos.

El plomo limita la síntesis clorofílica de las plantas, aun cuando estas pueden absorber del suelo altos niveles de plomo, hasta 500 ppm, concentraciones más altas perjudican su crecimiento. Mediante la absorción de las plantas, el plomo se introduce en la cadena alimenticia, como consecuencia de la aplicación de pesticidas de plomo aun cuando

está prohibida en la mayor parte de los países. El plomo se acumula en los organismos, en los sedimentos y en el fango, es un elemento químico particularmente peligroso, y se puede acumular en organismos individuales, pero también entrar en las cadenas alimenticias (Ascione, 2001).

Cuando el plomo es ingerido, inhalado o absorbido por la piel, resulta ser tóxico para los seres vivos. Se sospecha que es tóxico para el sistema endócrino, cardiovascular, respiratorio, inmunológico, neurológico y gastrointestinal, además de afectar la piel y los riñones. El plomo no es biodegradable y persiste en el suelo, en el aire, en el agua y en los hogares, se acumula en los sitios en los que se deposita y puede llegar a envenenar a generaciones de niños y adultos a menos que sea retirado (Valdés, 1999).

En cantidades muy pequeñas, el plomo interfiere con el desarrollo del sistema neurológico, causa crecimiento retardado y problemas digestivos. En casos extremos causa convulsiones, colapsos e incluso la muerte. La exposición a cantidades sumamente pequeñas de plomo puede causar a largo plazo daños medibles e irreversibles en niños aún cuando éstos no muestren síntomas particulares. Se ha encontrado que una concentración de 7 microgramos de plomo por decilitro de sangre ($\mu\text{g}/\text{dL}$) causa daños irreversibles en el sistema neurológico de los infantes. El plomo en la sangre de los niños puede provocar que queden discapacitados de por vida.

El límite máximo permisible de plomo en la sangre de un niño según la Norma Oficial Mexicana es de $10 \mu\text{g}/\text{dL}$. Sin embargo, es importante resaltar que este nivel no es seguro, ni es normal, ni es deseable. Las autoridades médicas reconocen que no se ha identificado un umbral a partir del cual se presenten los efectos dañinos del plomo.

Es importante recalcar que tampoco existe un nivel de plomo en sangre que pueda ser considerado normal. El plomo causa anemia al impedir la formación de moléculas que transportan el oxígeno. En los adultos, la exposición a niveles sumamente bajos de plomo causa incrementos pequeños pero significativos en la presión arterial, aunque no existe evidencia de que haya un punto para este efecto. También es causa de enfermedades renales y afecta la fertilidad. La alta presión arterial (hipertensión) causada por la exposición al

plomo contribuye a que mueran miles de personas cada año, especialmente personas entre las edades de 35 y 50 años.

La plumbosis se debe al envenenamiento que produce el plomo cuando entra en el cuerpo humano. Esta enfermedad genera anemia debido a que el plomo bloquea la síntesis de hemoglobina y altera el transporte de oxígeno a la sangre y hacia los demás órganos del cuerpo. Se cree que estas reacciones son provocadas por la sustitución de los metales como el calcio, el hierro y el zinc por plomo dentro de las enzimas; al no ser de la misma química, provoca que no cumplan debidamente las funciones enzimáticas. Es una causa menos frecuente de hipertensión arterial secundaria. El plomo es un metal pesado neurotóxico que, cuando está presente en la sangre, circula por el organismo y ocasiona daños neurológicos irreversibles al llegar al cerebro.

4. METODOLOGÍA

Para el cumplimiento de los objetivos del presente trabajo, se desarrollaron una serie de etapas que a continuación se mencionan. En la primera etapa y de acuerdo al muestreo realizado previamente por Romero y colaboradores en el yacimiento de Santa Lucía, que se centró en los depósitos abandonados, sedimentos y las aguas de drenaje (Nuñez, 2009), se seleccionaron 8 muestras para su posterior preparación en lámina delgada y briqueta correspondientes al yacimiento (Y), terrero (T) y sedimentos (S) de la Mina Santa Lucía (Fig. 10), simultáneamente se revisó documentación sobre trabajos referentes a la geología del área de Pinar del Río, Cuba. En la segunda etapa se realizaron análisis a las muestras mediante microscopía óptica de luz transmitida y reflejada, después con microscopía electrónica de barrido (Scanning Electron Microscope, SEM por sus siglas en inglés), a continuación en el espectrómetro de infrarrojo (Short Wave Infra Red, SWIR por sus siglas en inglés), y finalmente análisis cristaloquímicos de minerales por microsonda electrónica (Electron Micro Probe Analyzer, EMPA por sus siglas en inglés). Todos estos análisis fueron realizados en el Instituto de Geofísica de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM).

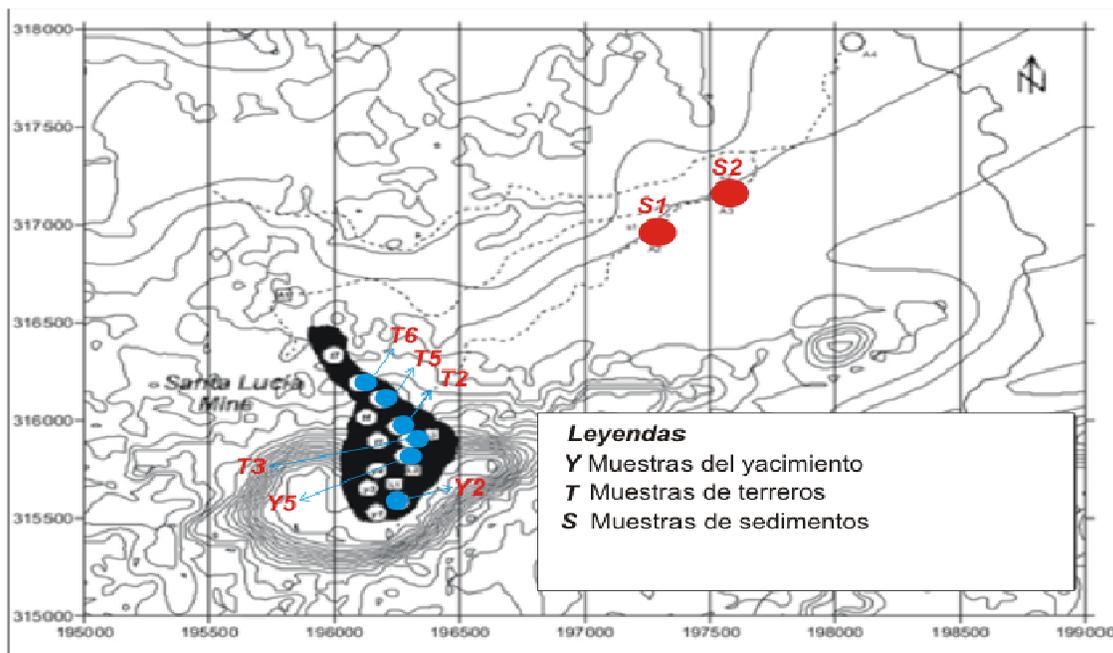


Fig. 10 Ubicación de las muestras tomadas por Romero et al. Dentro de la mina Santa Lucía y sedimentos de la laguna a 2.5 km de esta. (Modificada de Romero *et al.*, 2009)

4.1 REVISIÓN DOCUMENTAL Y RECOPIACIÓN DE INFORMACIÓN

Para la investigación se revisaron y recopilaron documentos e información útil del distrito minero de Pinar del Río Cuba, de entre los estudios y análisis previos realizados en la zona se escogieron aquellos que aportan una base geológica, geomorfológica y mineralógica, química del área y que reportan la existencia de puntos potencialmente tóxicos por afección de drenaje ácido de mina en la zona, que podrían estar provocando un daño al medio ambiente y que sin embargo se ha visto naturalmente atenuado. Adicionalmente se revisaron artículos en los que se reporta a minerales secundarios como un proceso de retención de elementos potencialmente tóxicos, siendo estos la base para el planteamiento de la hipótesis de la investigación.

4.2 PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS

La preparación de láminas delgadas y briquetas o probetas de cada una de las muestras estuvo orientada al análisis petrográfico y minerográfico. Se prepararon nueve briquetas para realizar exclusivamente análisis minerográfico así como nueve láminas delgadas para el análisis petrográfico y minerográfico de las muestras. La preparación de las láminas delgadas se mandó a realizar en un taller comercial de Canadá especializado en este tipo de muestras

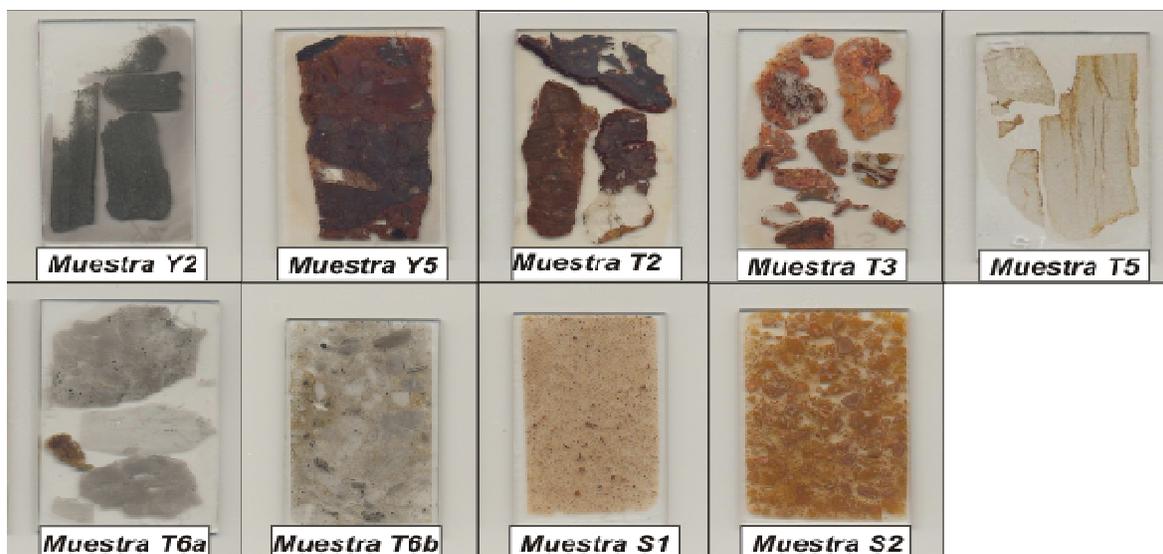


Fig. 11. Láminas delgadas utilizadas en el estudio: Y2 muestra de mena, Y5 muestra del sombrero de hierro, T2, T3, T5, T6a y T6b muestras de los terreros, S1 y S2 muestras de laguna situada a 2.5 km del yacimiento con aguas ácidas.

4.3 ANÁLISIS PETROGRÁFICO Y MINERAGRÁFICO

Los análisis petrográfico y mineragráfico para cada una de las láminas delgadas se realizaron con un microscopio petrográfico con luz transmitida y luz reflejada, marca Carl Zeiss modelo Axiolab. El microscopio está acoplado a una cámara digital y a una computadora de escritorio con el software integrado de AxioVision, especial para la obtención de microfotografías (Fig. 12), esto con la finalidad de examinar e identificar los minerales traslúcidos contenidos en las secciones delgadas con base en sus propiedades ópticas. La observación con luz reflejada nos permite determinar e identificar los minerales opacos (minerales metálicos).



Fig. 12. Fotografía del microscopio petrográfico utilizado para realizar la caracterización mineragráfica y petrográfica. El microscopio es acoplado a una cámara digital y una computadora que incluye el software AxioVision, especializado para la obtención de las microfotografías del presente estudio.

Para la observación de las propiedades ópticas de las fases minerales metálicas u opacas, el microscopio petrográfico-mineragráfico se utilizó de dos formas:

Sin analizador, es decir, la observación se hace con nícoles paralelos, usando sólo el polarizador, de tal forma que se determinaron las siguientes propiedades ópticas:

- Color
- Reflectividad
- Birreflectividad y pleocroísmo

- Dureza de pulido

Con nicoles cruzados, se determinaron las siguientes propiedades ópticas:

- Isotropía o anisotropía
- Reflexiones internas
- Maclado

En el análisis de las propiedades ópticas de las fases minerales traslúcidas o no metálicas se alternaron nicoles cruzados y nicoles paralelos para determinar las siguientes propiedades:

- Relieve
- Color
- Pleocroísmo
- Hábito
- Birrefringencia
- Ángulos de Extinción

4.4 ANÁLISIS CON MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE BARRIDO

En el análisis de microscopía electrónica se utilizó un Microscopio Electrónico de Barrido (SEM) modelo TM-1000 marca Hitachi (Fig. 13). En el SEM un haz de electrones, la sonda del microscopio, es generado por un filamento incandescente. Los electrones emitidos son acelerados por una rejilla cercana polarizada positivamente. Este haz de electrones, en su viaje a través del vacío, tiende a separarse debido a las fuerzas de repulsión electrostáticas que actúan entre ellos. Un campo eléctrico, generado por unas placas, se encarga de focalizar el haz y condensarlo. Por último, en su camino hacia la muestra, el haz es deflectado hacia un punto mediante bobinas electromagnéticas, de manera que estas permitan realizar un barrido en la zona que queremos estudiar con el fin de realizar un análisis cualitativo y semicuantitativo de los constituyentes más o menos abundantes en las muestras. Además de esto se obtuvieron sus imágenes y espectros. La adquisición de imágenes superficiales de resolución magnificada (10,000 X), así como

también, el análisis químico semicuantitativo realizado con la obtención de sus espectros, nos ayudó a complementar la observación del microscopio petrográfico, obteniendo así una mayor certeza de fases minerales como: el sulfato de bario, sulfato de plomo y los oxihidróxidos de hierro de especial interés en este estudio.



Fig. 13. Microscopio electrónico de barrido marca Hitachi TM1000 utilizado en este trabajo, se encuentra acoplado a un CPU y una computadora portátil HP que tiene instalado el software de aplicación.

4.5 ANÁLISIS PARA IDENTIFICACIÓN DE ARCILLAS CON ESPECTRÓMETRO DE INFRARROJO

La espectrometría de reflectancia, es una técnica analítica que sirve para la identificación de ciertos compuestos y minerales. La técnica se basa en el estudio del comportamiento de las ondas del campo electromagnético que son emitidas, absorbidas, reflejadas o refractadas por un cuerpo sólido, líquido o gaseoso. Esta técnica se utilizó con el propósito de identificar la presencia de arcillas que se relacionen con la retención de arsénico, según estudios hechos anteriormente. Para esto se utilizó un analizador de infrarrojo portátil SWIR (Fig. 14) para minerales, el cual nos permitió identificar algunas fases de arcillas con la ayuda de una serie de espectros emitidos por estos minerales en el espectrómetro y comparados con espectros ya conocidos.



