



# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

**PROGRAMA DE POSGRADO EN CIENCIAS DE LA TIERRA**

**DETERMINACIÓN DEL COMPORTAMIENTO DE LOS  
ELEMENTOS DE TIERRAS RARAS EN JALES MINEROS Y  
LIXIVIADOS; EVALUACIÓN DE SU USO COMO TRAZADORES  
DE CONTAMINACIÓN**

## **T E S I S**

QUE COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE:

**M A E S T R A E N C I E N C I A S DE LA TIERRA  
(GEOQUÍMICA)**

**P R E S E N T A**

**CLAUDIA DEYANIRA PÉREZ ÁNGELES**

**JURADO EXAMINADOR**

- 1) DRA. OFELIA MORTON BERMEA (DIRECTOR DE TESIS)
- 2) DR. MARIO VILLALOBOS PEÑALOSA (PRESIDENTE)
- 3) DRA. OLIVIA ZAMORA MARTÍNEZ (VOCAL)
- 4) DR. PRIYADARSI DEBAJYOTI ROY (SUPLENTE)
- 5) DR. JAVIER CASTRO LARRAGOITIA (SUPLENTE)



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.

## DEDICATORIA

*A la persona con quién comparto mi día a día, por ser mi mejor inspiración, simplemente por equilibrar mi naturaleza....*

*David*

*A mis cuatro pilares, por darme todo sin esperar nada a cambio, por ser la mejor enseñanza de la vida, mi logro es el de ustedes....*

*Mamá, Papá, Vicent, Zerch*

## ***AGRADECIMIENTOS***

En primer lugar quiero agradecer a la Universidad Nacional Autónoma de México, por abrirme las puertas a un nuevo mundo lleno de conocimientos, por ser mi casa de estudios en estos dos años y por darme la oportunidad de caminar cualquier camino imaginado.

A la **Dra. Ofelia Morton Bermea**, por haber confiado en mi persona y por la dirección de este trabajo. Todas sus enseñanzas son invaluable para mí.

A los miembros del jurado examinador: Dr. Mario Villalobos, Dra. Olivia Zamora, Dr. Priyadarsi Roy, Dr. Javier Castro, por el tiempo dedicado a la revisión de la tesis, ya que sin sus contribuciones y observaciones no hubiese sido posible mejorar este trabajo.

A los miembros del comité tutorial; Dra. Aurora Armienta, Dr. Priyadarsi Roy, Dra. Ofelia Morton, por las recomendaciones hechas para la realización de la presente tesis.

A Elizabeth Hernández Álvarez por todo el apoyo brindado durante mi estancia en el laboratorio de ICP-MS, del Instituto de Geofísica de la UNAM.

A María Elena García Arreola del laboratorio de ICP-MS de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí, por la disposición que siempre brindaste y las facilidades para concluir los análisis de las muestras.

Al Ing. Rufino Lozano SantaCruz del Laboratorio de Fluorescencia de Rayos X del Instituto de Geología de la UNAM por los análisis de Difracción de Rayos X.

Al Laboratorio de Geoquímica Ambiental del Instituto de Geología de la UNAM por todas las facilidades otorgadas para el montaje del experimento de lixiviación, en especial a la Dra. Olivia Zamora por todo el apoyo brindado.

A todos aquellos que de manera directa o indirecta han contribuido a ser más placentera mi estancia en esta etapa de mi vida; *Gema, Lulú, Narce, Ramón, Arturo, Flor, Isa* (gracias por toda la disposición de apoyarme en el lab.), *Ramón G., Dani, Israel, Paty, Fabri*.

# RESUMEN

Los elementos denominados Tierras Raras (ETR) forman parte de un conjunto de elementos con propiedades químicas y físicas similares entre sí, que les confiere un comportamiento geoquímico semejante. En la última década se han reportado numerosas aplicaciones del estudio del comportamiento de los ETR en sistemas acuosos, con gran importancia en aguas ácidas, tanto en sistemas donde la acidez es generada por procesos naturales como por actividades humanas (ej. actividades mineras). El objetivo de este estudio es presentar una evaluación del comportamiento geoquímico de los ETR en materiales de residuos mineros, con el fin de determinar si pueden ser implementados como una herramienta para la identificación de fuentes de contaminación en zonas mineras.

Se estudiaron 18 muestras de jales de cuatro diferentes zonas mineras de México, a las cuales se les determinaron las principales fases minerales por medio de Difracción de Rayos X (DRX). Además, muestra representativa de todos los jales estudiados fueron sometidas a procesos de lixiviación bajo diferentes condiciones de tiempo, acidez, y concentración de Cl<sup>-</sup>. La determinación del contenido de ETR en los lixiviados generados y en la muestra original, se realizó por medio de la técnica de Espectrometría de Masas con Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-MS), con la finalidad de encontrar una correlación entre los patrones de distribución de ETR normados.

La composición mineralógica de las muestras estudiadas permitió clasificarlas en 3 grupos: el primer grupo incluye muestras de jales que presentan yeso como fase mineralógica principal (jales alterados); el segundo grupo comprende muestras de jales con calcita como fase mineralógica principal (jales inalterados) y el tercer grupo muestras de jales con presencia de calcita y yeso como componentes principales (jales parcialmente alterados).

Con respecto a los ETR en muestras de jales mineros las concentraciones totales varían entre 13.7 y 104.3 ppm, todas las muestras presentaron un comportamiento de los

patrones de distribución de ETR similar, mostrando un enriquecimiento de ETR-ligeras comparadas con ETR-pesadas. Las concentraciones de ETR determinadas en los lixiviados indican que su comportamiento está relacionado con las fases mineralógicas principales contenidas en los jales: los lixiviados generados a partir de muestras que presentan como fase mineral principal al yeso exhiben concentraciones totales de ETR entre 25.0-308.2 ppb y un patrón de comportamiento de ETR similar y paralelo al del jal (enriquecidos en ETR-L respecto a los ETR-P). Los lixiviados generados a partir de jales que tienen como fases mineralógicas principales la calcita o yeso/calcita muestran bajos contenidos de ETR que varían entre 3.8 y 299 ppb, razón por la cual no se puede definir un comportamiento general de su patrón.

La modificación de las condiciones de lixiviación (tiempo, pH y concentración de  $\text{Cl}^-$ ) no controla el comportamiento de los patrones de distribución de ETR obtenido de los lixiviados.

A partir de la interpretación de los datos se concluye que el comportamiento de los ETR en lixiviados de jales mineros se encuentra determinado por las fases mineralógicas principales. El uso de los ETR como trazadores de fuentes de contaminación en zonas mineras es posible únicamente cuando los jales se encuentran alterados y pueden presentar condiciones de acidez (generación de DAM).

## **ABSTRACT**

The rare earth elements (REE) are part of a set of elements with similar chemical and physical properties, which give them a coherent geochemical behavior. In the last decade there have been reported numerous applications in the study of the behavior of the REE in aqueous systems, one of great importance referred to acidic waters, both in systems in which the acidity is generated by natural processes and systems affected by human activities (e.g. mining impacted environments). The aim of this study is to present an evaluation of the geochemical behavior of REE in mine waste materials, to determine whether they can be implemented as a tool for identifying sources of pollution in mining areas.

We studied 18 samples of tailings from four different mining areas in Mexico to determine the main mineral phases by X-ray diffraction analysis (XRD). In addition, representative sample of all the studied tailings were subjected to leaching under different conditions, time, acidity and  $\text{Cl}^-$  concentration. The determination of REE content in the leachate and the original sample, were analyzed by the inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS), in order to find a correlation between their REE normalized distributions patterns.

The mineralogy of the studied samples allowed to classify them into 3 groups: the first group included samples of tailings that have gypsum as the main mineralogical phase (altered tailings), the second group comprises tailings samples with calcite as the main mineralogical phase (unchanged tailings) and the third group of tailings samples in the presence of calcite and gypsum as their main components (partially altered tailings).

The total REE concentration in mine tailings samples varied between 13.7 and 104.3 ppm. Concerning to the REE distribution, all samples showed a similar pattern behavior, showing a LREE enrichment compared to HREE. The REE concentrations determined in the

leachate indicates that their behavior is related to the main mineral phases contained in it. The leachate generated from samples that have gypsum, show REE concentrations varied between 25.0-308.2 ppb as distributions patterns similar and parallel to the tailing (LREE enrichment relative to HREE). The leachate generated from tailings samples that have calcite or gypsum/calcite as main mineral phase, exhibit low REE concentrations varied between 3.8 and 299 ppb, which is a reason why you cannot define a general behavior of their distribution patterns.

The modification of the leaching conditions (time, pH and  $\text{Cl}^-$  concentration) does not control the behavior of REE distribution patterns obtained from the leachate.

The interpretation of the data concludes that the behavior of REE in leachates from mine tailings is controlled by the main mineral phases. The use of REE as tracers of sources of pollution in mining areas is possible only when the tailings are altered and may have acidic conditions (generation of AMD).