Fig. 14. Fotografía del SWIR, analizador portátil de infrarrojo para minerales (derecha) con lámpara de infrarrojo (centro) y una computadora portátil con software de aplicación (izquierda).

4.6 ANÁLISIS QUÍMICO PUNTUAL CON MICROSONDA ELECTRÓNICA

Con las mismas secciones delgadas se realizó el análisis químico puntual a detalle de los sulfuros, óxidos, hidróxidos y sulfatos encontrados en las diversas muestras por medio de la técnica de la microsonda electrónica, que consisten en análisis cuantitativos realizados por dispersión de la radiación electromagnética. En nuestro caso se usó la Microsonda Electrónica JEOL 8900Rc (Fig.15) equipada con cinco espectrómetros de longitud de onda de energía dispersada de rayos X (WDS), con un voltaje de aceleración de 15 y 20 keV, perteneciente al LUP (Laboratorio Universitario de Petrología) del Instituto de Geofísica, UNAM.

En el equipo, con el haz de electrones muy finamente puntualizado se consigue seleccionar un área muy pequeña para ser analizada. Con la microsonda electrónica se realizan análisis cuantitativos más precisos que con la microscopía electrónica de barrido no es posible, es por eso que se utilizó en la determinación cristaloquímica de las fases minerales presentes (sulfatos, sulfuros, oxi-hidroxidos) y sus posibles impurezas. Además,

se realizó un mapeo elemental de estas impurezas, principalmente arsénico y plomo para saber de qué manera están distribuidas y en qué muestras.



Fig. 15. Fotografía que muestra los componentes de la Microsonda Electrónica JEOL 8900Rc, equipada con cinco espectrómetros de longitud de onda.

5. RESULTADOS

5.1 DESCRIPCIÓN PETROGRÁFICA Y MINERAGRÁFICA

De acuerdo con las observaciones mediante el microscopio petrográfico de cada una de las muestras, se describe la caracterización petrográfica y minerográfica en los siguientes párrafos:

Muestra Y2

Petrografía y minerografía

La muestra Y2 fue colectada de la mena gris del yacimiento barito-polimetálico Santa Lucía (Nuñez, 2008). Esta muestra en lámina delgada tiene como fase predominante a la pirita (85%), la cual presenta formas euhedrales y subhedrales con tamaño que varía de fenocristales a microfenocristales. Estos cristales presentan frecuentemente algunas segregaciones de cristales de galena y esfalerita (Fig. 16A, C y D). La segunda fase mineral predominante es la barita (10%), la cual se identificó con luz transmitida, esta presenta formas subhedrales y anhedrales con tamaño de fenocristales y planos de exfoliación en ángulo recto (Fig.16B). Estos cristales se encuentran de manera intersticial dentro de la pirita o como relleno de fracturas de minerales preexistentes. La fase que sigue en abundancia en esta muestra es la esfalerita (5%), se encuentra rellenando fracturas mientras que la mayor parte se encuentra diseminada como segregaciones en la pirita (Fig. 16C y D). La esfalerita presenta formas anhedrales con tamaño de microcristales. La galena en esta muestra es poco abundante (2%), presenta una coloración blanca y al igual que la esfalerita rellena fracturas o estructuras de minerales pre-existentes y se ve también como segregaciones en la pirita. El cuarzo se encuentra en menor cantidad únicamente saturando los huecos que deja la porosidad, formando cristales subhedrales de decenas de μm .

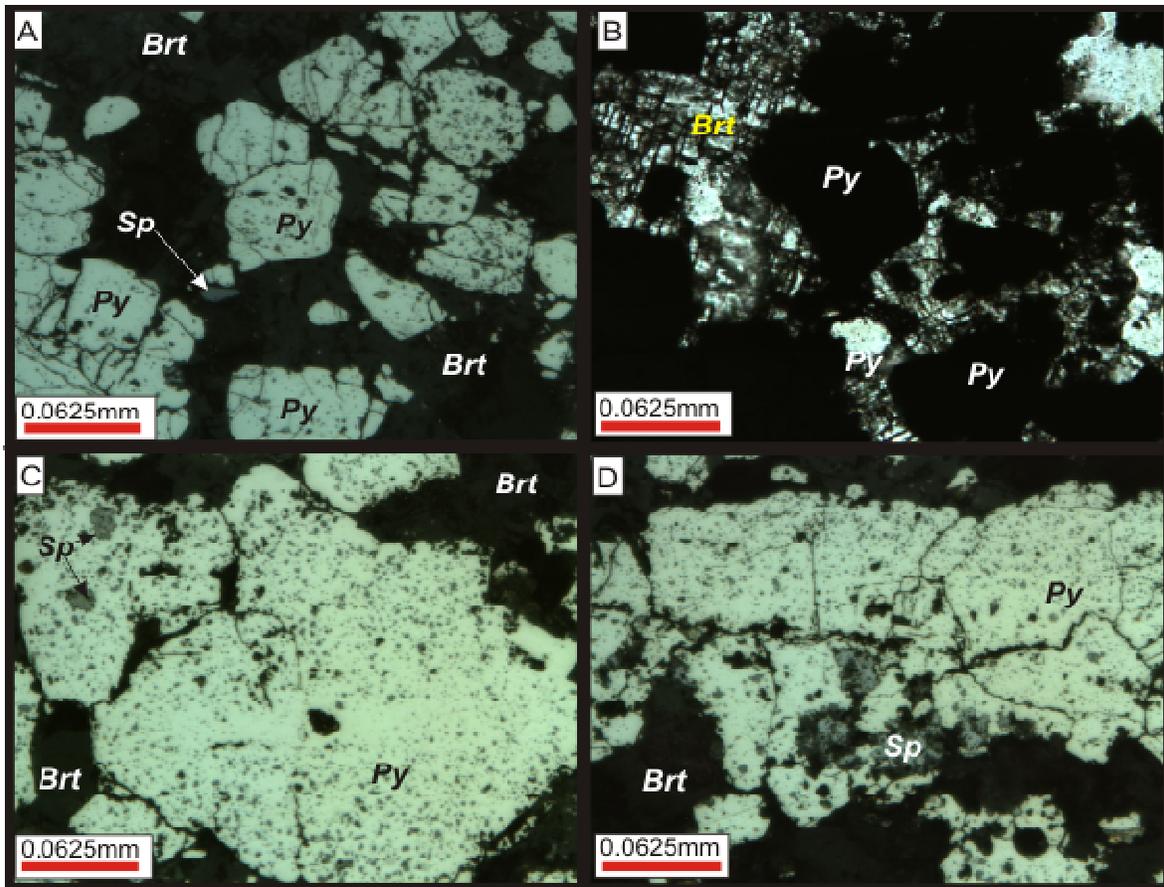


Fig. 16: Microfotografía de la muestra Y2. A) Barita (gris oscuro) con la pirita masiva en segregación. A su vez, la pirita con segregaciones de Esfalerita y Galena. B) Imagen tomada con luz transmitida y con nicoles cruzados donde se observa los planos de exfoliación de la barita. C) Cristal subhedral de pirita que presenta segregaciones de esfalerita en la parte superior izquierda. D) Cristal anhedral de pirita con segregación de esfalerita y barita rodeando las masas de cristal.

Muestra Y5 (sombreo de fierro).

Petrografía y minerografía.

La muestra Y5 se tomó del sombrero de fierro del yacimiento barito-polimetálico Santa Lucía (Nuñez, 2008). La principal fase mineral presente es la goethita (45%) (Fig. 17C y D) con una hábito botroidal, es estable en un medio ambiente desgastante y generalmente no es alterada; su color en luz transmitida es naranja parduzco, está presente en formas anhedrales y se distingue por su carácter biáxico. La segunda fase mineral predominante es la hematita (40%), la cual presenta formas anhedrales y masivas con tamaño de fenocristales, de coloración opaca y con reflexiones internas rojas en luz transmitida y grisácea blancuzca en luz reflejada. Se presenta también como alteración de la

goethita. La tercera fase mineral es la barita (15%) presente como mineral de ganga; presenta formas euhedrales y subhedrales con tamaño que varía de fenocristales a microfenocristales (Fig. 17A). Además la presencia de cuarzo con una abundancia menor a 1% dentro de la muestra (Fig. 17A).

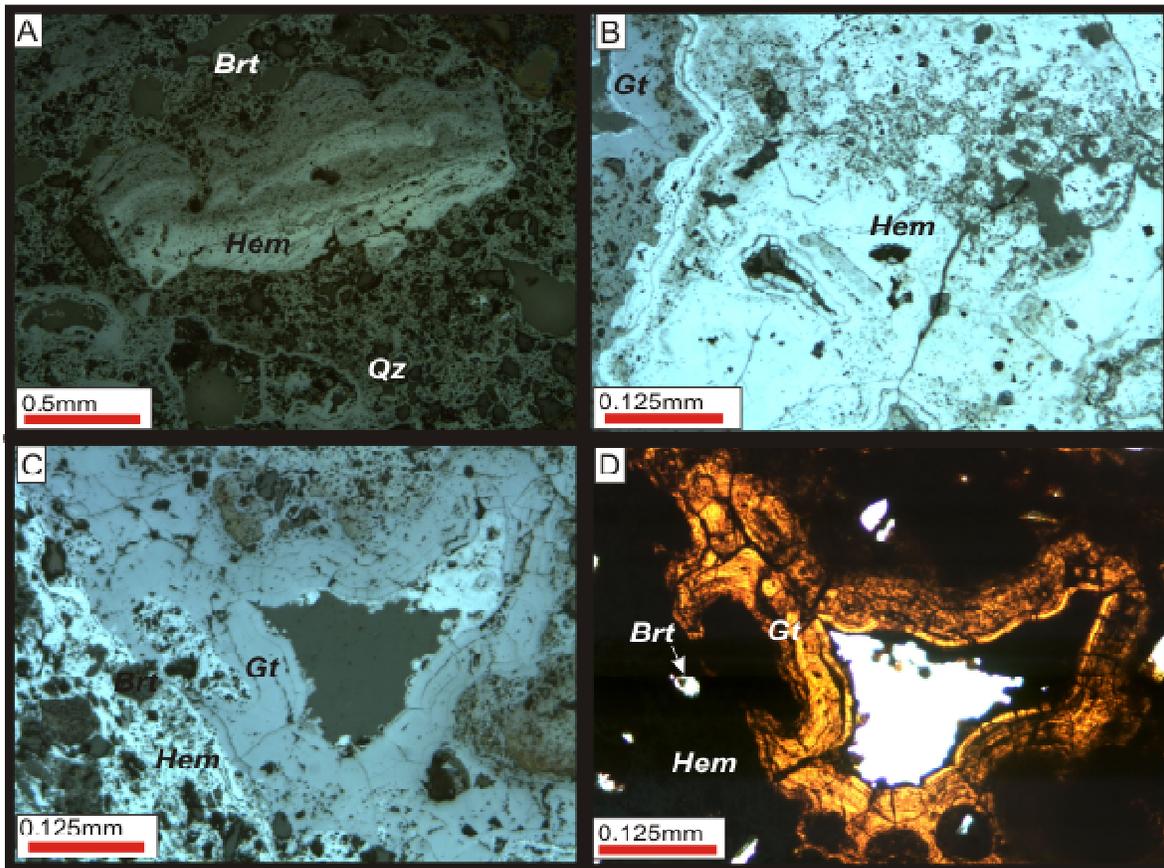


Fig. 17. Microfotografía de la muestra Y5. A) Barita (gris oscuro) y cuarzo (traslúcido) presentes como minerales de ganga. B) y C) Goethita (gris azulado) con textura botroidal, acompañado de hematita (gris blancuzca). D) Imagen tomada con luz transmitida a nículos cruzados donde se aprecia el color naranja parduzco de la goethita y la hematita opaca con reflexiones internas rojas.

Muestra T2

Petrografía y minerografía.

Esta muestra se tomó del terrero rojo perteneciente a la mina Santa Lucía (Nuñez, 2008). Principalmente compuesta por minerales de alteración de la pirita en óxidos de hierro, como fase mineral principal se encuentra a la goethita (65%) (Fig. 18 C y D) con un

hábito botroidal y color naranja parduzco característico en luz transmitida. Está presente en formas anhedrales e igualmente se distingue por su carácter biáxico que lo diferencia de la hematita, la cual constituye la segunda fase mineral predominante (25%) que presenta formas anhedrales con tamaños de fenocristales a microfenocristales, su coloración es opaca con reflexiones internas rojas en luz transmitida (Fig.18B y D). Se presenta también como segregaciones dentro de la goethita. La barita forma la tercera fase mineral (20%) (Fig 18A), la cual presenta formas euhedrales con tamaño de fenocristales, estos se presentan de forma individual dentro de la muestra.

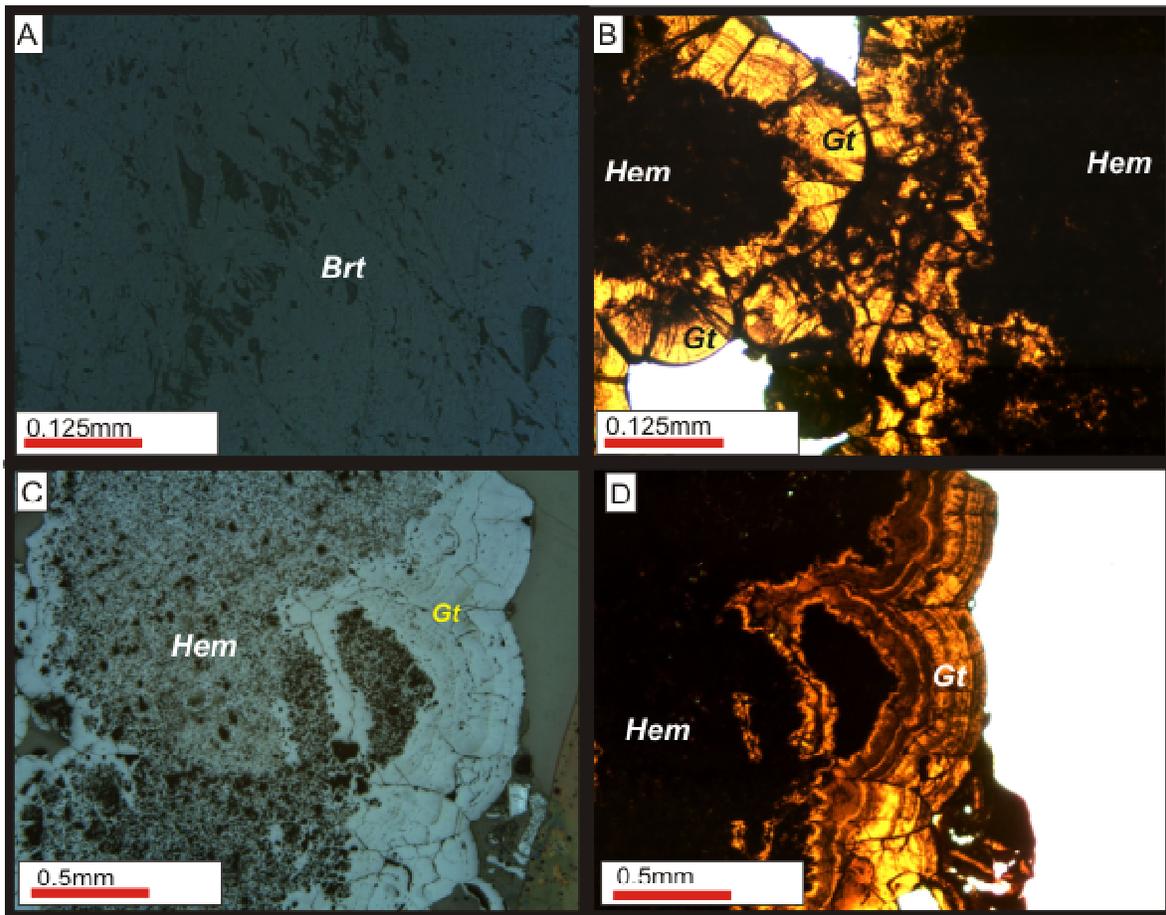


Fig. 18: Microfotografía de la muestra T2. A) Acercamiento de barita masiva donde se aprecian sobre la superficie algunos planos de fracturamiento. B) Goethita con textura intercrecida asociada a la hematita (producto de la oxidación de la goethita). C) Goethita y hematita, se distinguen por su textura, la hematita presenta textura de reabsorción (con vesículas irregulares) mientras que la goethita presenta crecimiento por bandas. D) Misma imagen de ambas fases pero con luz refleja, se aprecian bien las bandas de crecimiento de la goethita.