# ÍNDICE

<b>RESUMEN</b>		<b>i</b>
<b>ABSTRACT</b>		<b>iii</b>
<b>ABREVIATURAS</b>		<b>xi</b>
<b>CAPÍTULO 1</b>		
	<b>INTRODUCCIÓN</b>	<b>1</b>
<b>CAPÍTULO 2</b>		<b>4</b>
	<b>OBJETIVOS</b>	
2.1	Objetivo General	<b>4</b>
2.2	Objetivos Específicos	<b>4</b>
	<b>HIPÓTESIS</b>	<b>5</b>
<b>CAPÍTULO 3</b>		
	<b>MARCO TEÓRICO</b>	<b>6</b>
3.1	Jales Mineros	<b>6</b>
3.1.1	Características de los jales	<b>6</b>
3.1.2	Mineralogía de los jales	<b>8</b>
3.1.3	Procesos geoquímicos en los jales	<b>10</b>
3.1.3.1	Drenaje ácido de mina	<b>10</b>
3.1.3.2	Neutralización	<b>12</b>
3.2	Elementos de Tierras Raras	<b>14</b>
3.2.1	Elementos Traza	<b>14</b>
3.2.2	Elementos de Tierras Raras	<b>14</b>
3.2.2.1	Características de los ETR	<b>15</b>
3.2.2.2	Normalización de los ETR	<b>16</b>
3.2.2.3	Aplicaciones del estudio de ETR	<b>18</b>
3.3	Geoquímica de los ETR en sistemas acuosos	<b>19</b>
3.3.1	Comportamiento de los ETR en aguas naturales	<b>19</b>
3.3.2	Comportamiento de los ETR en aguas ácidas	<b>20</b>

3.4	Técnicas Analíticas	23
3.4.1	Difracción de Rayos X	23
3.4.2	Espectrometría de Masas con Plasma de Acoplamiento Inductivo	24
<b>CAPÍTULO 4</b>		
	<b>MATERIALES Y MÉTODOS</b>	<b>25</b>
4.1	Muestras seleccionadas en este estudio	25
4.2	Parte experimental	27
4.2.1	Pretratamiento de muestras	27
4.2.2	Preparación de la muestra para análisis de ETR	27
4.2.3	Experimentos de lixiviación	29
4.2.4	Determinación de fases mineralógicas	32
4.2.5	Análisis de ETR totales en jales y lixiviados	32
<b>CAPÍTULO 5</b>		
	<b>RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	<b>33</b>
5.1	Mineralogía	33
5.2	Geoquímica	40
5.2.1	Comportamiento de los ETR en jales	40
5.2.2	Comparación del comportamiento de los ETR en lixiviados obtenidos de jales mineros	46
5.3	Discusión final	64
<b>CAPÍTULO 6</b>		
	<b>CONCLUSIONES</b>	<b>68</b>
	<b>RECOMENDACIONES</b>	<b>70</b>
	<b>REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>71</b>

## LISTADO DE FIGURAS

	Página
<b>Figura 3.1.</b> Relación del radio iónico y número atómico de los ETR.	16
<b>Figura 3.2.</b> Abundancia de los Elementos de Tierras Raras en el Sistema Solar graficado contra los números atómicos.	17
<b>Figura 5.1.</b> Difractograma de la muestra Tx-CON 4; Correspondiente a la mineralogía del Grupo A, con fase mineral principal yeso.	36
<b>Figura 5.2.</b> Difractograma de la muestra RA-6; Correspondiente a la mineralogía del Grupo B, con presencia de yeso y calcita.	37
<b>Figura 5.3.</b> Difractograma de la muestra ZM-M6; Correspondiente a la mineralogía del Grupo B, con presencia de yeso y calcita.	38
<b>Figura 5.4.</b> Difractograma de la muestra CH-2; Correspondiente a la mineralogía del Grupo C, como fase mineral predominante calcita.	39

## LISTADO DE TABLAS

	Página
<b>Tabla 3.1.</b> Minerales secundarios identificados en jales ricos en sulfuros.	9
<b>Tabla 3.2.</b> Principales minerales amortiguadores de acidez en los depósitos de jales.	13
<b>Tabla 4.1.</b> Muestras de jales mineros seleccionadas para este estudio.	26
<b>Tabla 4.2.</b> Resumen de los experimentos de lixiviación.	29
<b>Tabla 5.1.</b> Composición mineralógica de las muestras analizadas de las cuatro localidades.	34

<b>Tabla 5.2.</b> Concentración de Elementos de Tierras Raras de jales mineros en ppm.	42
<b>Tabla 5.3.</b> Índices de fraccionamiento de los ETR para las cuatro localidades.	43
<b>Tabla 5.4.</b> Concentración de Elementos de Tierras Raras en Jales y Lixiviados de Taxco.	48
<b>Tabla 5.5.</b> Concentraciones totales de ETR e Índices de fraccionamiento de ETR para la localidad de Taxco.	49
<b>Tabla 5.6.</b> Concentración de Elementos de Tierras Raras e Índices de fraccionamiento de ETR Jales Real de Ángeles.	56
<b>Tabla 5.7.</b> Concentraciones totales de ETR e Índices de fraccionamiento de ETR para RA-1.	58
<b>Tabla 5.8.</b> Concentración de Elementos de Tierras Raras e Índices de fraccionamiento de ETR de los Jales Zimapán.	60
<b>Tabla 5.9.</b> Concentraciones totales de ETR e Índices de fraccionamiento de ETR para ZM-M2.	62
<b>Tabla 5.10.</b> Concentración de Elementos de Tierras Raras e Índices de fraccionamiento de ETR Jales Charcas.	64

## LISTADO DE GRÁFICAS

	<b>Página</b>
<b>Gráfica 5.1.</b> Comparación de la concentración total de ETR en jales mineros por localidad.	41
<b>Gráfica 5.2.</b> Patrón normado de los ETR en jales de Taxco.	45
<b>Gráfica 5.3.</b> Patrón normado de los ETR en jales de Real de Ángeles.	45
<b>Gráfica 5.4.</b> Patrón normado de los ETR en jales de Zimapán.	45
<b>Gráfica 5.5.</b> Patrón normado de los ETR en jales de Charcas.	45
<b>Gráfica 5.6.</b> Muestra Tx-CON 4; Comparación del patrón de distribución de ETR del jal vs patrón de distribución de los lixiviados.	47
<b>Gráfica 5.7.</b> Muestra Tx-CON 6; Comparación del patrón de distribución de ETR del jal vs patrón de distribución de los lixiviados.	51
<b>Gráfica 5.8.</b> Muestra Tx- ZG3; Comparación del patrón de distribución de ETR del jal vs patrón de distribución de los lixiviados.	52
<b>Gráfica 5.9.</b> Concentración total de los ETR en lixiviados, bajo las diferentes condiciones de lixiviación.	54
<b>Gráfica 5.10.</b> Muestra RA-1; Comparación del patrón de distribución de ETR del jal vs patrón de distribución de los lixiviados.	57
<b>Gráfica 5.11.</b> Muestra ZM-M2; Comparación del patrón de distribución de ETR del jal vs patrón de distribución de los lixiviados.	61

**Gráfica 5.12.** Correlación de la concentración total de ETR con respecto al pH de los lixiviados. 63

### **LISTADO DE FOTOGRAFÍAS**

	<b>Página</b>
<b>Fotografía 4.1.</b> Muestra con rasgos de alteración.	25
<b>Fotografía 4.2.</b> Muestra inalterada.	25
<b>Fotografía 4.3.</b> Digestión abierta en parrilla de calentamiento.	28
<b>Fotografía 4.4.</b> Generación de lixiviados por medio de la agitación.	31

---

**ABREVIATURAS**

<b>(s)</b>	Sólido
<b>µg/kg</b>	microgramos/kilogramos
<b>µm</b>	micrómetros
<b>CH</b>	Charcas
<b>Cl<sup>-</sup></b>	Cloruros
<b>cm</b>	centímetros
<b>DAM</b>	Drenaje Ácido de Mina
<b>DRX</b>	Difracción de Rayos X
<b>Ej.</b>	Ejemplo
<b>EPT's</b>	Elementos Potencialmente Tóxicos
<b>ET</b>	Elementos Traza
<b>ETR</b>	Elementos de Tierras Raras
<b>ETR-L</b>	Elementos de Tierras Raras Ligeras
<b>ETR-P</b>	Elementos de Tierras Raras Pesadas
<b>g</b>	Gramos
<b>HNO<sub>3</sub></b>	Ácido nítrico
<b>ICP-MS</b>	Espectrometría de Masas con Plasma de Acoplamiento Inductivo (por sus siglas en inglés)
<b>La-Lu</b>	Lantano-Lutecio
<b>mg/kg</b>	miligramos/kilogramos
<b>mm</b>	milímetros

<b>ppb</b>	Partes por billón
<b>ppm</b>	Partes por millón
<b>RA</b>	Real de Ángeles
<b>Subíndice N</b>	Valores Normalizados
<b>Tx</b>	Taxco
<b>ZM</b>	Zimapán
<b><math>\Sigma\text{ETR}_J</math></b>	Sumatoria de Elementos de Tierras Raras Totales en Jales
<b><math>\Sigma\text{ETR}_L</math></b>	Sumatoria de Elementos de Tierras Raras Totales en Lixiviados



# Capítulo 1

## INTRODUCCIÓN

La serie de los “Lantánidos” o “Elementos de Tierras Raras (ETR)” ha sido una herramienta geoquímica muy utilizada dentro de las Ciencias de la Tierra en los últimos años, debido a que presentan pequeñas variaciones en sus propiedades químicas, que les confiere un comportamiento como grupo y no de manera individual.