Muestra T3

Petrografía y minerografía.

Proveniente del terrero rojo oxidado dentro de la mina Santa Lucía (Nuñez, 2008). La fase mineral que predomina en esta muestra es la barita (35%), con cristales euhedrales y subhedrales; en algunos casos se encuentra como segregaciones dentro de los óxidos (Fig. 19A, B, C y F). Las fases minerales metálicas están constituidas principalmente por óxidos e hidróxidos de fierro, siendo la goethita (25%) y la hematita (20%) las principales. La goethita (gris claro) se encuentra rellenando fracturas o estructuras de minerales pre-existentes y como cristales individuales con formas anhedrales (Fig. 19A y C), mientras que la hematita presenta formas subhedrales y anhedrales con tamaños de fenocristales a microfenocristales (Fig. 19D). Estos cristales presentan algunas segregaciones de barita. La tercera fase mineral predominante es la anglesita (15%) (Fig. 19D y E), su importancia se debe a su baja solubilidad y a ser un sulfato de plomo, se presenta con hábito esferulítico, con formas de cristales subhedrales y anhedrales con tamaños de fenocristales a microfenocristales. La muestra incluye cuarzo como mineral de ganga con una abundancia menor al 4% dentro de la muestra.

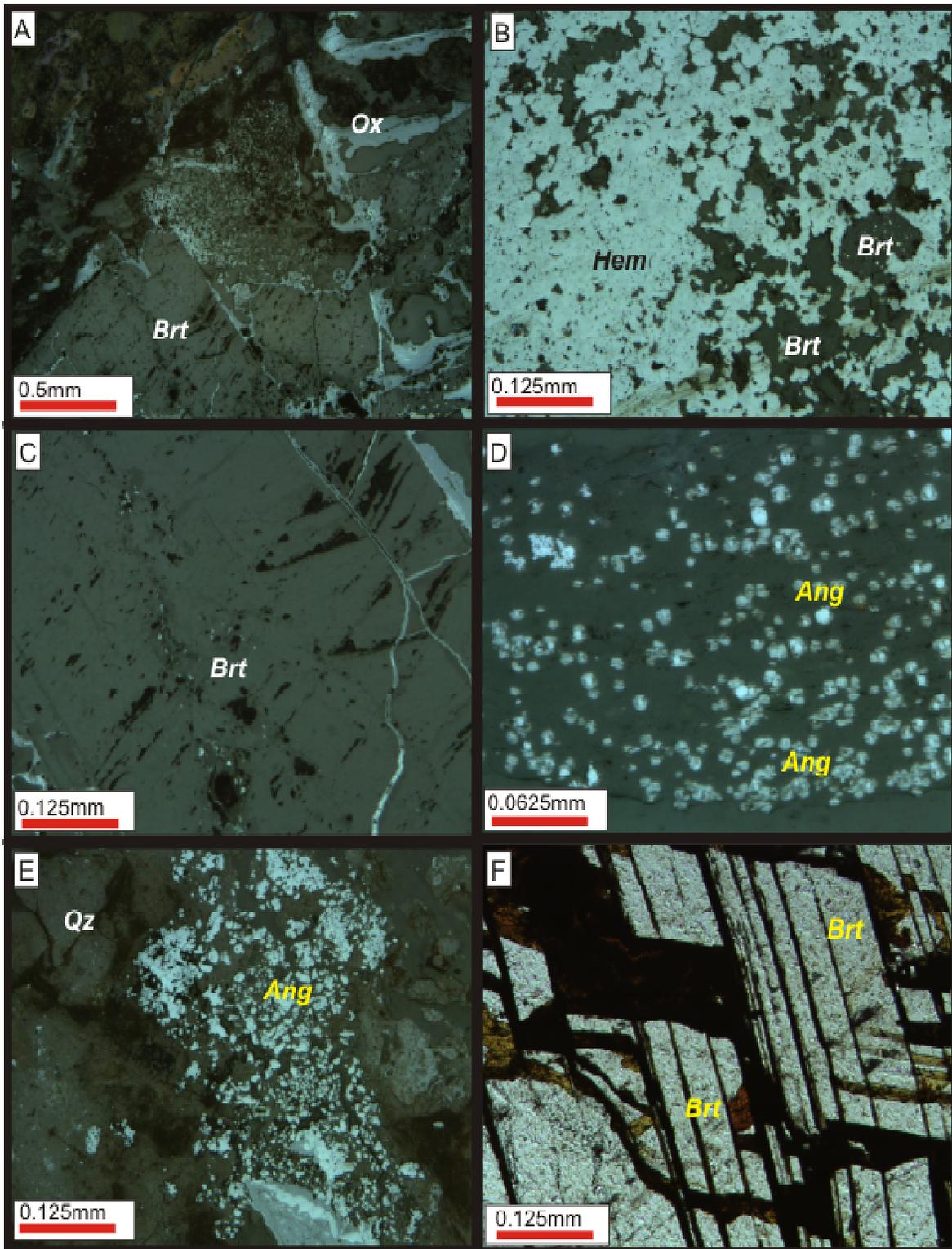


Fig 19. Fotomicrografía de la muestra T3 A) Barita euhedral con intercrecimiento en sus fracturas de goethita. B) hematita con segregaciones de barita. C) Barita Masiva fracturada. D) y E) Anglesita con textura esferulítica presente dentro de matriz de cuarzo. F) Barita euhedral, imagen tomada con luz transmitida donde se observan los planos de cruceo.

Muestra T5.

Petrografía y minerografía.

La muestra T5 se recogió en el terrero rojo oxidado de la mina Santa Lucía. Se encuentra constituida principalmente por una matriz de cuarzo (60%) (Fig. 20D), con cristales euhedrales, subhedrales y anhedrales, de tamaño que varía de fenocristales a microfenocristales. La fase mineral metálica predominante es la pirita (30%) la cual presenta formas euhedrales con tamaño de fenocristales, diseminados dentro de la matriz de cuarzo. La pirita presenta frecuentemente algunas segregaciones de cristales de esfalerita (Fig. 20B). Además se identificó goethita (10%) con una textura fluidal (Fig. 20C), caracterizada por cristales orientados, presentan formas anhedrales con tamaños de microfenocristales. Adicionalmente se identificaron algunos cristales en traza de rutilio, zircón y calcita segregados en la matriz de cuarzo (Fig. 18A).

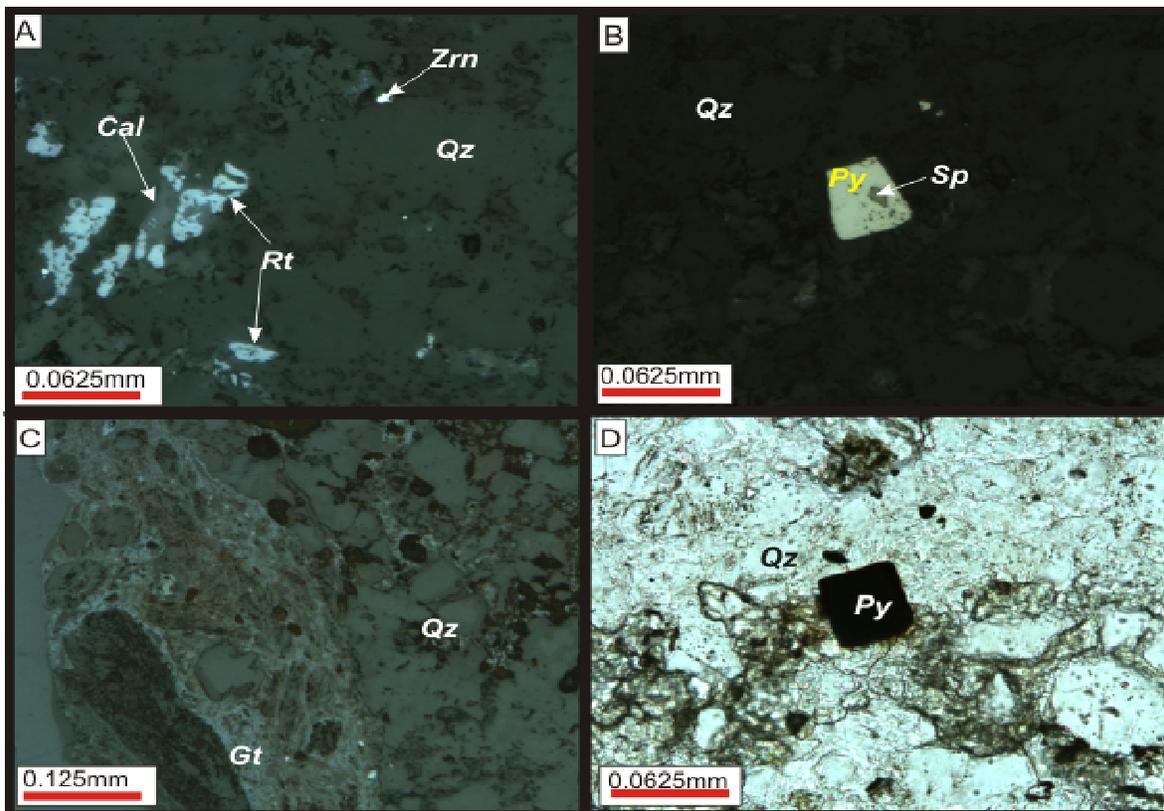


Fig. 20. Fotomicrografía de la muestra T5 A) Presencia de trazas de rutilio, zircón y calcita segregadas en la matriz de cuarzo. B) Pirita euhedral con inclusiones de esfalerita. C) Goethita con una textura fluidal D) Matriz de cuarzo con inclusión de pirita euhedral, imagen tomada a luz transmitida.

Muestra T6a.

Petrografía y mineragrafía

Esta muestra fue adquirida en el terrero gris dentro de la mina Santa Lucía (Nuñez, 2008). La fase mineral predominante es el cuarzo (75%), presente como matriz (Fig. 21B); se aprecia como cristales con formas subhedrales a anhedrales en tamaños que van de fenocristales a microfenocristales que frecuentemente contienen inclusiones de cristales de pirita diseminada. La pirita (25%) presenta formas euhedrales, subhedrales y anhedrales con tamaños de fenocristales a microfenocristales, siendo estos últimos los más ideomorfos (Fig. 21A y C).

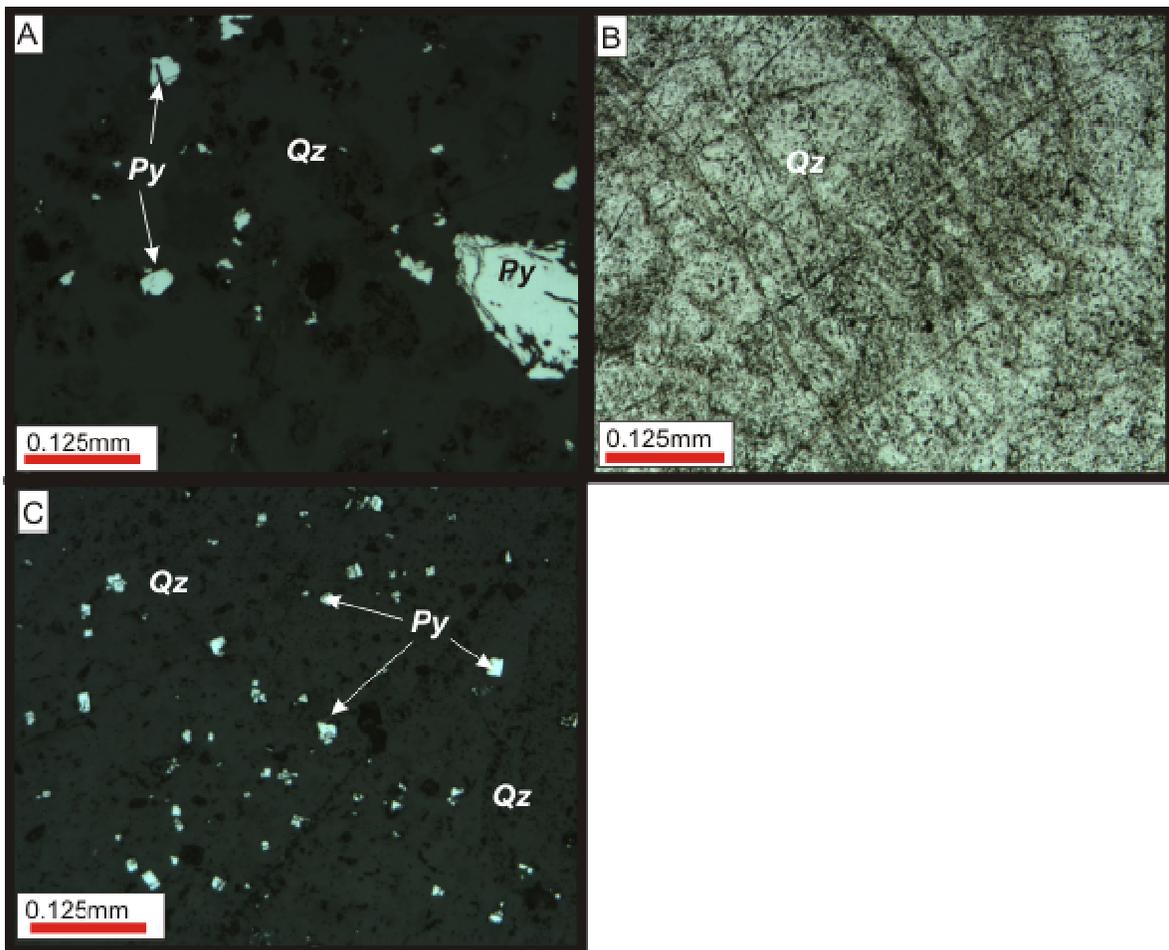


Fig. 21. Muestra T6a A) Y C) Matriz de Cuarzo con inclusiones de pirita, imágenes tomadas con luz reflejada. B) Matriz de Cuarzo, imagen tomada con luz transmitida donde se observa fracturamiento en dos direcciones.