Los ETR están conformados por 15 elementos pertenecientes a la serie del lantano, con números atómicos de 57 a 71, que nombrados en orden son: lantano (La), cerio (Ce), praseodimio (Pr), neodimio (Nd), prometio (Pm\*, radioactivo), samario (Sm), europio (Eu), gadolinio (Gd), terbio (Tb), disprosio (Dy), holmio (Ho), erbio (Er), tulio (Tm), iterbio (Yb) y lutecio (Lu). Los ETR se suelen dividir en tres grupos denominados, ETR-ligeras (La-Nd), ETR-medias (Sm-Dy) y ETR-pesadas (Ho-Lu).

Los ETR se caracterizan por presentar una similitud en sus propiedades físico-químicas, en respuesta al relleno progresivo de su capa electrónica de valencia 4f, lo cual se manifiesta en una disminución del radio iónico en función del número atómico. Esta característica hace que los ETR sean útiles como indicadores y trazadores geoquímicos debido a que cualquier cambio en la distribución de su comportamiento puede ayudar a entender los procesos físicos y químicos que involucran dichos cambios (Henderson, 1984; Brookins, 1989; Rollinson, 1993; Albarède, 2003).

Durante los últimos años, el estudio del comportamiento geoquímico de los ETR en sistemas acuosos ha cobrado relevancia en Geociencias. Los resultados de estas investigaciones proporcionan información acerca de los procesos que controlan las

interacciones agua-roca (Johannesson *et al.*, 1994; Worrall y Pearson, 2001; Lewis *et al.*, 1997). Así mismo, se han realizado investigaciones del comportamiento geoquímico de los ETR en aguas ácidas generadas por procesos naturales o por actividades humanas (Ej. aguas ácidas de mina). Estos estudios resaltan un enriquecimiento de ETR en aguas ácidas en comparación con aguas naturales y demuestran que este grupo de elementos preserva la firma geoquímica de su roca fuente y/o de los materiales con los que han estado en equilibrio, por lo que los ETR pueden utilizarse como trazadores en sistemas acuosos (Banks *et al.*, 1999; Merten *et al.*, 2005). Partiendo de este concepto, algunos autores han evaluado el comportamiento de los ETR en aguas ácidas derivadas de las minas, utilizando este grupo como una herramienta en la identificación de los residuos mineros (jales) como fuente de contaminación (Verplanck *et al.*, 2004; Merten *et al.*, 2005).

Los jales son el residuo sólido generado por las operaciones de concentración de minerales extraídos a partir de un yacimiento mineral (Armienta *et al.*, 2005). La mayoría de estos residuos son almacenados en depósitos conocidos como presas de jales, que representan un riesgo potencial para el medio ambiente cuando se conjugan con diversos factores físico-químicos que originan su dispersión y la liberación de “Elementos Potencialmente Tóxicos” (EPT’s).

Una de las características principales de los jales es su composición mineralógica, la cual es importante ya que en relación a las especies minerales presentes y las condiciones de oxidación-reducción que prevalezcan en el ambiente dan lugar a diversos procesos geoquímicos (Ej. alteración de los jales). Un proceso de gran importancia, es la generación de aguas ácidas de mina o mejor conocido como drenaje ácido de mina (DAM), producido por la oxidación de los sulfuros (pirita, marcasita, pirrotita, calcocita, calcopirita, galena, esfalerita, arsenopirita, molibdenita) en presencia de agua y oxígeno (McLemore, 2008).

El DAM se caracteriza por presentar valores bajos de pH ( $\text{pH} < 4$ ), altas concentraciones de elementos potencialmente tóxicos (plomo, cadmio, zinc, arsénico, selenio, mercurio) además de sulfatos, razón por la cual, ha sido reconocido como el principal problema

ambiental derivado de las actividades mineras contaminando suelos, sedimentos, aguas superficiales y subterráneas (Bain *et al.*, 2000; Armienta *et al.*, 2001).

En este contexto, donde los ETR conforman una excelente herramienta en el estudio de las firmas geoquímicas de su roca fuente en aguas acidas y, que por otra parte, el DAM representa una problemática ambiental en zonas mineras, el presente estudio busca implementar una evaluación sistemática y concisa del comportamiento de los ETR en la generación de lixiviados a partir de jales, para así poder determinar los factores que controlan su comportamiento y a su vez establecerlos como un trazador en la identificación de fuentes de contaminación en zonas mineras.

# Capítulo 2

## OBJETIVOS

### 2.1. OBJETIVO GENERAL

Determinar y evaluar el uso potencial del comportamiento de los Elementos de Tierras Raras como herramienta para la identificación de fuentes de contaminación en zonas mineras.

### 2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- 1) Determinar la concentración de ETR empleando espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo, en muestras de:
  - Jales de cuatro diferentes zonas mineras (Taxco, Real de Ángeles, Zimapán Charcas)
  - En lixiviados generados a partir de los anteriores, a diferentes condiciones de acidez, concentración de  $\text{Cl}^-$  y tiempo.
- 2) Identificar los patrones de distribución de los ETR que permitan evaluar su comportamiento en jales y sus respectivos lixiviados.
- 3) Determinación de las condiciones físico-químicas y mineralógicas que controlan el comportamiento de los ETR en solución y evaluar su uso como trazadores de contaminación en áreas mineras.

## **HIPÓTESIS**

- El comportamiento de los ETR en lixiviados de los jales mineros, está definido por el contenido mineral de dicho material y las condiciones de lixiviación.
- El comportamiento de los patrones de distribución de los lixiviados generados, está relacionado al patrón de distribución del jal del cual provienen, lo que puede permitir que los ETR sean usados como trazador de contaminación en zonas mineras.

# Capítulo 3

## MARCO TEÓRICO

### 3.1. JALES MINEROS

#### 3.1.1. Características de los jales

Se le denomina **jal** (del náhuatl *xalli*, que significa arenas finas) al producto de desecho de la roca generado tras la trituración y molienda de los minerales, una vez que se han recuperado los metales económicos (Armienta *et al.*, 2005; García-Meza, 1999).

Según la NOM-141-SEMARNAT-2004 que establece el procedimiento para caracterizar los jales, así como las especificaciones y criterios para la caracterización y preparación del sitio de depósito; los “jales” se definen como residuos sólidos generados en las operaciones primarias de separación y concentración de los minerales. Por otra parte, define “lixiviado” al líquido generado de los residuos, el cual se forma por reacción química, arrastre o percolación y que contiene, disueltos o en suspensión, componentes que se encuentran en los mismos residuos.

Generalmente el tamaño del material que constituye el jal está en el rango de centímetros o milímetros. Estos residuos poseen características físicas particulares, las más importantes son: composición mineralógica, tamaño de partícula (granulometría medida en cm, mm y  $\mu\text{m}$ ), densidad, porosidad (cantidad de huecos, poros o fisuras dentro del depósito por donde circula el agua), permeabilidad y color (parámetro que refleja características químicas como la oxidación, mostrando un color café-rojizo, mientras que jales inalterados presentan coloraciones grisáceas).

Los jales representan un riesgo para el medio ambiente ya que son sometidos a una serie de factores y procesos que permiten la liberación de contaminantes en el aire, suelo y ambientes acuáticos (INE, 2005).

La peligrosidad que representan los jales alrededor de los sitios de su almacenamiento (dispersión eólica e hídrica, DAM y liberación de los EPT's asociados) varía en función de la composición química, la disponibilidad de elementos a partir de especies mineralógicas del yacimiento y de las rocas encajonantes, así como, de la toxicología de los elementos contenidos en el jal. Por otro lado, la dispersión de las partículas de los jales y el DAM dependen de algunas características propias de los residuos como son: el grado de alteración, mineralización, el tamaño de partícula ( $>0.1$  mm), el contenido de humedad, así como de las condiciones climáticas y topográficas del sitio donde se localizan (Jung, 2001; Ramos-Arroyo, *et al.*, 2004).

Los problemas ambientales relacionados al mal manejo de jales mineros tienden a cambiar y tener efectos en el medio ambiente tales como:

- Destrucción del suelo y la cobertura vegetal del área.
- Generación de DAM.
- Acumulación de material con altos contenidos de EPT's.
- Las presas de jales pueden presentar procesos de remoción en masa.
- Modificación de hábitat (Salomons, 1995).

### 3.1.2. Mineralogía de los jales

La mineralogía de los jales está estrechamente relacionada con la composición química y mineralógica del yacimiento de origen. La mineralogía puede ser una característica representativa de los jales, por lo que la clasificación de los minerales presentes en los jales permite diferenciar los minerales que no han sido alterados químicamente y que se encuentran en su estado original, de los que cristalizan por reacciones químicas y los que se forman durante el secado de los jales y que afloran en la superficie de los mismos. De acuerdo con Jambor y Blowes (1994) se tiene la siguiente clasificación:

- Minerales primarios; se nombran así, a los que no han sufrido cambios físicos durante el proceso metalúrgico de extracción, y su composición es similar a la del yacimiento original. En general son sulfuros metálicos, carbonatos, aluminosilicatos, hidróxidos, etc.
  
- Minerales secundarios; éstos se pueden formar durante los procesos de flotación, sin embargo, por lo regular son el producto de los cambios que ocurren en la presa de jales (intemperismo), así como, por la precipitación de constituyentes derivados de la oxidación de los sulfuros metálicos y alteración o disolución de los carbonatos, aluminosilicatos e hidróxidos (Tabla 3.1). Los minerales secundarios más importantes son los oxihidróxidos de Fe (goethita) y sulfatos (jarosita y yeso).
  
- Minerales terciarios; son aquellos que cristalizan cuando los jales comienzan a drenarse en el depósito, estos minerales precipitan en los poros del jal dándole cohesión y cementándolo rígidamente, por lo regular forman superficies blancas donde existen minerales de sulfatos como el yeso.



**Tabla 3.1.** Minerales secundarios identificados en jales ricos en sulfuros (Tomado de Jambor, Blowes y Ptacek, 2000).

Óxidos, Oxihidróxidos		Sulfatos	
<b>**Goethita</b>	<b>[<math>\alpha</math>-FeO(OH)]</b>	Anglesita	[PbSO <sub>4</sub> ]
Lepidocrosita	[ $\gamma$ -FeO(OH)]	Copiapita	[Fe <sup>2+</sup> Fe <sup>3+</sup> (SO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> (OH) <sub>2</sub> •20H <sub>2</sub> O]
Akaganeita	[ $\beta$ -FeO(OH,Cl)]	Thenardita	[Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ]
Maghemita	[ $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ]	<b>**Jarosita</b>	<b>[KFe<sub>3</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub>]</b>
Ferrihidrita	[5Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> •9H <sub>2</sub> O]	Natrojarosita	[NaFe <sub>3</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>6</sub> ]
Diáspora	[AlO(OH)]	Hidronio-jarosita	[(H <sub>3</sub> O)Fe <sub>3</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>6</sub> ]
Carbonatos		Alunita	[KAl <sub>3</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>6</sub> ]
<b>Cerusita</b>	<b>[PbCO<sub>3</sub>]</b>	Metahohmannita	[Fe <sup>3+</sup> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> •3H <sub>2</sub> O]
Azurita	[Cu <sub>3</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> ]	Fibroferrita	[Fe <sup>3+</sup> (SO <sub>4</sub> )(OH)•5H <sub>2</sub> O]
Hidrozincita	[Zn <sub>5</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>6</sub> ]	Alunogen	[Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> •17H <sub>2</sub> O]
Sulfatos		Hidrobasalunita	[Al <sub>4</sub> (SO <sub>4</sub> )(OH) <sub>10</sub> •nH <sub>2</sub> O]
<b>**Yeso</b>	<b>[CaSO<sub>4</sub>•2H<sub>2</sub>O]</b>	Halotrichita	[Fe <sup>2+</sup> Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> •22H <sub>2</sub> O]
Basanita	[2CaSO <sub>4</sub> •2H <sub>2</sub> O]	Pickeringita	[MgAl <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> •22H <sub>2</sub> O]
Melanterita	[FeSO <sub>4</sub> •7H <sub>2</sub> O]	Blödita	[NaMg(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> •4H <sub>2</sub> O]
Goslarita	[ZnSO <sub>4</sub> •7H <sub>2</sub> O]	Kalinita	[KAl(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> •11H <sub>2</sub> O]
Ferrohexahidrita	[FeSO <sub>4</sub> •6H <sub>2</sub> O]	Otros Minerales	
Epsomita	[MgSO <sub>4</sub> •7H <sub>2</sub> O]	<b>**Marcasita</b>	<b>[FeS<sub>2</sub>]</b>
Hexahidrita	[MgSO <sub>4</sub> •6H <sub>2</sub> O]	<b>**Covelita</b>	<b>[CuS]</b>
Pentahidrita	[MgSO <sub>4</sub> •5H <sub>2</sub> O]	<b>**Azufre</b>	<b>[S]</b>
Siderotil	[FeSO <sub>4</sub> •5H <sub>2</sub> O]	Cristobalita	[SiO <sub>2</sub> ]
Rozenita	[FeSO <sub>4</sub> •4H <sub>2</sub> O]	Esmeclita	[X <sub>0.3</sub> Y <sub>2-3</sub> (Si, Al) <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub> •nH <sub>2</sub> O]
Starkeyita	[MgSO <sub>4</sub> •4H <sub>2</sub> O]	Caolinita	[Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub> ]
		Crisocola	[(Cu <sup>2+</sup> ,Al) <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub> •nH <sub>2</sub> O]
		Hemimorfita	[Zn <sub>4</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (OH) <sub>2</sub> •H <sub>2</sub> O]
		Ópalo	[SiO <sub>2</sub> •nH <sub>2</sub> O]

\*\*Minerales más comunes

### **3.1.3. Procesos geoquímicos comúnmente generados en los jales**

Dentro de los procesos que ocurren en los residuos mineros uno de los más importantes es el “intemperismo”, mecanismo causante al igual que la erosión, de la dispersión de jales hacia el entorno. El intemperismo químico influenciado sobre todo por el agua y aire, propician cambios químicos en las partículas minerales mediante procesos de disolución, óxido-reducción e hidrólisis.

Otro proceso geoquímico importante al que es sometido el jal y que repercute en el medio ambiente es la “lixiviación”. Durante este proceso se puede dar la formación de drenaje ácido de mina (DAM), además, los elementos metálicos se solubilizan y se transportan en forma iónica en un medio acuoso, por lo tanto, surge la liberación de elementos potencialmente tóxicos (EPT's).

#### ***3.1.3.1. Drenaje Ácido de Mina (DAM)***

El término DAM se refiere al agua de drenaje que contiene niveles de cualquier elemento o contaminante que no se encuentre dentro de los límites reglamentados para el agua que drena un asiento minero, y que puede causar un impacto al ambiente.

El DAM es producto de los procesos de oxidación química y biológica de los sulfuros metálicos (principalmente pirita) y provoca la lixiviación de metales pesados y metaloides asociados, formando disoluciones que se caracterizan por valores bajos de pH y altas concentraciones de EPT's disueltos (Lin, 1997; Johnson *et al.*, 2000; Zamora-Martínez, 2003).

Las reacciones de oxidación ocurren en forma natural, y se aceleran por el aumento de la exposición de los jales a condiciones climáticas apropiadas (aire + agua o atmósfera húmeda). En los jales el DAM se ve favorecido por la gran superficie específica, lo poco compactado y la permeabilidad que permite la percolación del agua de lluvia, favoreciendo la oxidación de los sulfuros. Además, existen otros factores que pueden

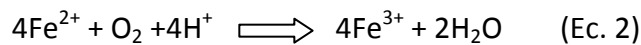
favorecerlo o controlarlo por ejemplo: la concentración del ión Férrico ( $\text{Fe}^{3+}$ ), las bacterias catalizadoras de las reacciones de oxidación y el calor generado durante este proceso.

Es importante resaltar que la capacidad de los jales para generar DAM está en función del balance entre los minerales que son productores potenciales (sulfuros metálicos) y los minerales alcalinos que son consumidores potenciales de acidez como la calcita y dolomita (Bain *et al.*, 2000).

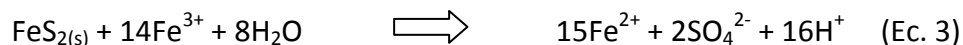
La reacción de oxidación de la pirita, ocurre en presencia de  $\text{O}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  produciendo ácido sulfúrico y sulfato férrico, proceso que se ve favorecido cuando se presentan bacterias capaces de catalizar estas reacciones. Las reacciones involucradas en este proceso se describen a continuación (EPA, 1994):



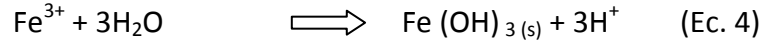
La pirita se oxida produciendo iones hidronio ( $\text{H}^+$ ) y sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), productos de disociación del ácido sulfúrico en disolución (Ec. 1). También se encuentra el ión ferroso ( $\text{Fe}^{2+}$ ) libre en la disolución, esto permite que se realice la siguiente reacción:



La oxidación del ión ferroso a ión férrico ocurre más lentamente a valores bajos de pH (Ec. 2). Si el ión férrico ( $\text{Fe}^{3+}$ ) producido entra en contacto con la pirita, puede ocurrir la siguiente reacción de disolución de la pirita (Ec. 3).



Esta reacción genera más ácido. El ión férrico también puede regular la precipitación de hidróxido de hierro (Ec. 4):

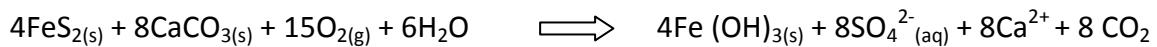


Esta precipitación ocurre principalmente cuando el valor de pH del medio se mantiene por encima de 4.5. La presencia de oxihidróxidos de hierro y la formación de complejos pueden afectar positivamente la calidad de los lixiviados y el DAM al favorecer la inmovilización de cationes de metales y metaloides potencialmente tóxicos.