Muestra T6b.

Petrografía y mineragrafía.

La muestra T6b se recogió en el terrero gris de la mina Santa Lucía (Nuñez, 2008). Se encuentra al cuarzo como principal fase mineral (70%) presente en forma de matriz, se aprecia como cristales con formas subhedralas a anhedralas en tamaños que van de fenocristales a microfenocristales. Estos cristales presentan segregaciones de cristales de pirita. Los cristales de cuarzo con nícoles cruzados se pueden observar con una extinción no uniforme que se debe principalmente a la alta alteración del medio. La pirita (30%) presenta formas euhedrales, subhedralas y anhedralas con tamaños de fenocristales a microfenocristales, los primeros son los más ideomorfos.

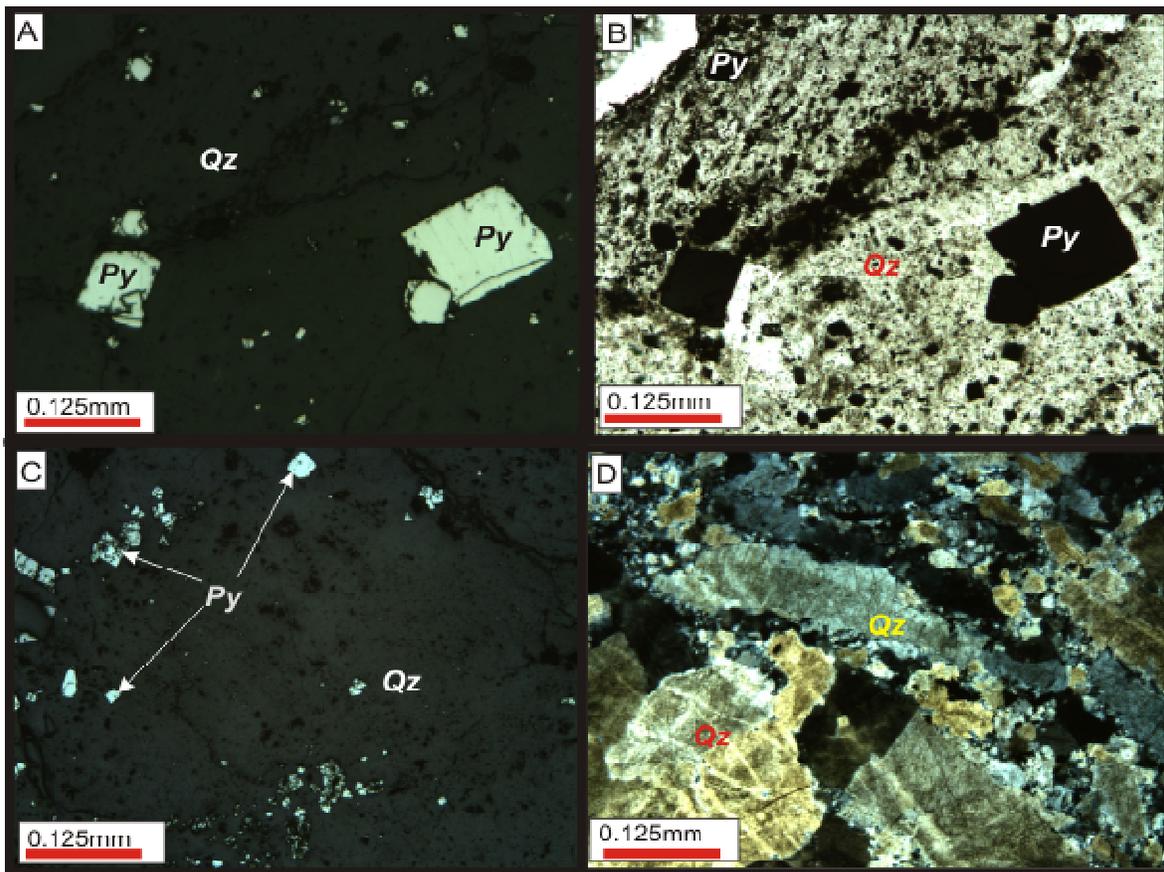


Fig. 22. Microfotografía de la muestra T6b. A) Pirita diseminada como segregaciones en la matriz de cuarzo, imagen tomada con luz reflejada. B) Matriz de cuarzo, imagen tomada con luz transmitida, con cristales euhedrales de pirita. C) Pirita diseminada con tamaño de microfenocristales y sin alteración. D) Cuarzo como agregado micro-granoblástico intensamente intersuturado, imagen tomada con luz transmitida y nícoles cruzados, donde se aprecia la extinción no uniforme.

Muestra S1.

Petrografía y Minerografía.

La muestra S1 se recolectó en los sedimentos de la laguna ubicada a 2.5 km aguas abajo del de la mina Santa Lucía (Nuñez, 2008). En la observación en luz transmitida se reconoce una roca con matriz afanítica, constituida por arcilla en su gran mayoría, de textura hipocrystalina con fenocristales de cuarzo y barita. El cuarzo se aprecia como cristales individuales con formas euhedrales y subhedrales en tamaños de fenocristales a microfenocristales, con una abundancia de 50% dentro de la sección. Mientras la barita presenta cristales con formas anhedrales, fracturados y de tamaños micrométricos, con una abundancia de 10%. Con la observación a luz reflejada se reconoció como principal fase mineral metálica a la pirita (10%) diseminada dentro de la sección en cristales euhedrales, además de óxidos de hierro (10%) también diseminados con formas subhedrales a anhedrales presentes en la sección.

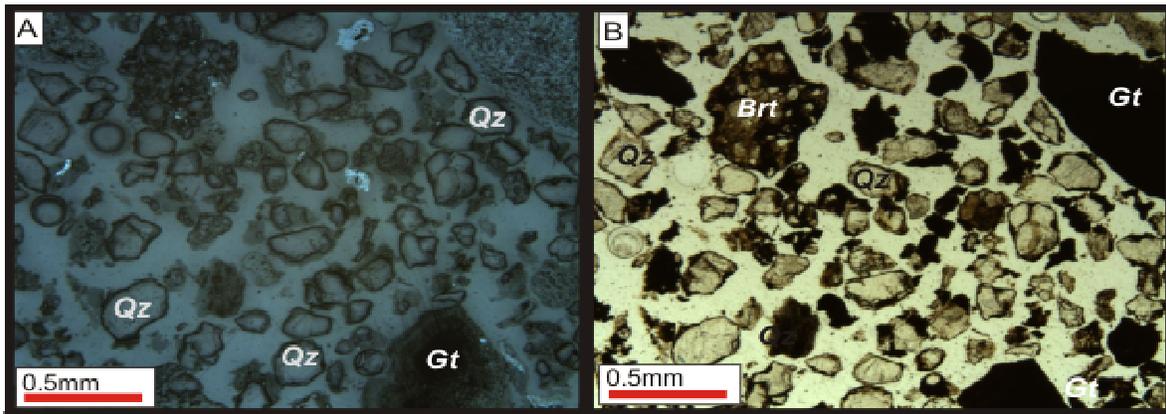


Fig. 23. Microfotografía de la muestra S1. A) y B) Imágenes tomadas a luz reflejada y luz transmitida respectivamente, donde se observan principalmente el Cuarzo, y Barita acompañadas de óxidos (goethita) dentro de una matriz arcillosa.

5.2 ANÁLISIS CUALITATIVO POR SEM

El análisis por microscopía electrónica de barrido se realizó principalmente para partículas de sulfuros, barita y algunas fases minerales cuya identificación en microscopio petrográfico fue complicada. En las siguientes fotografías (Fig. 24) se muestran los resultados del análisis en cristales de diferentes fases minerales. Las observaciones de algunos cristales de pirita evidenciaron la presencia de pequeños microcristales de galena y en mayor cantidad de esfalerita que fueron determinados por medio de espectroscopia de energía dispersiva *Energy Dispersive Spectroscopy* (EDS, por sus siglas en inglés) del microscopio TM1000. Los análisis de las fases de alteración fueron determinadas en algunos de los bordes y fracturas, que presentan una composición mineral correspondiente a la asociación mineral de la goethita-hematita y barita (Fig. 24B). La presencia de otros elementos (S, Si, Mg) en pequeñas concentraciones es típico de la precipitación de óxidos y oxi-hidróxidos de Fe en mineralogías secundarias.

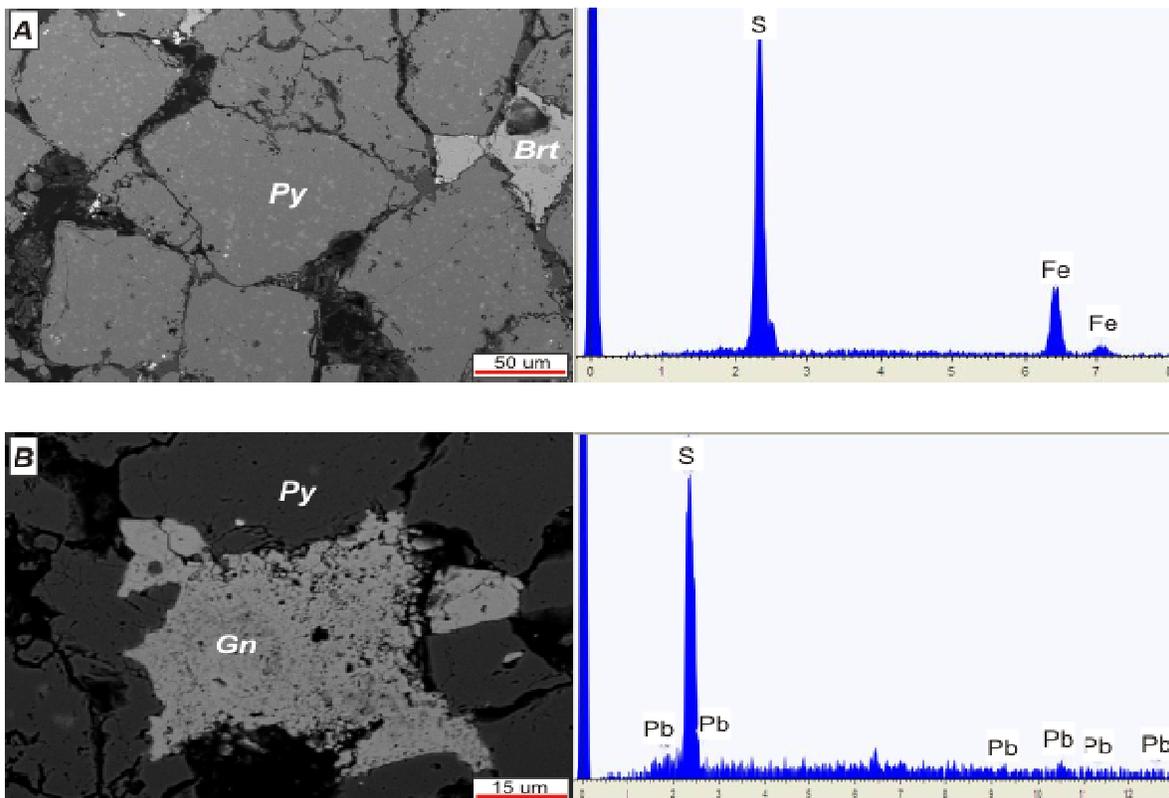


Fig. 24. Microfotografías de: A) Muestra Y2 Posibles cristales de pirita euhedrales a subhedrales con inclusiones de galena, los cristales están intercrecidos con barita y fracturados entre ellos. A la derecha el espectro composicional obtenido de la pirita. B) Muestra Y2 Posibles cristales anhedrales de galena, con cristales de pirita a su alrededor. A la derecha se muestra el espectro que corrobora la composición de la galena.