### 3.1.3.2. Neutralización

Como ya se comentó, la generación del DAM depende del balance entre los minerales productores de acidez y de los consumidores de la misma. El proceso de reacción de los protones ( $\text{H}^+$ ) generados por la oxidación de sulfuros y los hidroxilos ( $\text{OH}^-$ ) producidos por la hidrólisis de los minerales básicos se denomina neutralización. Los minerales más comunes que consumen protones ( $\text{H}^+$ ) al disolverse son los carbonatos, de ellos el más importante es la calcita ( $\text{CaCO}_3$ ) que tiende a neutralizar a las disoluciones ácidas.

La reacción global de oxidación de la pirita y neutralización de acidez por calcita es:



Algunos aluminosilicatos como; moscovita, albita, feldespato-k, también pueden neutralizar la acidez (Tabla 3.2). Las reacciones de neutralización incrementan el pH del agua y pueden generar precipitación de hidróxidos e hidroxisulfatos que remueven metales disueltos de los jales.

**Tabla 3.2.** Principales minerales amortiguadores de acidez en los depósitos de jales, tomado de Jambor y Blowes (1994).

Carbonatos		Aluminosilicatos	
<b>Calcita</b>	<b>[CaCO<sub>3</sub>]</b>	Clorita	[(Mg, Al, Fe) <sub>6</sub> (Si, Al) <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>8</sub> ]
<b>Dolomita</b>	<b>[Ca Mg (CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]</b>	Muscovita	[KAl <sub>2</sub> (Si <sub>3</sub> Al)O <sub>10</sub> (OH,F) <sub>2</sub> ]
Siderita	[FeCO <sub>3</sub> ]	<b>K-Feldespatos</b>	<b>[(K, Na)AlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>]</b>
Ankerita	[Ca (Fe, Mg)(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	Plagioclasas	[NaAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> -CaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> ]
Hidróxidos		Grupo de los piroxenos	
Gibbsita	[Al(OH) <sub>3</sub> ]	Grupo de los anfíboles	
Ferrihidrita	[Fe(OH) <sub>3</sub> ]		
Goethita	[α-FeO(OH)]		
<b>K-Jarosita</b>	<b>[KFe<sub>3</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub>]</b>		

## **3.2. ELEMENTOS DE TIERRAS RARAS**

### **3.2.1. Elementos Traza (ET)**

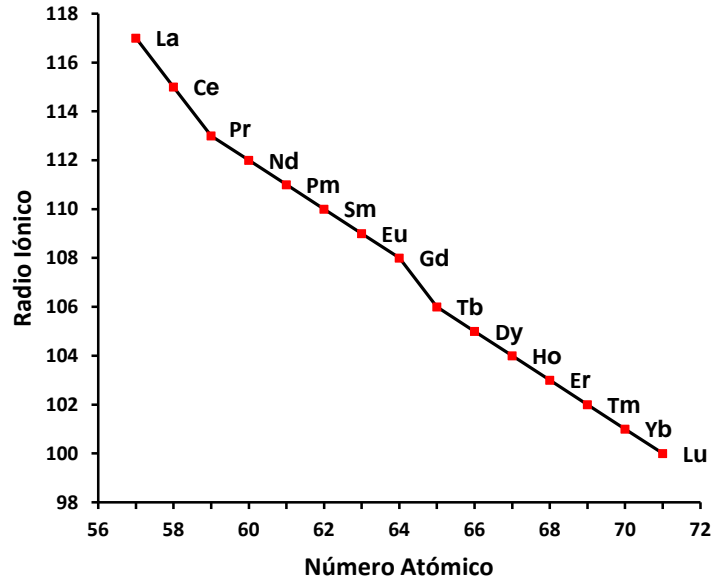
Se denomina “elementos traza” a aquellos que se encuentran presentes en los minerales en concentraciones  $< 0.1$  % en peso. Los elementos traza (ET) comúnmente son utilizados en estudios de Ciencias de la Tierra para la identificación de procesos geológicos (estudio de génesis y evolución de rocas ígneas, metamórficas y sedimentarias, discriminación de ambientes tectónicos, etc.), y últimamente han sido empleados en estudios ambientales. Los ET que comúnmente son utilizados en los estudios, incluyen al grupo de los Elementos de Tierras Raras (Rollinson, 1993).

### **3.2.2. Elementos de Tierras Raras (ETR)**

Se les denomina Elementos de Tierras Raras o Lantánidos (ETR) a los elementos químicos que pertenecen al grupo de los Lantánidos (La-Lu), conformado por 15 elementos con propiedades únicas. Originalmente se conocían como Tierras Raras, sin embargo, es importante señalar que no son elementos raros y su abundancia absoluta en la litosfera es relativamente alta (0.02 % en peso).

### 3.2.2.1. Características de los ETR

- Los ETR corresponden al grupo IIIB de la tabla periódica:  $^{57}\text{La}$ ,  $^{58}\text{Ce}$ ,  $^{59}\text{Pr}$ ,  $^{60}\text{Nd}$ ,  $^{61}\text{Pm}$ ,  $^{62}\text{Sm}$ ,  $^{63}\text{Eu}$ ,  $^{64}\text{Gd}$ ,  $^{65}\text{Tb}$ ,  $^{66}\text{Dy}$ ,  $^{67}\text{Ho}$ ,  $^{68}\text{Er}$ ,  $^{69}\text{Tm}$ ,  $^{70}\text{Yb}$  y  $^{71}\text{Lu}$ .
- Todos los ETR exhiben un estado de oxidación trivalente (III), excepto el Ce que también pueden presentar valencia (+IV) en condiciones oxidantes y el Eu (+II) en condiciones reductoras (Henderson, 1984).
- Los ETR son altamente electropositivos (cationes) y por lo general presentan enlaces de tipo iónico, y muy raramente de tipo covalente.
- Por conveniencia los ETR suelen dividirse en tres grupos de cinco elementos: (1) La-Nd (número y masa atómica baja) denominados ETR ligeras, excluyendo al elemento radioactivo Pm; (2) Sm-Dy nombrados ETR medias; (3) Ho-Lu (número y masa atómica grandes) conocido con el nombre de ETR pesadas. Aunque suelen referirse solamente a dos grupos: denominados ETR ligeras (La-Eu) y ETR pesadas (Gd-Lu) (Tyler, 2004).
- Los ETR se caracterizan por presentar una similitud única en sus propiedades físico-químicas, atribuida al relleno progresivo de su corteza electrónica 4f, ya que todos forman iones estables lo cual se refleja en una disminución del radio iónico al incrementar el número atómico a lo largo de toda la serie (Figura 3.1). Esta propiedad se conoce como “contracción lantánida” y da lugar a pequeños cambios en las propiedades de los elementos que no han sido observados en ningún otro grupo (Henderson, 1984). Esta diferencia en tamaño y comportamiento se manifiesta en distintos procesos geoquímicos donde los ETR se comportan de manera coherente con su tamaño iónico, lo que permite predecir el comportamiento geoquímico de los ETR como grupo y no de manera individual (Albarède, 2003).



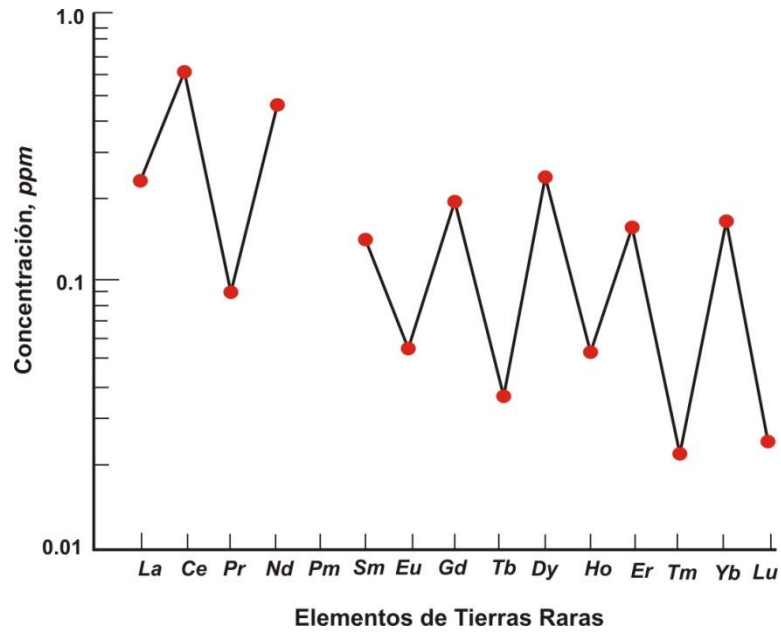
**Figura 3.1.** Relación del radio iónico y número atómico de los ETR. (Modificada de Huheey, 1983.).

### 3.2.2.2. Normalización de los ETR

La abundancia natural de los ETR depende de la estabilidad diferencial de los núcleos (efecto Oddo-Harkins), los elementos con número atómico par son más estables, y por lo tanto, más abundantes que aquellos con número impar (Figura 3.2), lo que tiene como consecuencia que su abundancia en muestras naturales siga un patrón de zigzag (Rollison, 1993).

Para facilitar la observación del contenido de ETR en el medio ambiente y material geológico y detectar cambios sutiles en los patrones de distribución debidos a procesos de fraccionamiento naturales, los datos de concentración de ETR suelen normalizarse respecto a un material de referencia, el cual comúnmente corresponde a valores de ETR encontrados en condritas (meteoritos), éstas son utilizadas ya que se cree que son muestras representativas del material primordial de la Tierra (McDonough y Sun, 1995).





**Figura 3.2.** Abundancia de los Elementos de Tierras Raras en el Sistema Solar, graficado contra los números atómicos (Modificada de Rollinson, 1993).

Debido a que las condritas exhiben el mismo patrón de zigzag que las muestras naturales, la normalización tiene como objetivo, eliminar la variación de las abundancias entre elementos con número atómico par e impar, y permitir la identificación del fraccionamiento relativo a condritas de ETR en la muestra y entre sí. De manera general, los ETR<sub>N</sub> se presentan en diagramas Masuda-Coryell, los cuales tabulan los valores de concentración normalizados a condritas (expresados en logaritmo base 10) contra número atómico.

Por otra parte, de manera general, para la evaluación del comportamiento de ETR en sistemas sedimentarios y/o acuosos generalmente se suelen utilizar 2 tipos de normalización:

1) Normalización respecto a la abundancia de ETR en un material de referencia externo al sistema de estudio, como por ejemplo: meteoritos condritos (*Chondrite*, Boynton, 1984), la corteza continental superior o UCC (*Upper Continental Crust*, Taylor y McLennan, 1988), la composición media de lutitas como SHALE (Piper, 1974), NASC (*North American Shale*

*Composite*, Taylor y McLennan, 1985) o PAAS (*Post Archean Australian Shale*, Nance y Taylor, 1976; McLennan, 1989).

2) Normalización respecto a la concentración de ETR en un material de referencia que forma parte del sistema de estudio, por ejemplo: una roca o mineral específico, agua de mar, agua fluvial, etc.

El fraccionamiento a lo largo de la serie de ETR también puede expresarse en forma de índice, de tal forma que la relación  $(La/Yb)_N$  informa sobre la pendiente del gráfico normalizado de ETR, y por tanto, de la extensión del fraccionamiento de las ETR ligeras (La) respecto de las ETR pesadas (Yb). De manera similar,  $(La/Sm)_N$  y  $(Gd/Yb)_N$  proporcionan una información comparable para las ETR ligeras y las ETR pesadas, respecto de las ETR medias (Gd), respectivamente.

### **3.2.2.3. Aplicaciones del estudio de ETR**

En las últimas décadas se ha incrementado el interés de estudiar la geoquímica de los ETR debido a que su evaluación permite identificar diversos procesos geoquímicos, entre sus principales aplicaciones se encuentran las siguientes:

- **Sistemas geológicos.** El comportamiento de los patrones normalizados de los ETR son muy utilizados para la resolución de problemas petrogenéticos, evolución de las rocas ígneas (fusión parcial de magmas, cristalización fraccionada, mezcla de magmas), petrología sedimentaria (Henderson, 1984; Brookins, 1989).
- **Sistemas acuosos.** La determinación del comportamiento de los ETR puede ser una herramienta para entender y explicar la naturaleza y origen de los procesos que ocurren en las interacciones agua-roca (Worrall y Pearson, 2001).
- **Sistemas ambientales.** La comparación del comportamiento de ETR en materiales ambientales afectados con las posibles fuentes de contaminación, permite relacionarlos con el propósito de identificar dicha fuente.

### 3.3. GEOQUÍMICA DE ETR EN SISTEMAS ACUOSOS

#### 3.3.1. Comportamiento de los ETR en aguas naturales

Las primeras investigaciones sobre la geoquímica de ETR en sistemas acuosos fueron realizadas por Möller y Bau (1993), Johannesson y Lyon (1994) y Johannesson *et al.* (2000). Estas investigaciones presentan resultados acerca del contenido de ETR y su comportamiento, lo que permitió identificar la similitud entre los patrones de distribución de los ETR de las aguas y el de las rocas asociadas a través de las cuales fluyen. De la evaluación de los datos se tiene que los controles que dominan el comportamiento geoquímico de los ETR son: la concentración de los ETR en las rocas, química de los fluidos, el tamaño de los ETR (radio iónico) y su comportamiento óxido-reductor (redox).

Por otra parte, la abundancia de ETR en aguas naturales es generalmente muy baja (hasta 7 órdenes de magnitud más bajo que el contenido promedio en rocas). Se ha determinado que en algunos casos la movilidad de los ETR se encuentra controlada por su capacidad para formar complejos con ligantes orgánicos e inorgánicos, más que con la solubilidad de sus compuestos (Johannesson *et al.*, 1996a; Johannesson *et al.*, 1996b; Johannesson y Zhou, 1999).

Otro de los factores que afecta a la movilidad de los ETR está relacionado con los procesos de adsorción sobre partículas y su precipitación simultánea durante la formación de fases sólidas.

La comprensión de los procesos que controlan el comportamiento de los ETR en el agua es un factor importante para el establecimiento de las interacciones agua-roca, así como para su uso como trazador hidrogeoquímico (Banks *et al.*, 1999).

### 3.3.2. Comportamiento de los ETR en aguas ácidas

Como se ha mencionado anteriormente, los ETR son un grupo muy coherente de elementos cuyas propiedades químicas varían gradualmente a lo largo de toda la serie, estas cualidades las hacen un grupo muy importante en el campo de Ciencias de la Tierra. Particularmente, el estudio de su comportamiento en aguas ácidas ha mostrado tener algunas implicaciones importantes como trazador natural, tanto en sistemas donde la acidez es de origen natural, como de origen antropogénico (actividades mineras).

Los ETR suelen ser relativamente inmóviles durante las reacciones roca-fluido, sin embargo, algunos estudios han demostrado que éstos pueden movilizarse en procesos de DAM. Se ha reconocido también que los mecanismos responsables de su fraccionamiento y transporte pueden ser específicos de los sistemas donde se encuentran.

Así, son varios los procesos responsables de controlar las concentraciones de los ETR disueltos en aguas ácidas: la concentración de los ETR en las rocas, la distribución de los ETR en fases minerales, además, su alta sensibilidad a los cambios de pH y a las reacciones de adsorción/desorción, y a la química redox del Fe y Mn (De Carlo *et al.*, 1998; Goldstein y Jacobsen, 1988; Gammons *et al.*, 2003; German y Elderfield, 1989; Tang y Johannesson, 2003).

Todas estas características hacen que los ETR y sus patrones de fraccionamiento, sean indicadores muy útiles en los estudios geoquímicos que tienen lugar en las interacciones e intercambios entre fases sólidas y acuosas (interacción agua-roca) (Worrall y Pearson, 2001).

Las primeras investigaciones sobre la geoquímica acuosa de los ETR en diferentes tipos de ambientes superficiales relacionados con aguas ácidas, muestran que estos sistemas no sólo presentan una alta concentración de ETR (de 3 a 5 veces superiores a las de los sistemas naturales de agua dulce), sino también unos patrones de fraccionamiento diversos.

Algunos autores reportan el enriquecimiento de ETR medias en los patrones de distribución normados (Gimeno *et al.*, 2000; Worrall y Pearson, 2001). Johannesson y Zhou (1999) proponen cuatro mecanismos para explicar el origen del enriquecimiento relativo en ETR medias observado en diferentes tipos de aguas ácidas; a) la abundancia y distribución de las fases minerales que contienen ETR en la roca fuente, b) la estabilidad de las fases minerales que contienen ETR a las reacciones de intemperismo por fluidos acuosos, c) la química de los fluidos acuosos ejemplos: pH, Eh, concentración de complejos orgánicos e inorgánicos y d) la capacidad de los minerales secundarios formados por el intemperismo de aceptar o retirar los ETR de los minerales primarios.

Otros autores como Protano y Riccobono (2001), sugieren que el enriquecimiento en ETR-medias se debe a que éstas son más fáciles de lixiviar, ya que tienden a ser más solubles a ciertas condiciones de pH (por lo regular pH's con valores bajos). Además demuestran que los óxidos y oxidróxidos de Fe juegan un papel muy importante en la movilidad de los ETR en el agua, ya que al coprecipitar pueden remover de la solución acuosa a los ETR especialmente los ETR-pesadas.

Ferreira *et al.*, 2009 reportan un enriquecimiento de ETR-medias con respecto a los ETR-ligeras y pesadas, además corroboran que las aguas ácidas presentan altos contenidos de ETR. Estos resultados sugieren que la composición geoquímica de aguas ácidas es consecuencia de factores hidrogeológicos y mineralógicos. Además indican que el fraccionamiento de ETR está relacionado a la presencia de una variedad de complejos inorgánicos, donde el ligante más importante es el sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ). Este trabajo concluye que los sulfatos ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) juegan un papel importante en la retención transitoria de metales y acidez.

Verplanck, *et al.* (2004) determinaron la geoquímica de los ETR en aguas ácidas y el efecto de la precipitación de óxidos de Fe. Estos autores documentan que existen valores de pH donde los ETR se comportan de manera conservadora (sin tendencia de enriquecimiento o empobrecimiento a lo largo de la serie) y el intervalo sobre el cual el fraccionamiento ocurre. De acuerdo a esto, sugieren que en aguas ácidas (pH inferior a 5.5) los ETR

permanecen disueltos, mientras que a pH entre 5.1 y 6.6 las concentraciones de ETR disminuyen, debido a que los ETR son controladas por la adsorción o precipitación de los oxihidróxidos de Fe y Al que se dan en este intervalo de pH. Es importante señalar que estos autores resaltan la afinidad que tienen los ETR-pesadas hacia las fases sólidas comparadas con los ETR-ligeras y por tanto a enriquecerse en ligeras. Estas observaciones son coherentes con lo publicado con Wood *et al.* (2006).