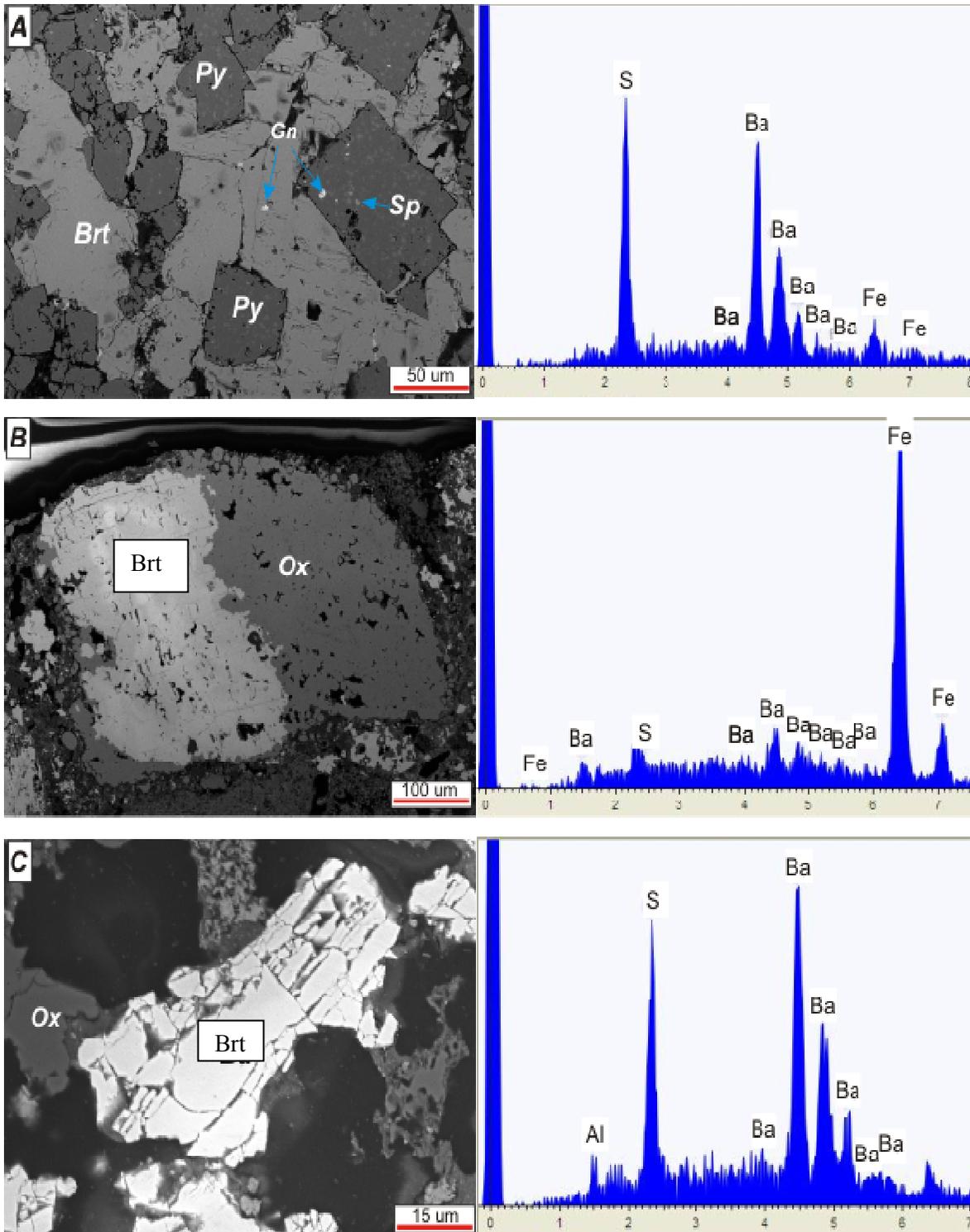


Fig. 25. Fotomicrografías con espectros cualitativos químicos. A) Muestra Y2 Posible asociación piritita-barita con inclusiones de sulfuros como galena y esfalerita, identificados con base a microanálisis por SEM. B) Muestra T2 Sugiere una posible alteración que correspondería a la asociación mineral goethita-hematita, segregada por un cristal de barita. C) Muestra T3 posible identificación, con base en Microanálisis por SEM, de galena, barita como principal mineral, con ángulos de exfoliación rectos, acompañada de óxidos.

5.3. IMÁGENES ESPECTRALES DEL SWIR

Una cuestión importante en la formación del suelo es la génesis de los minerales más característicos del mismo: las arcillas. En concreto, la formación de los minerales de la arcilla en este ambiente está íntimamente ligada a reacciones de hidrólisis de los minerales silicatados de las rocas. Estas reacciones pueden desarrollarse en el medio hidrotermal (durante la formación de un depósito mineral), o como procesos exógenos (bajo condiciones atmosféricas), una vez que las rocas por erosión se encuentran en la superficie o su proximidad. El CO₂ disuelto en el agua de lluvia o de los ríos puede desencadenar una serie de procesos hidrolíticos:



El ácido carbónico así formado reacciona con los feldespatos, induciendo la formación de minerales del grupo de la arcilla.

Gracias a las imágenes espectrales distintivas en el SWIR de las muestras S1 y S2 fue posible la identificación de las fases illita e illita-esmectita cuyas características se enlistan en los siguientes párrafos.

Mineral: Illita

Formula química: $\text{K}_{1-1.5} \text{Al}_4 (\text{Si}_{7-6.5} \text{Al}_{1-1.5} \text{O}_{20})(\text{OH})_4$

Sistema cristalino: Monoclínico

Dureza: 1-2

Clivaje: 001 perfecto

Densidad: 2.6 - 2.9

Ocurrencia: La illita (Fig. 26) es un mineral arcilloso en rocas sedimentarias por intemperismo de feldespatos o alteración de otros minerales arcillosos, ocurre también en depósitos epitermales, en zonas de alteración alrededor de *hot springs* y en facies de metamorfismo de bajo grado.

Especies asociadas: cuarzo, feldespatos, arcillas, especialmente clorita y interstratificada o mezclada con illita/esmectita (Fig. 27). Algunas illitas contienen un porcentaje pequeño de capas de esmectita dentro de su estructura.

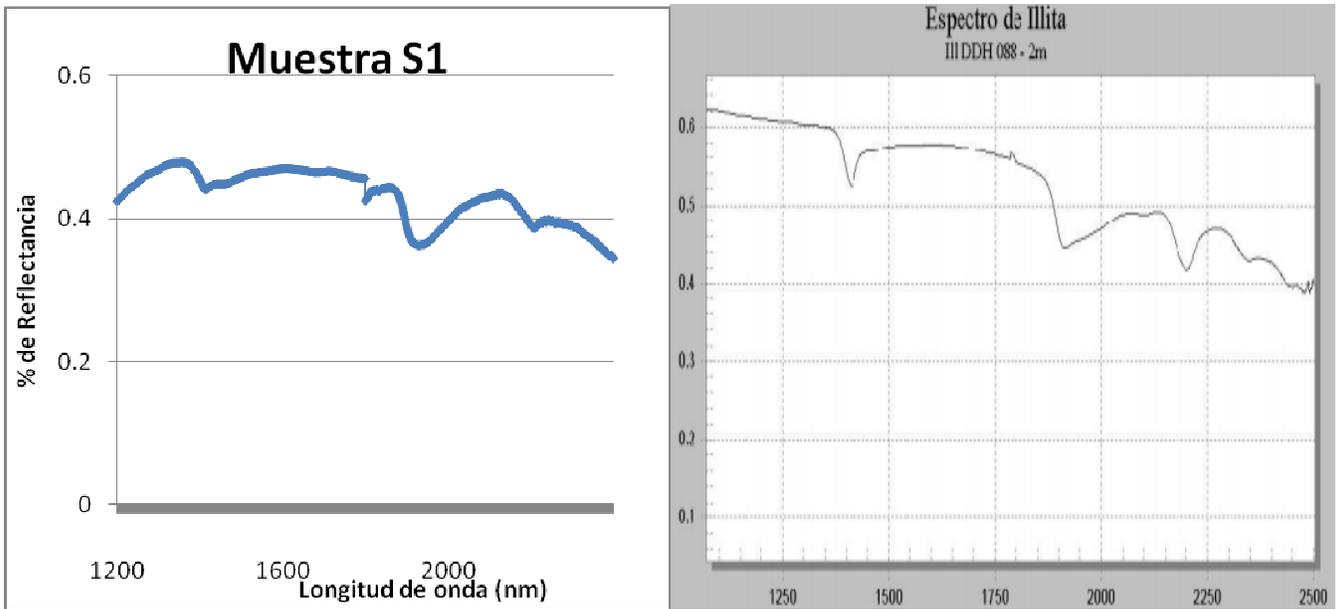


Fig. 26. Gráfica de los espectros obtenidos por análisis de infrarrojo, que al ser comparados con estándares del equipo son identificados por su firma espectral como illita. La illita es típica por sus picos en 1411 y 2203 nm (Ríos, 2005)

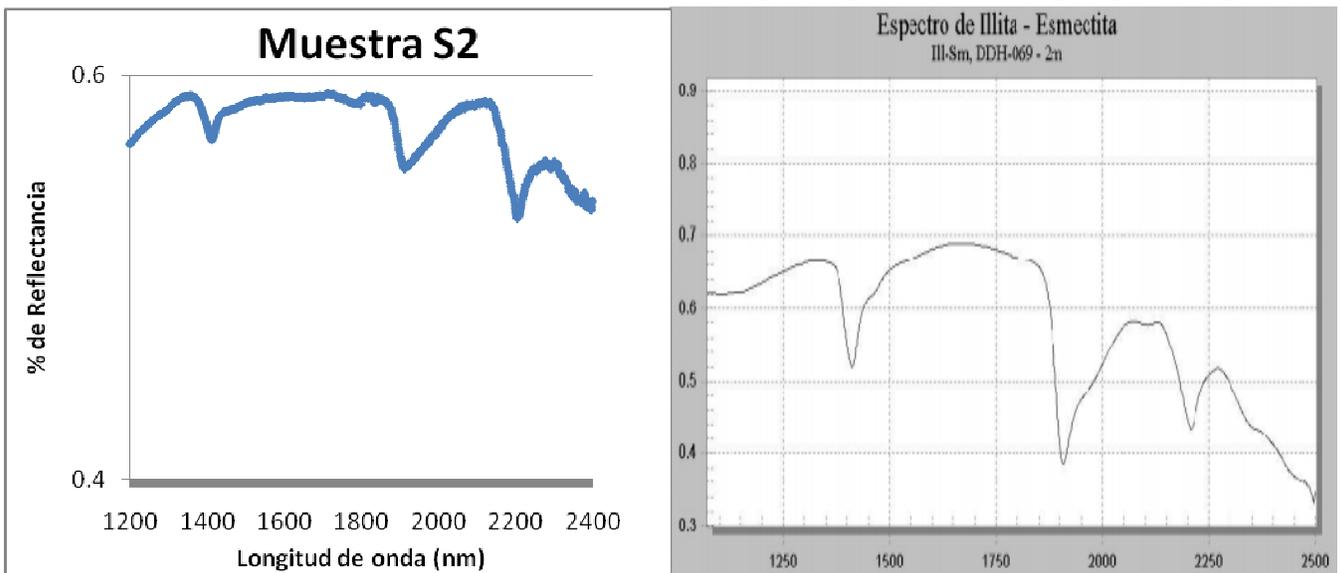


Fig. 27. Gráfica de los espectros obtenidos por análisis de infrarrojo, que al ser comparados con estándares del equipo son identificados por su firma espectral como illita-esmectita se caracteriza por un pico inferior más pronunciado en 1920nm (Ríos, 2005).

5.4 ANÁLISIS QUÍMICO DE LA MICROSONDA

La microsonda electrónica permite el análisis químico cuantitativo de % de volumen muy pequeños (del orden de $1 \mu\text{m}^3$), lo que posibilita el análisis puntual sistemático de granos heterogéneos (zonados, exsoluciones). Los elementos que podemos analizar con este proceso son los de número atómico mayor que 3 (a partir del berilio, inclusive) hasta el uranio (con microsondas blindadas podemos analizar también elementos actínidos con Z mayor que el uranio). En las muestras Y2, T2 y T3 y S1 se realizaron análisis puntuales cuantitativos sobre cristales de importancia en nuestro estudio, como la barita, en los que se midió la presencia de As, Ba, Co, Pb, S, y Zn. (Tabla 2).

También se efectuaron análisis puntuales cuantitativos sobre óxidos e hidróxidos en las muestras Y2 y Y5, T2 y T3 (Tablas 3 y 4), ya que la captación del arsénico en minerales como la goethita proviene de las propiedades coloidales de esta última. Por otro lado, los resultados son comparados a partir de estándares (std) predeterminados utilizados en el equipo. Los estándares utilizados en el estudio fueron calcio (Ca), plomo (Pb), estroncio (Sr), cobalto (Co), bario (Ba), zinc (Zn), arsénico (As), azufre (S) y cobre (Cu) principalmente, los valores de estos y los obtenidos en las muestras son registrados en las Tablas 2, 3 y 4.

Tabla 2. Valores de los análisis por microsonda electrónica sobre baritas de las muestras de la Mina Santa Lucía: Y2 (yacimientos), T2 y T3 (terreros) y S1 (sedimentos). Las muestras fueron comparadas con estándares de barita y se midió Ca, Pb, Sr, Co, Ba, As y Zn en %.

<i>Muestra</i>	<i>Ca</i>	<i>Pb</i>	<i>S</i>	<i>Sr</i>	<i>Co</i>	<i>Ba</i>	<i>As</i>	<i>Zn</i>	<i>Total</i>
std-barita-1	0.022	0	35.13	0.049	0.019	64.656	0	0	99.876
std-celes-2	0.033	0	44.759	56.435	0	0	0	0	101.227
std-celes-3	0.011	0	45.274	56.265	0.019	0	0	0	101.569
std-barita-4	0.005	0	35.63	0	0.003	65.127	0	0	100.765
Y2-1	0.025	0	35.565	1.909	0	60.476	0	0.006	97.981
Y2-2	0.032	0	34.391	0.394	0.007	60.196	0	0.042	95.062
Y2-3	0.01	0	35.19	1.446	0	62.993	0.043	0.025	99.707
Y2-4	0.008	0	35.475	0.63	0.006	61.271	0.076	0.041	97.507
Y2-5	0	0	35.267	0.828	0	63.329	0	0.043	99.467
Y2-6	0.021	0	35.48	0.744	0	62.564	0.062	0.055	98.926
T2-1	0.014	0	35.377	0.736	0.039	63.945	0.043	0.157	100.311
T2-2	0.026	0	36.12	1.745	0	62.22	0.033	0.005	100.149
T2-3	0.003	0	35.027	0.455	0.025	63.944	0.038	0.084	99.576
T2-4	0	0	35.89	1.131	0	62.271	0	0.345	99.637
T2-5	0	0	34.444	0.77	0.001	63.62	0	0	98.835
T2-6	0.021	0	35.767	1.651	0.021	62.614	1.84	0.04	100.114
T2-7	0	0	34.952	1.242	0	63.131	0.076	0.104	99.505
T2-8	0.016	0	35.699	1.89	0.072	60.711	0.128	0.01	98.526
T2-9	0.013	0	35.832	2.126	0	63.205	0.263	0.159	101.598
T2-10	0.009	0	36.031	1.929	0	62.138	0.204	0.049	100.36
T2-11	0.011	0	35.402	1.812	0.034	63.301	0.195	0.008	100.763
T3-1	0.017	0	35.021	0.441	0	64.775	0.154	0	100.408
T3-2	0.012	0	35.776	0.529	0	62.502	0	0	98.819
T3-3	0.034	0	35.595	1.124	0.026	63.408	0	0	100.187
T3-4	0.007	0	35.815	0.074	0.059	62.951	0	0	98.906
T3-5	0	0	35.608	0.68	0.06	63.996	0.053	0	100.397
T3-6	0.029	0	36.083	0.399	0	62.67	0	0.016	99.197
T3-7	0.024	0	35.272	0.814	0.069	63.041	0.019	0.046	99.285
S2-1	0	0	36.233	2.062	0	62.088	0	0	100.383
S2-2	0.026	0	35.4	0.165	0	65.168	0.039	0	100.798
S2-3	0.015	0	37.037	0.908	0	61.423	0.133	0	99.516
S2-4	0.023	0	33.32	0.194	0	64.156	0	0.014	97.707
S2-5	0.014	0	34.092	0.227	0	60.648	0.005	0.008	94.994
S2-6	0	0	32.917	0.194	0	62.829	0	0.075	96.015
S2-7	0.012	0	34.301	0.765	0	61.386	0.139	0	96.603
S2-8	0.005	0	33.331	0.462	0	64.376	0.14	0	98.314
S2-9	0.02	0	34.628	0.441	0	64.412	0.139	0	99.64
S2-10	0.047	0	35.517	1.853	0	62.195	0	0.073	99.685

Tabla 3. Se muestran los valores de los análisis por microsonda electrónica de las muestras sobre sulfuros de la Mina Santa Lucía: Y2 (yacimiento). Las muestras fueron comparadas con estándares de galena y se midieron elementos como el As, Fe, S, Zn, Pb y Cu en %.