Merten, *et al.*, 2005 realizaron un estudio donde evaluaron el comportamiento de los ETR en rocas, aguas superficiales, agua de filtración en un distrito minero de Alemania. Las conclusiones de este trabajo sugieren que los ETR pueden ser empleados para la identificación de depósitos de residuos mineros como fuente de contaminación (los ETR reflejan la distribución de ETR de su roca fuente). Los resultados muestran que existe un enriquecimiento de los ETR pesadas y medias comparadas con las ligeras en las aguas de infiltración, y lo adjudican con que se encuentra controlado por el aumento del pH. De igual forma, observaron que el fraccionamiento de los ETR puede estar controlado por la formación de complejos con fosfatos y/o carbonatos.

Otro tipo de comportamiento de ETR en medios ácidos es el reportado por Bozau, *et al.*, 2004 que indica que existe un alto contenido de ETR y un enriquecimiento en ETR ligeras en aguas de DAM. Este tipo de comportamiento es atribuido a la lixiviación de la roca a pH ácido (por debajo de 2) que lixivia preferentemente los ETR-ligeras. De esta manera, el enriquecimiento es atribuible a la geología local (en este caso la presencia de lignito).

### 3.4. TÉCNICAS ANALÍTICAS

#### 3.4.1. Difracción de rayos X (DRX)

##### *Principio del método*

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

El fenómeno de DRX se describe con la ley de Bragg, que habla de la dirección en la que se da interferencia entre haces de rayos X dispersados por un cristal.

Los cristales contruidos por familias de planos actúan como espejos semitransparentes donde al incidir un haz monocromático de rayos X se produce el proceso de la difracción. Es posible difractar los rayos X en un cristal ya que éste se encuentra constituido por átomos espaciados regularmente que pueden actuar como centros de difusión de los rayos. La difracción se produce cuando se satisface la ley de Bragg:

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

Donde:

**n**= orden de la reflexión y corresponde al número de longitudes de onda entre rayos difundidos por planos atómicos adyacentes.

**d**= distancia interplanar

**$\theta$** = ángulo de incidencia

**$\lambda$** = es la longitud de onda de los rayos X incidentes

El análisis consiste en hacer incidir radiaciones sobre la muestra con un ángulo  $\theta$  conocido, la reflexión producida es recibida en un detector de centello, que a su vez produce pulsos eléctricos que se amplifican y son plasmados en gráficos conocidos como difractogramas, los cuales constituyen un patrón característico de cada sustancia.

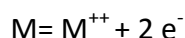
### 3.4.2. Espectrometría de Masas con Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-MS)

#### *Principio del método*

El ICP-MS es un método analítico de análisis multielemental con aplicaciones en diferentes campos. La técnica es el resultado de la unión del plasma de acoplamiento inductivo (ICP) que actúa como generador de iones y la espectrometría de masas (MS) que se encarga de separar los iones generados previamente por el plasma (Hernández E., *et al*, 1998).

La muestra se introduce al espectrómetro en forma líquida, es transportada por medio de la bomba peristáltica hasta el sistema nebulizador donde es transformada en aerosol por la inyección de gas argón (Ar), el cual es conducido hasta el plasma.

El plasma se produce al someter un flujo de gas Ar a la acción de un campo magnético (bobina de inducción). Las temperaturas que alcanza el plasma permiten la extracción de un electrón de la capa exterior del átomo produciendo un ión con una carga positiva más un electrón. Las altas temperaturas permiten romper enlaces químicos e incluso arrancar uno o dos electrones de la capa exterior de los átomos, produciendo iones y electrones.



En estas condiciones, los átomos de la muestra son ionizados. A través de una interfase a vacío los iones pasan al interior del filtro cuadrupolar de masas en donde son separados según su relación carga/masa. Cada una de las masas sintonizadas llega al detector donde se determina su abundancia en la muestra.



# Capítulo 4

## MATERIALES Y MÉTODOS

### 4.1. MUESTRAS SELECCIONADAS EN ESTE ESTUDIO

Se seleccionaron 18 muestras de jales de cuatro localidades mineras en México. Se trataron de escoger muestras representativas de distintos grados de alteración por lo cual, la selección se realizó con base en la coloración, característica visual presente en los jales, de tal forma que se eligieron muestras con rasgos de alteración visible (color café, ocre o rojizo; Fotografía 4.1) y muestras que se percibían inalteradas (color gris; Fotografía 4.2). Las muestras seleccionadas se presentan en la Tabla 4.1, que resume sus características.



**Fotografía 4.1.** Muestra con rasgos de alteración.



**Fotografía 4.2.** Muestra inalterada.

**Tabla 4.1.** Muestras de jales mineros seleccionadas para este estudio.

<b>Localidad</b>	<b>Número de Muestras</b>	<b>Clave Asignada</b>	<b>Color de la Muestra</b>
<b>Taxco, Guerrero</b>	5	Tx-CON 4	Amarillo
		Tx-CON 6	Café-rojizo
		Tx-ZG3	Café-rojizo
		Tx-Z2	Café
		Tx-ZFV1	Café
<b>Real de Ángeles, Zacatecas</b>	5	RA-1	Café
		RA-6	Gris
		RA-7	Gris
		RA-8	Gris
		RA-9	Gris
<b>Zimapán, Hidalgo</b>	3	ZM-M2	Café
		ZM-O	Gris
		ZM-M6	Gris
<b>Charcas, San Luis Potosí</b>	5	CH-1	Gris
		CH-2	Gris
		CH-3	Gris
		CH-4	Gris
		CH-5	Gris

## 4.2. PARTE EXPERIMENTAL

### 4.2.1. Pretratamiento de muestras

Con el objetivo de obtener muestras representativas de los jales mineros seleccionados para este estudio, se tomaron aproximadamente 100 g de muestra (técnica de cuarteo), a los cuales se les realizó un procedimiento de molienda en un mortero de ágata hasta alcanzar un tamaño de partícula de 75  $\mu\text{m}$  (200 mesh). Las muestras molidas fueron colocadas en bolsas de plástico para su posterior análisis por los diferentes métodos analíticos.

### 4.2.2. Análisis de ETR totales

Las muestras seleccionadas fueron sometidas a un tratamiento de digestión por vía húmeda (generación de una disolución para su posterior análisis químico). El tratamiento utilizado consistió en una digestión ácida, con la finalidad de descomponer la muestra, de tal forma que los analitos de interés se liberen y solubilizen completamente. La técnica de digestión ácida en sistema abierto (sobre parrilla de calentamiento) se realizó de acuerdo al procedimiento reportado por Hernández *et al.* (2004) en el “Manual de preparación de muestras para análisis por ICP-MS”, el cual se describe a continuación:

- Se pesaron aproximadamente 0.1 g de muestra en una balanza analítica OHAUS (modelo ANALYTICAL Plus) en vasos de teflón. Se adicionaron 10 ml de ácido fluorhídrico (HF) tridestilado J.T. Baker y 4 ml de ácido perclórico ( $\text{HClO}_4$ ) grado Instra-Analyzed J.T. Baker. La disolución obtenida se dejó en reposo a temperatura ambiente durante 24 hrs (predigestión).
- La mezcla obtenida se sometió a evaporación en parrilla de calentamiento a 125 °C hasta formar una pasta cristalina (2-3 hrs.) y nuevamente se le adicionó una mezcla de ácidos (5 ml de HF + 2 ml de  $\text{HClO}_4$ ), sometiéndose a calentamiento hasta llegar a una evaporación total. Finalmente se añadieron 2 ml de  $\text{HClO}_4$  para

eliminar posibles residuos de HF y se evaporó hasta que formar una pasta cristalina (Fotografía 4.3).



**Fotografía 4.3.** Digestión abierta en parilla de calentamiento.

La pasta formada después de la evaporación de los ácidos se aforó a 100 ml con una disolución de In-Re (HIGH PURITY STANDARDS) como estándar interno a una concentración final de 10  $\mu\text{g/l}$  en 2 %  $\text{HNO}_3$  (grado reactivo). Estas muestras se almacenaron y etiquetaron en frascos de polipropileno para su posterior análisis en ICP-MS.

Las muestras que presentaron residuos se filtraron con membranas de nitrocelulosa de 0.45  $\mu\text{m}$ . Es importante señalar que se efectuó la digestión de un blanco para determinar posible contaminación de los elementos a analizar. Con el propósito de evaluar la calidad de la técnica analítica empleada (preparación y análisis) se determinó el contenido de dos replicas del Material de Referencia Certificado (MRC: 2780 Hard Rock Mine Waste del *National Institute of Standards and Technology* (NIST)).

El material utilizado durante la experimentación se lavó exhaustivamente con  $\text{HNO}_3$  al 30 % durante 24 hrs y posteriormente se enjuagó con agua desionizada con conductividad de 18.2  $\text{M}\Omega/\text{cm}$ .