<i>Muestra</i>	<i>As</i>	<i>Fe</i>	<i>S</i>	<i>Zn</i>	<i>Pb</i>	<i>Cu</i>	<i>Total</i>
<i>std-galena-1</i>	0	0.011	13.394	0	85.822	0	99.227
<i>std-galena-2</i>	0.012	0.032	13.397	0	86.017	0	99.458
<i>std-galena-3</i>	0	0.027	13.386	0	84.139	0	97.552
<i>Y2-1</i>	0	3.266	13.558	0.394	82.518	0	99.736
<i>Y2-2</i>	0	1.734	13.658	0.225	81.595	0	97.212
<i>Y2-3</i>	0.003	23.121	40.828	35.962	0.117	0.005	100.036
<i>Y2-4</i>	0.057	19.917	37.951	37.154	0.544	0	95.623
<i>Y2-5</i>	0.165	38.951	48.439	1.052	0.154	0.008	88.769
<i>Y2-6</i>	0	45.263	53.299	0.08	0	0	98.642
<i>Y2-7</i>	0.154	45.26	53.767	0.051	0.2	0	99.432
<i>Y2-8</i>	0.093	19.207	37.563	41.296	0.257	0	98.416
<i>Y2-9</i>	0.104	45.032	53.718	0.045	0.214	0	99.113
<i>Y2-10</i>	0.073	44.406	53.401	1.137	0.141	0	99.158
<i>Y2-11</i>	0.056	45.003	54.798	0.018	0	0.016	99.891
<i>Y2-12</i>	0.069	45.237	54.247	0.095	0	0	99.648

Tabla 4. Valores de los análisis por microsonda electrónica sobre óxidos de las muestras de la Mina Santa Lucía: Y5, (yacimiento), T2 y T3 (terreros). Las muestras fueron comparadas con estándares de hematita y se midieron elementos como el As, Fe, S, Zn, Pb y Cu en %.

<i>Muestra</i>	<i>As</i>	<i>Fe</i>	<i>S</i>	<i>Zn</i>	<i>Cu</i>	<i>Pb</i>	<i>Total</i>
<i>Std-Hemat-1</i>	0.029	99.124	0	0	0	0.018	99.171
<i>Std-Hemat-2</i>	0.179	99.553	0.015	0.041	0	0.03	99.818
<i>Std-Hemat-3</i>	0	99.331	0.014	0	0	0	99.345
<i>Y5-1</i>	0.351	92.757	0.796	0.077	0	0.239	94.22
<i>Y5-2</i>	0.328	90.36	0.741	0	0	0.205	91.634
<i>Y5-3</i>	0.38	92.774	0.708	0.075	0.004	0.282	94.223
<i>Y5-4</i>	0.419	91.773	0.718	0.101	0	0.189	93.2
<i>Y5-5</i>	0.391	93.232	0.688	0.082	0.02	0.239	94.652
<i>Y5-6</i>	0.424	92.272	0.808	0.028	0.001	0.215	93.748
<i>Y5-7</i>	0.23	92.918	0.732	0.098	0	0.213	94.191
<i>Y5-8</i>	0.213	91.769	0.584	0.081	0.015	0.114	92.776
<i>Y5-9</i>	0.64	92.455	0.84	0.026	0	0.208	94.169
<i>Y5-10</i>	0.401	92.649	0.761	0.109	0	0.167	94.087
<i>Y5-11</i>	0.5	92.888	0.648	0.087	0	0.163	94.286
<i>Y5-12</i>	0.109	91.867	0.673	0.134	0	0.141	92.924
<i>Y5-13</i>	0.391	93.745	0.826	0	0.051	0.228	95.241
<i>Y5-14</i>	0.569	91.294	0.864	0.097	0	0.163	92.987
<i>Y5-15</i>	0.262	92.402	0.567	0.204	0	0.144	93.579
<i>Y5-16</i>	0.288	92.288	0.617	0.177	0	0.158	93.528
<i>T2-1</i>	0.17	78.569	1.621	0.105	0.051	0.17	80.686
<i>T2-2</i>	0.427	80.816	1.534	0.137	0.043	0.231	83.188
<i>T2-3</i>	0.226	78.174	1.408	0.171	0.015	0.27	80.264
<i>T2-4</i>	0.388	79.819	1.436	0.167	0.007	0.205	82.022
<i>T2-5</i>	0.374	79.243	1.541	0.144	0.037	0.298	81.637
<i>T2-6</i>	0.28	80.573	1.448	0.093	0.034	0.268	82.696
<i>T2-7</i>	0.369	78.815	1.654	0.141	0.015	0.327	81.321
<i>T2-8</i>	0.398	81.575	1.507	0.146	0.016	0.173	83.815
<i>T2-9</i>	0.395	92.265	0.771	0	0.013	0.774	94.218
<i>T2-10</i>	0.569	93.657	0.839	0.031	0.033	0.769	95.898
<i>T2-11</i>	0.516	92.564	0.748	0.005	0.002	0.844	94.679
<i>T3-1</i>	0.251	86.594	0.34	0	0	0.144	87.329
<i>T3-2</i>	0	84.552	0.358	0.079	0.022	0.044	85.055
<i>T3-3</i>	0.213	91.871	0.199	0.066	0	0.113	92.462
<i>T3-4</i>	0	92.581	0.239	0.024	0.027	0.007	92.878
<i>T3-5</i>	0.101	87.371	0.317	0	0	0.044	87.833

5.5 MAPEO DE DISTRIBUCIÓN ELEMENTAL (MDE)

Se realizó un MDE en uno o varios cristales mediante el barrido del haz electrónico en el mineral, manteniendo constante la posición angular del cristal analizador, de forma que sólo se registra la variación del contenido de un elemento a lo largo y ancho del grano. Esta operación puede realizarse simultáneamente para la identificación de la distribución de varios elementos utilizando los espectrómetros disponibles en la microsonda.

El MDE se utilizó para observar la distribución de los elementos Pb y As. Los resultados obtenidos en esta metodología son semicuantitativos. En las imágenes se puede ver que se encuentra en forma diseminada o relacionadas con algún mineral en particular.

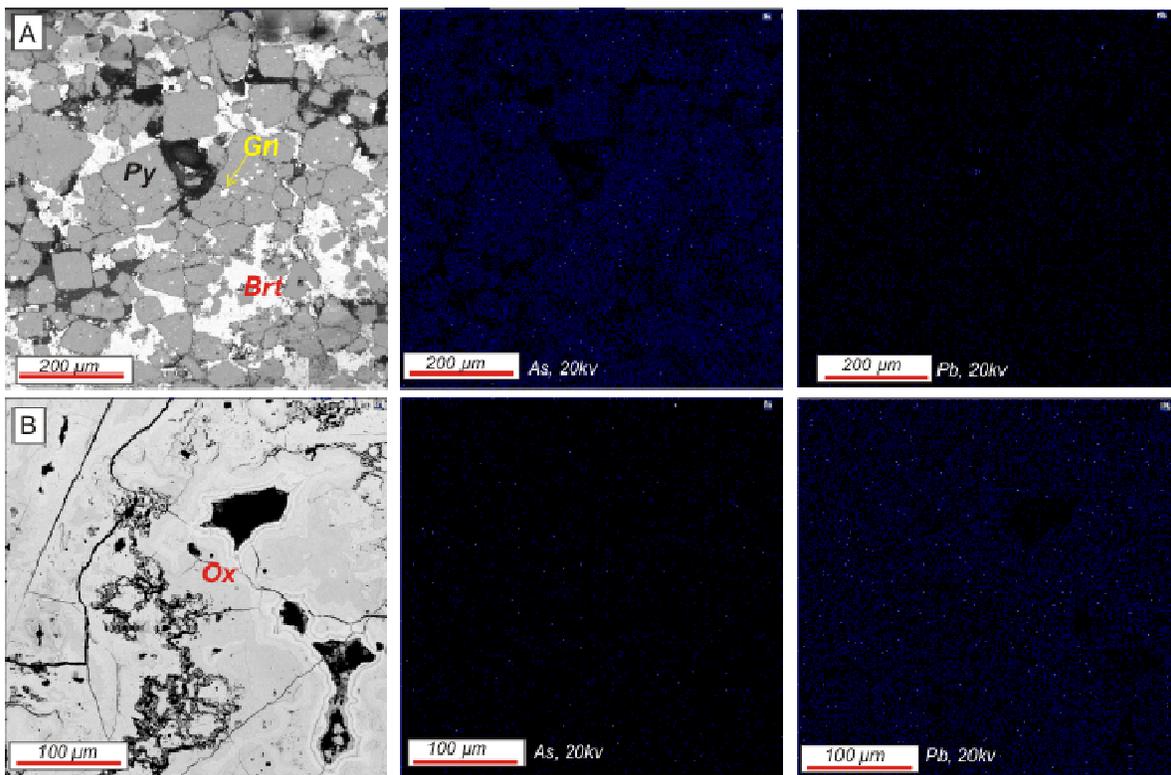


Fig.28. Análisis cualitativo con microsonda mostrando la distribución del As y Pb de las muestras Y2 (A), T2 (B), Imagen A) En la fotografía se observan cristales euhedrales de pirita (cúbicos) que se encuentran cementados por una matriz de barita, estos cristales tienen en promedio tamaños menores a las 200 micras. En el mapeo se observa que el As se distribuye principalmente en las piritas, sin embargo una importante cantidad asociada a los cristales de barita algo inusual en esta fase mineral, mientras Pb se ve poco involucrado en los cristales de pirita .B) La imagen nos muestra óxidos de hierro en donde la distribución del As se ve poco involucrada dentro de estas fases minerales, mientras que el Pb se distribuye a lo largo de todos los óxidos de hierro.

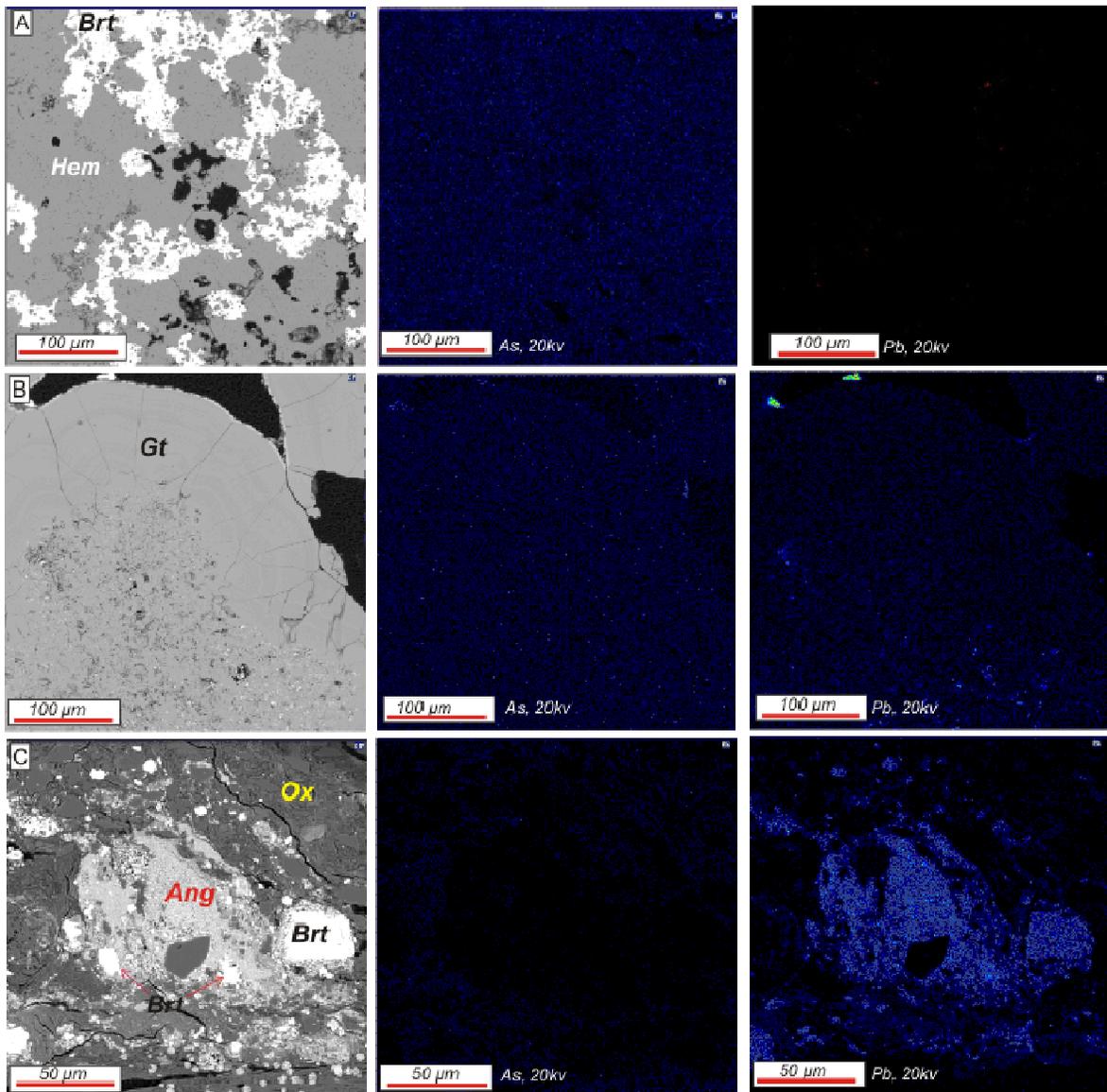


Fig. 29. Análisis cualitativo con microsonda que muestra la distribución del As y Pb de las muestras T3 (A), T3 (B), T2 (C). A) Imagen de la presencia de barita segregada en la hematita, en donde se observa la distribución uniforme del As en ambas fases minerales, mientras que el Pb se encuentra de forma puntual dentro de los cristales de la barita. B) Imagen de goethita en donde se observa tanto al As como al Pb uniformemente distribuidos dentro del cristal. C) Cristales euhedrales de barita y subhedrales de Anglesita, en donde la presencia del As es prácticamente nula mientras que la distribución del Pb se encuentra muy uniforme y marcada en dentro de ambas fases minerales.

6. ANÁLISIS DE RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.1 CARACTERIZACIÓN MINERALÓGICA

Los resultados del análisis minerográfico–petrográfico se caracterizaron por la presencia de minerales primarios y secundarios, estos últimos como producto de la alteración de los primeros. En la composición mineralógica primaria de las muestras predominan minerales como la pirita (FeS_2), principal responsable de la producción de drenaje ácido; cuarzo (SiO_2), galena (PbS), esfalerita (ZnS), calcopirita (CuFeS_2) y algunos minerales en trazas como el Rutilo (TiO_2) y el Zircón (ZrSiO_4). Es importante destacar que tanto en las muestras de mena como en los terreros oxidados de la Mina Santa Lucía la identificación de carbonatos fue prácticamente nula, solo encontrando algunas trazas en la matriz de cuarzo de calcita (CaCO_3), lo que indica que no hay potencial de neutralización del drenaje ácido generado en la Mina. Se identificaron también oxi-hidróxidos de hierro formando aureolas alrededor de la Pirita, cuya presencia puede interpretarse como el producto de alteración de la Pirita.

En las láminas delgadas de la mena gris, el sombrero de fierro, los terreros y de los sedimentos predominan los minerales secundarios como la goethita (FeOOH), la hematita (Fe_2O_3), barita (BaSO_4), la anglesita (PbSO_4), la illita e illita Esmectita ($\text{K}_{1-1.5} \text{Al}_4 (\text{Si}_{7-6.5} \text{Al}_{1-1.5} \text{O}_{20})(\text{OH})_4$), estas fases acompañadas de la barita. Además reportados por Romero *et al.*, 2009 y Núñez, 2008, se consideran las fases minerales beudantita, mineral secundario estable en condiciones ácidas, que retiene As y Pb (Fig. 34) y plumbojarosita, que durante su formación consume iones férricos, principales oxidantes en ausencia de oxígeno, neutralizando el medio y que además retiene Pb (Fig. 30).

La presencia de elementos potencialmente tóxicos se justifica en el estudio gracias a la composición mineralógica observada en las muestras del yacimiento mineral y de los terreros de las que provienen.

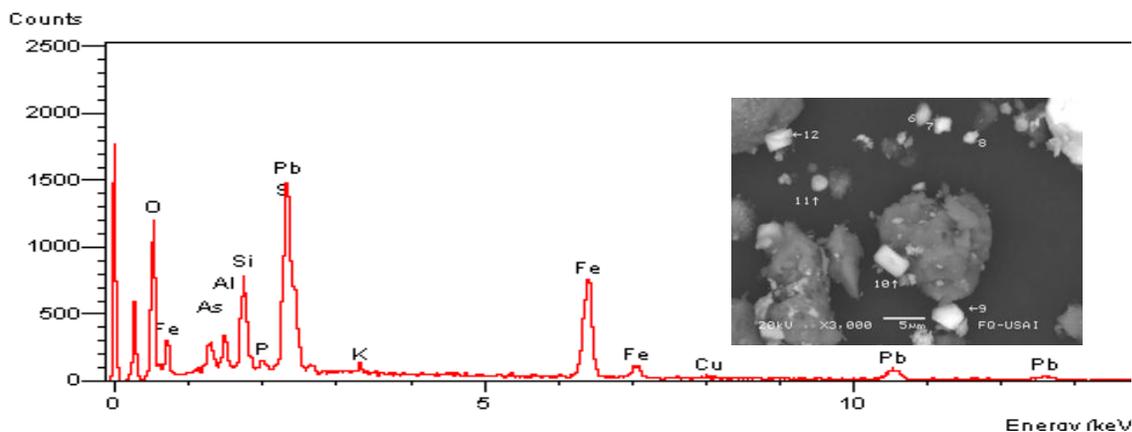


Fig. 30. Identificación de retención de Pb y As en partículas de beudantita(8), mediante microanálisis por MEB-EDS (Imagen tomada de Núñez, 2008).

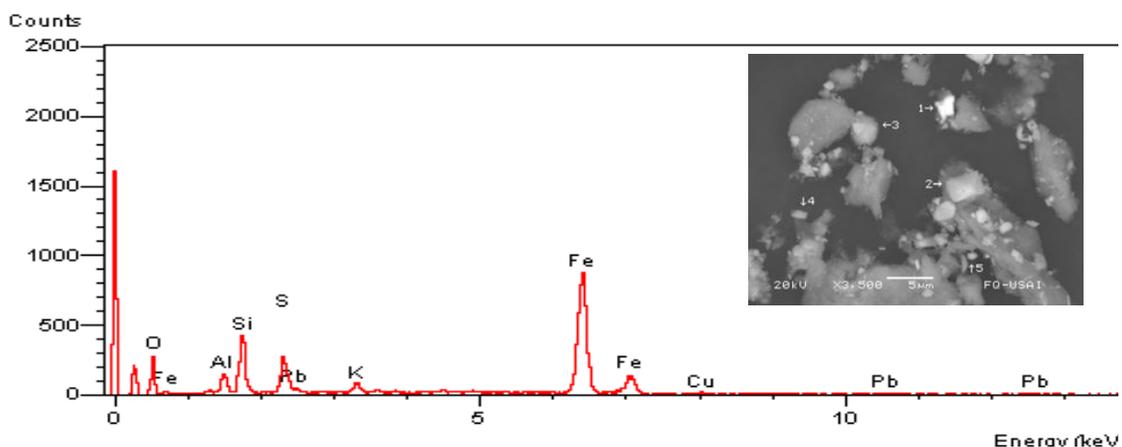


Fig. 31. Identificación de retención de Pb en partículas de plumbojarosita (2 y 3) mediante microanálisis por MEB-EDS. (Imagen tomada de Núñez, 2008).

6.2 LA PRECIPITACIÓN COMO PROCESO DE RETENCIÓN DE ELEMENTOS POTENCIALMENTE TÓXICOS

Los resultados por parte del análisis químico de microsonda indican una composición cristaloquímica de la barita muy heterogénea, se pudieron comprobar varios puntos analizados con una composición primaria estequiométrica del mineral gracias a la abundancia de ésta dentro de las muestras. Se confirmó la presencia de trazas de As dentro de cristales de barita, además se identificó de forma cualitativa la presencia de Pb con ayuda del SEM (Fig 32.), aunque de forma puntual y sin poder identificar una fase mineral específica, ya que por esta técnicas no es posible determinar el hidrógeno y el oxígeno contenidos en las muestras analizadas. Los cálculos permitieron determinar a la barita con rangos de la suma en peso porcentual calculado en óxidos, que van desde 94.994% hasta

101.598%. El As se detectó en una serie de puntos con valores desde 0.02% hasta 1.84% dentro de cristales de barita confirmándolo con el mapeo de distribución elemental de este elemento. Mientras que del plomo solo se obtuvieron resultados cualitativos.

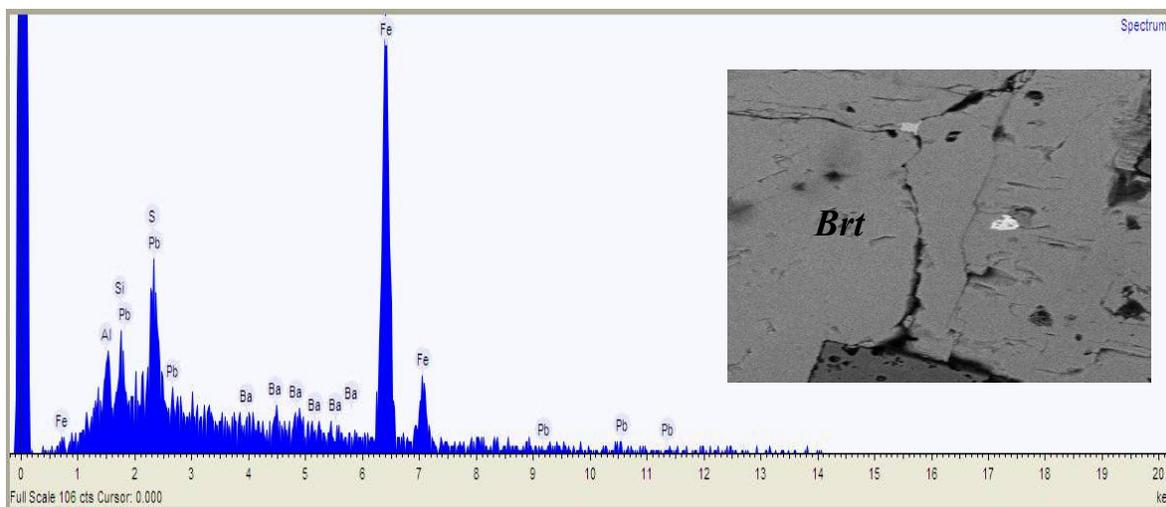


Fig. 32. Análisis cualitativo por medio de SEM que muestra la asociación de plomo con barita y que posiblemente se deba a la solución sólida del primero sobre el segundo.

La retención de Pb y As dentro de la estructura cristalina de la barita, la posible sustitución de Ba por Pb se ha informado en otras investigaciones, formando un sólido de barita con impurezas de plomo y la posible retención de átomos de As en trazas en los intersticios de la estructura de barita, que fueron interpretados gracias a los análisis químicos cualitativos y cuantitativos realizados. La importancia de un mineral como la barita en procesos de retención de elementos potencialmente tóxicos se debe a la baja solubilidad de esta en cualquier pH además de la alta estabilidad que tienen en condiciones REDOX.

Datos obtenidos de la constante de solubilidad de la barita ($K_{ps} = 10^{-9.98}$) (Fig. 33) indican que se trata de un mineral prácticamente insoluble (Romero et. al., 2009), además la presencia de impurezas la vuelve aun más insoluble. Por tanto, este mineral es el control más importante en la movilidad de As, Pb y Ba y en la atenuación natural de los impactos ambientales en la mina Santa Lucía. Adicionalmente, la identificación de anglesita, generada a partir de la oxidación de la galena y que presenta una constante de solubilidad muy baja ($K_{ps} = 10^{-7.79}$) bajo las condiciones ácidas presentes en la mina Santa Lucía, por

lo que representa un proceso adicional de retención del Pb cuya importancia se debe a la reducción de iones Pb^{2++} .

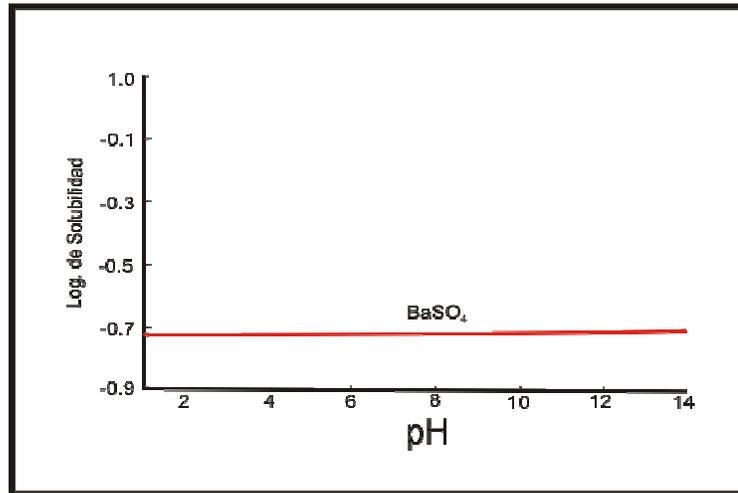


Fig. 33. Gráfica de solubilidad del sulfato de bario (barita) que es prácticamente estable e insoluble bajo cualquier pH.

Los análisis cuantitativos puntuales sobre óxidos e hidróxidos en las muestras confirman la captación de arsénico por parte de minerales tipo goethita, que se debe a las propiedades coloidales de esta última. Dado que la goethita genera un coloide positivo, puede adsorber aniones complejos, que es la forma en que se presentan las especies acuosas de arsénico, lo que posibilita un análisis comparativo con la presencia de este elemento en la barita. Las mediciones nos permitieron determinar especies minerales como la goethita con rangos de la suma en peso porcentual calculado en óxidos que van desde 80% hasta 94.65 %. Estos resultados no se aproximan a 100 %, muchos se encuentran en los intervalos de 80 y 90%. Esto es debido a que los cristales de los minerales no son lo suficientemente grandes o contienen en sus estructuras O_2 y H_2O y/o debido a que el estándar de comparación es muy alto. El As se detectó en una serie de puntos con valores que van desde 0.17% hasta 0.5% confirmando su presencia con el mapeo de distribución elemental. Mientras el Plomo se encuentra en rangos con valores de 0.007 a 0.9 % asociado a la goethita. Las condiciones oxidantes del medio transforman al Fe^{2+} en Fe^{3+} y los iones oxidados son mucho menos solubles, gracias a esto, los elementos como el plomo y el arsénico están asociados o adsorbidos por parte de la goethita y hematita, ambos hidróxidos de Fe son estables a Eh altos. Debido a lo anterior este tipo de sólidos minerales no

constituyen un proceso eficiente de retención de elementos potencialmente tóxicos bajo condiciones ácidas (Fig. 34). Es por eso que las condiciones REDOX pueden afectar indirectamente a la movilidad de los metales de acuerdo a la fase mineral a la que se encuentra asociado. El potencial de oxidación-reducción es responsable de que el metal se encuentre en estado oxidado o reducido.

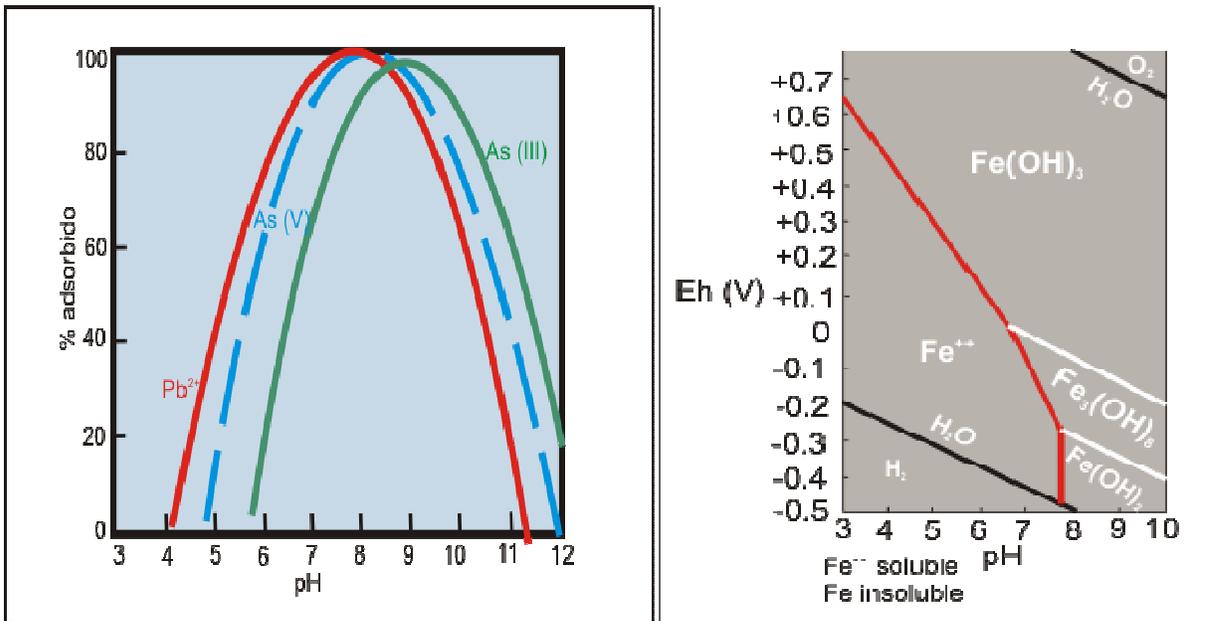


Fig. 34. Los diagramas de % adsorción indican la influencia del pH sobre la adsorción de algunos metales y oxianiones metálicos sobre hidróxidos de Fe. El diagrama Eh-pH muestra la estabilidad de compuestos de hierro. (Modificados de Nuñez, 2008).

Se confirmó la presencia de pirita con algunas costras de óxidos en las muestras, tanto en los terreros como en los sedimentos, con el aumento del Eh puede seguir generando condiciones más oxidantes dado que el S^{2-} se pueda oxidar a SO_4 liberando cantidades de H_2SO_4 , el suelo se acidifica fuertemente y los metales se hacen muy solubles (proceso de generación de drenaje ácido), sin embargo debido a las costras de óxidos este proceso se inhibe y genera un proceso de neutralización.

8. CONCLUSIONES

- La microscopía como una herramienta fundamental en el análisis cualitativo y cuantitativo de minerales nos permitió identificar las fases minerales como la barita y la anglesita, así como sus asociaciones con elementos potencialmente tóxicos (Pb y As).
- El estudio de las asociaciones minerales mediante técnicas cuantitativas aporta elementos valiosos para conocer la distribución de estos elementos y su poca movilidad dentro del yacimiento Santa Lucía.
- La generación de drenaje ácido debido a las condiciones REDOX y a la gran cantidad de minerales de sulfuro (pirita principalmente) existe sin embargo un medio de neutralización debido a la nula presencia de minerales de carbonato en la zona, se debe a la formación de costras de óxidos alrededor de las piritas.
- Los residuos mineros de la mina Santa Lucía liberan al medio concentraciones relativamente altas de Zn, Cd, Cu y bajas de Fe, Pb y As, ya que estos últimos elementos se encuentran asociados a fases minerales secundarias, estables a pH ácidos. Esto demuestra que existen procesos de retención que evitan que las altas concentraciones de Pb y As presentes en los residuos sólidos y efluentes líquidos que sean liberadas al medio.
- La retención de As y Pb por procesos de adsorción en óxidos e oxi-hidroxidos de hierro no es un medio eficaz para impedir la movilidad de estos elementos bajo las condiciones fisicoquímicas presentes, debido a la influencia del pH ácido sobre estos elementos.
- Los análisis mineralógicos por microscopía indicaron que el principal mecanismo de control de la movilidad de As, Ba y Pb es la precipitación de los minerales secundarios como la anglesita (PbSO_4), y la coprecipitación con la barita (BaSO_4). La retención de Pb y As dentro de la Barita, debido a que procesos de precipitación o sorción son imposibles en estos minerales.

Bibliografía

- Ascione I., 2001, Intoxicación por plomo en pediatría. *Arch Pediatr Urg.* 72(2): 133–138.
- Aguirre R. R., 2007, Valoración de la geodisponibilidad y bioaccesibilidad en suelos contaminados con elementos potencialmente tóxicos por la industria minero-metalúrgica. Tesis de Maestría. México.
- Bain J.G., Blowes D.W., Robertson W.D., Frind E.O., 2000, Modelling of sulfide oxidation with reactive transport at mine drainage site. *Contam Hydrol.* 41: 23-47.
- Basta, N., Gradwohl, R., 2000, Estimation of Cd, Pb, and Zn bioavailability in smelter-contaminated soils by a sequential extraction procedure. *Journal of Soil Contamination.* 9: 149-164.
- Blowes D.W., Reardon E.J., Jambor J.L., Cherry J.A., 1990, The formation and potential importance of cemented layers in inactive sulfide mine tailings. *Geochim Cosmochim.* 13(6): 687-705.
- Bokern D.G., Hunter K.A., Mcgrath K.M., 2003, Charged Barite- Aqueous Solution Interface: Surface Potential and Atomically Resolved Visualization, *Lagmuir.* 19(24): 10019–10027.
- Brookins D.G., 1988, Analytical geochemistry, Eh-PH diagrams for geochemistry; Ed. Springer Verlag Berlin and New York. 4: 439-444.
- Brown T.L., Lemay H.E. y Bursten B.E., 1998, Química: La ciencia central, 7a edición. Ed. Prentice Hall, México. 382-416.
- Butler I.S. y Harrod J.F., 1998 Química inorgánica “Principios y aplicaciones” Ed. Addison-Wesley Iberoamericana. México. 391-399.
- Canet C., Camprubí A., 2004, Calculo de formulas estructurales a partir de análisis de microsonda electrónica, Mineralogía Avanzada. Instituto de Geofísica Unam. México.
- Carrillo A., Drever J.I., 2003. Adsorption of arsenic by natural aquifer material in the San Antonio–El Triunfo mining area, Baja California, México. *Environ Geol.* 35: 251–257.
- Castro A. D., 1989, Texturas, clasificación y nomenclatura de rocas, Ed. Parafino S.A., Madrid. 20-34.
- Cervera M., Díaz O.S., Recabarren E.G., Del Valle S.C. Pastene R.O., 2008 Estudio de la concentración de arsénico, mercurio, plomo en la macha (*Mesodesma Donacium*). Implicancias alimentarias y toxicológicas. 84-95.
- Cobble J.W., 1964, Treatise on analytical chemistry Part II. 6: 72, 75, 81-87.

Courtin-Nomade A., Soubrand-Colin M., Marcus M.A., Fakra S.C., 2008, Evidence for the incorporation of Lead into Barite from Waste Rock Pile Materials. *Environ Sci. Technol.* 42, 2867–2872.

Choppin R., 1981, "Química" Ed. Publicaciones Cultural. México. 129 -142.

Dabrota P., Filippi M., 2003. Secondary arsenic minerals in the environment. Elsevier Editorial System(tm) for Applied Geochemistry. 35: 1243-1255.

Danna E.S., 1986, Tratado de mineralogía, con un tratado extenso sobre cristalografía y mineralogía física, Cuarta Edición, Ed. Editorial Continental S.A. de C.V. México. 231, 748-755.

Debasis D.E., Mandal S.M., Bhattacharya J., Ram-Shanker R.S., 2009, Iron oxide nanoparticle-assisted arsenic removal from aqueous system *Journal of Environmental Science and Health Part A.* 44:130-136.

Debasis S., 2005, Discrete life distributions with decreasing reverse hazard, *Sankhya.* 67(1): 106-125.

Deer W.A., Howie R.A., Zussman J., 1993, An introduction to the Rock-Forming minerals, Second Edition Ed. Longman Scientific & Technical. 2: 306-315.

Derache R. (1990). Toxicología y seguridad de los alimentos. Ediciones Omega, Barcelona. 115-135.

Gautham P., Prabhakar T.C., Barnett M.O., 2009, A Scalable Surface Complexation Modeling Framework for Predicting Arsenate Adsorption on Goethite-Coated Sands. *Environmental engineering science.* 27: 147-148.

Gil B.G, González M.P., 2004, Evaluación de materiales reactivos en la eliminación de sulfatos de aguas ácidas de minas, Tesis Licenciatura Barcelona.

Giorgetti G., Monecke T., Kleeberg R., Herzig P.M., 2003, Intermediate sodium-potassium mica in hydrothermally altered rocks of the Waterloo deposit, Australia: a combined SEM-EMP-XDR-TEM study. *Contrib Mineral Petrol.* 146: 159–173.

Grund S.C. y Hanusch K., 2002 Arsenic round the world: a review. Elsevier Editorial System(tm) for Applied Geochemistry.

Heinrich E. Wm., Identificación microscopica de los minerales, Ed. URMO S. A. ediciones, España. 95-96, 100-103.

Hiroshi O., Sandell E.B., 1954, Geochemistry of arsenic. Elsevier Editorial System(tm) for Applied Geochemistry. 7: 1-33.

Holmstrom H., 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. *Contam Hydrol.* 74: 189-203.

Huenelaf P.A., Huatatocha X.G., 2006. Propuesta de recuperación ambiental del Yacimiento Polimetálico de Santa Lucía. Tesis en Ciencias. Universidad de Pinar del Río "Hnos. Sainz Montes de Oca", Facultad de Geología y Mecánica. Cuba.

Ixer R.A., 1990, Atlas of opaque and minerals in their associations, Ed. Van Nostrand Reinhold New York.60-80.

Järup L., 1994, Hazards of heavy metal contamination, Department of Epidemiology and Public Health, Imperial College, London, UK. 68: 167-182.

Johnson R.H., Blowes D.W., Robertson W.D., 2000. The hydrogeochemistry of the Nickel Rim mine tailings impoundment, Sudbury, Ontario. *Contam Hydrol.* 41: 49-80.

Lin Z., 1997. Mobilization and retention of heavy metals in mill-tailings from Garpenberg sulfide mines, Sweden. *Science of the Total Environment.* 198(1): 13-31.

Ljungberg J., Ohlander B., 2001, The geochemicals dynamics of oxidizing mine tailings at Laver, northern, Sweden. *Geochem Explor* 74: 57-72.

Manz M., Castro L.J., 1997, The environmental hazard caused by smelter slags from the Sta.Maria de la Paz Mining District in Mexico. *Environ Pollut.* 98: 7-13.

McGregor R.G., Blowes D.W., 2002. The physical, chemical and mineralogical properties of three cemented layers within sulfide-bearing mine tailings. *Geochem Explor.* 76: 195-207.

McGregor R.G., Blowes D.W., Jambor J.L., Robertson W.D., 1998, The solid-phase controls on the mobility of heavy metals at the Copper Cliff tailings area, Sudbury, Ontario, Canadá. *Contam Hydrol.* 33: 247-271.

Mackenzie W.S., Guildford C., 1988, Atlas of rock-forming minerals in thin section, Ed. Longman Scientific & Technical, New York. 70-78.

Moreno R., Monroy M.G. Castañeda E.P., 2009, Evaluación geoquímica de residuos mineros (jales o colas) de mineralización de tipo epitermal, Hidalgo, México. *Revista Geologica de America Central.* 41: 79-98.

Nesse W.D., 2004, Introduction Optical Mineralogy, Tercera Edición, Ed Oxford University Press New York. 15-45, 333-338.

Núñez L.A., 2008 Análisis de residuos mineros y alternativas de manejo en Pinar del Río, Cuba, y Taxco, México. Trabajo de Estudios Avanzados, España.

Pérez-Vázquez R.G., Melgarejo J.C., 1998. El yacimiento Matahambre (Pinar del Río, Cuba): estructura y mineralogía. *Acta Geológica Hispánica*. 33: 133–152.

Romero F.M., Prol Ledesma R.M., Canet C., Nuñez L.A., 2009 Acid drainage at the inactive Santa Lucía mine, western Cuba: natural attenuation of arsenic, barium and lead, and behavior of rare earth elements. Elsevier Editorial System(tm) for Applied Geochemistry. 25, 716-727.

Romero F.M., Armienta M.A., Villaseñor G., Gonzalez-Henandez G., 2006. Mineralogical constraints on the mobility of arsenic in tailings from Zimapán, Hidalgo, México. *Int. J. Environmental and Pollution*. 26: 23-40.

Romero F.M., 2004, The solid-phase control on the mobility of potentially toxic elements in an abandoned lead/zinc mine tailings impoundment, Taxco, México. Tesis de doctorado en Ciencias. UNAM, México D.F.

Romero F.M., Armienta M.A., Carrillo-Chavez A., 2004. Arsenic sorption by carbonate-rich aquifer material, a control on Arsenic mobility at Zimapán, México. *Environ. Contam. and Toxicol*. 49: 1-13.

Romero F.M., Armienta M.A., Gonzalez-Henandez G., 2003. The solid-phase control on the mobility of potentially toxic elements in an abandoned lead/zinc mine tailings impoundment, Taxco, México. 23: 23-40.

Romero F. M., 2000, Interacción de aguas contaminadas con arsénico son rocas calizas de Zimapán, Hidalgo, Tesis de Maestría, México.

Roussel C.N., Bril C.H., 2000, Minerals controlling arsenic and lead solubility in an abandoned gold mine tailings. *The Science of the Total Environment*. 263:209–219.

Sengupta M., 1993. Environmental impacts of mining: Monitoring, Restoration and Control. Ed. Lewis Publishers. 165-184.

Siivola J., 2007, List of Mineral Abbreviations Recommendations by the IUGS Subcommittee on the Systematics of Metamorphic Rocks: Department of Geology, University of Helsinki, Finland.

Talavera O., Yta M., Moreno R., Dótor A., Flores N., Duarte G., (2004) Mineralogy and geochemistry of sulfide-bearing tailings from silver mines in the Taxco, México area to evaluate potential environmental impact. *Geofísica Internacional*: in press.

Umland J.B. y Bellama J.M., 1999 "Química general" Ed. Thomson Learning España. 182-193.

Valdés-Nodarse E.L., Díaz Carmona A., Davies J.F., Whitehead R.E., Fonseca L., 1993. Cogenetic sedex Zn-Pb and stockwork Cu ore, Western Cuba. *Exploration & Mining Geology*. 91: 713-722.

Valdés-Nodarse E.L., Díaz Carmona A, 1996, Mineralogical and Chemical Variations, Castellanos Shale-Hosted Zn- Pb-Ba deposit, Northwestern Cuba. *Exploration & Mining Geology*. 2, 297-305.

Valdés P. F., 1999. La Contaminación Por Metales Pesados en Torreón Coahuila. En *Defensa del Ambiente A.C Torreón Coahuila. México. Tesis Licenciatura.*

Vílchez R.V., 2005 Eliminación de Metales Pesados de aguas subterráneas mediante sistemas de lechos sumergido: Estudio Microbiológico de las biopelículas. Tesis Doctoral. España.

Whitehead R.E., Davies J.F., Valdés-Nodarse E.L., Díaz Carmona A., 1996, Mineralogical and chemical variations, Castellanos Shale-hosted Zn-Pb-Ba deposit, Northwestern Cuba. *Econ. Geol.* 91, 713-722.