### 4.2.3. Experimentos de lixiviación

Con el fin de simular las condiciones de lixiviación natural dadas en los depósitos de jales mineros y poder determinar la concentración de ETR en la disolución generada, se diseñaron experimentos de lixiviación tomando como base lo establecido en la NOM-141-SEMARNAT-2004. Esta norma propone preparar suspensiones de los jales con agua en equilibrio con CO<sub>2</sub> (pH=5.5) en una relación 1:20, en agitación por un tiempo de 18 hrs, con lo que se simula la exposición de los jales al agua de lluvia.

Para poder evaluar las diferentes condiciones que se presentan en la naturaleza, se establecieron tres experimentos de lixiviación, cambiando las condiciones iniciales establecidas por la NOM-141-SEMARNAT-2004. A la solución extractante se le modificó el pH a 2.5 (condiciones de acidez) y se agregó una concentración conocida de cloruros (Cl<sup>-</sup>), además del tiempo de lixiviación. Se estableció un tiempo de lixiviación de 7 días con el propósito de tener un mayor tiempo de exposición y de esta manera evaluar la influencia del tiempo (Tabla 4.2).

Tabla 4.2. Resumen de los Experimentos.

Experimento	Procedimientos	Tiempo de Agitación
<i>Exp. I</i>	<p><b>Procedimiento 1</b>= Jal + H<sub>2</sub>O</p> <p><b>Procedimiento 2</b>= Jal + H<sub>2</sub>O + HNO<sub>3</sub> (pH=2.5)</p> <p><b>Procedimiento 3</b>= Jal + H<sub>2</sub>O + HNO<sub>3</sub> + Cl<sup>-</sup> (pH=2.5)</p>	7 días
<i>Exp. II</i>	<p><b>Procedimiento 1B</b>= Jal + H<sub>2</sub>O</p> <p><b>Procedimiento 2B</b>= Jal + H<sub>2</sub>O + HNO<sub>3</sub> (pH=2.5)</p> <p><b>Procedimiento 3</b>= Jal + H<sub>2</sub>O + HNO<sub>3</sub> + Cl<sup>-</sup> (pH=2.5)</p>	7 días
<i>Exp. III</i>	<b>Procedimiento 2C</b> = Jal + H <sub>2</sub> O + HNO <sub>3</sub>	18 hrs.

Las condiciones a las cuales se realizaron los experimentos de lixiviación se detallan a continuación:

### Experimento I

Este experimento de lixiviación se realizó a 7 días. Las modificaciones específicas en cuanto a pH y concentración de cloruros ( $\text{Cl}^-$ ) se explican a continuación:

- **Procedimiento 1.** Este procedimiento simula las condiciones de lixiviación a un pH inicial de 7 y un tiempo de agitación de 7 días (Fotografía 4.4). Se colocaron 2 g de muestra en frascos de polipropileno, más 40 ml de  $\text{H}_2\text{O}$  desionizada (relación 1:20). Al finalizar el tiempo de agitación, las muestras se filtraron usando membranas de nitrocelulosa de 0.45  $\mu\text{m}$ . El lixiviado fue envasado para su posterior análisis.
- **Procedimiento 2.** El experimento se realizó bajo las mismas condiciones que el procedimiento 1 (2 g de muestra + 40 ml de  $\text{H}_2\text{O}$ , sometidos a una agitación de 7 días). Sin embargo, el pH se ajustó a 2.5 añadiendo  $\text{HNO}_3_{\text{conc}}$  (grado reactivo) hasta alcanzar el pH deseado (se determinó utilizar  $\text{HNO}_3$  por ser este un ácido que no causa interferencias analíticas por el procedimiento ICP-MS).
- **Procedimiento 3.** Finalmente en este procedimiento se simularon condiciones de acidez ( $\text{pH}=2.5$ ), en un tiempo de agitación de 7 días con la variable de contenido de cloruros en la disolución (2 g de muestra + 40 ml de  $\text{H}_2\text{O}$  +  $\text{HNO}_3$  +  $\text{Cl}^-$ ). Para lo cual se preparó una disolución con una concentración final del 2 % de cloruro de sodio (grado reactivo) (se decidió agregar cloruros ya que en trabajos previos (Morton *et al.*, 2010) se observó que los  $\text{Cl}^-$  formaban complejos con los ETR en aguas ácidas volcánicas).

### Experimento II

- Las condiciones del experimento II son prácticamente las mismas que las del experimento I, sin embargo, los 3 procedimientos se realizaron simultáneamente con el objeto de identificar cambios por errores analíticos.

### Experimento III

- Con el propósito de evaluar únicamente la influencia del cambio de tiempo de agitación y cubrir todos los aspectos que pudieran influir en la concentración de ETR en los lixiviados, se prepararon muestras donde se simularon las condiciones de lixiviación a un pH inicial de 2.5 y un tiempo de agitación de 18 hrs.



**Fotografía 4.4.** Generación de lixiviados por medio de la agitación.

Todas las muestras consideradas en los experimentos de lixiviación fueron preparadas por duplicado. Es importante señalar que aparte de las muestras de jales utilizadas en los experimentos de lixiviación, se prepararon blancos (se colocan en frascos los reactivos preestablecidos sin muestra, y se someten al mismo tiempo de agitación) como medida de control interno.

A los lixiviados generados se les realizó la medición de pH, para ello se utilizó un pH-metro modelo HI-255 de HANNA Instruments.

#### **4.2.4. Determinación de fases mineralógicas**

La identificación de los minerales en muestra total de jal se realizó por Difracción de Rayos X (DRX), en un difractómetro modelo D5000 marca Siemens, con tubo de Cu y cargado con 35 kV y 20 mA. Las muestras fueron corridas a 2° por minuto en un intervalo de 4 a 70° (2 theta) en el Instituto de Geología de la UNAM.

Los difractogramas fueron interpretados usando el programa “Match” de *Crystal Impact* y el método empleado para los análisis fue el de polvos.

#### **4.2.5. Análisis de ETR totales en jales y lixiviados**

La determinación cuantitativa de los Elementos de Tierras Raras se realizó por Espectrometría de Masas con Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-MS), en un espectrómetro marca Thermo modelo Series XII en el Instituto de Geología de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí.

Para el análisis se realizó una curva de calibración con cinco estándares empleando la disolución estándar multielemental ICP-MS-B-M HIGH PURITY STANDARDS de 10 µg/l. Los estándares de la curva son: Blanco, 0.1 µg/l, 1µg/l, 10µg/l y 50 µg/l. Además, como controles de calidad en los análisis de muestras de jales y lixiviados se realizaron duplicados de cada muestra, adicionalmente durante el análisis se incluyó periódicamente una solución control de 10µg/l (cada 10 muestras), para vigilar el cambio de señal durante el análisis de la secuencia y así poder corregir cualquier desviación en el equipo.

La calidad de los resultados analíticos obtenidos por el ICP-MS fue evaluada en términos de precisión y exactitud. Los valores de precisión (n=11) son mejores que el 4.4 % y la exactitud varía entre 2.7 y 8.1 % (n=4), usando un material de referencia certificado (MRC: 2780 Hard Rock Mine Waste del *National Institute of Standards and Technology* (NIST)).



# Capítulo 5

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presentan los resultados de la evaluación de doce muestras representativas de las cuatro localidades analizadas. La selección de los resultados se basa en que dichas muestras representan los diferentes tipos de comportamiento identificados en los jales mineros estudiados y sus respectivos lixiviados.

### 5.1. MINERALOGÍA

La Difracción de Rayos X permitió la identificación de las principales fases mineralógicas de los jales mineros de las localidades seleccionadas. En la Tabla 5.1 se presenta la mineralogía de los jales. Como se puede observar en dicha tabla se pueden diferenciar tres grupos principales de muestras de jales con minerales representativos de cada grupo :

- **Grupo A**

Este grupo está caracterizado por muestras de color café/ocre o amarillo (jales alterados) y presentan como fase mineralógica más importante al **yeso**. Además de, cuarzo, feldespato K, esfalerita, pirita y arsenopirita que forman el grupo de minerales primarios.

- **Grupo B**

Dentro de este grupo se consideran a los jales parcialmente alterados (color gris) que presentan minerales tanto primarios (cuarzo, **calcita**, feldespato K, pirita, esfalerita, biotita y clinocloro), como algunos minerales secundarios ( **yeso**, caolinita y fluorita).

**Tabla 5.1.** Composición mineralógica de las muestras analizadas de las cuatro localidades.

<b>Composición Mineralógica de los Jales de Estudio</b>												
<b>Minerales/Muestras</b>	<b>GRUPO A</b> Color café, ocre o amarillo <i>Jales alterados</i>					<b>GRUPO B</b> Color gris <i>Jales parcialmente alterados</i>				<b>GRUPO C</b> Color gris <i>Jales inalterados</i>		
	Tx-CON 4	Tx-CON 6	Tx- ZG 3	RA-1	ZM-M2	RA-6	RA-9	ZM-O	ZM-M6	CH-1	CH-2	CH-5
<b>Cuarzo (SiO<sub>2</sub>)</b>	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++
<b>Calcita (CaCO<sub>3</sub>)</b>						+	+	++	++	+++	+++	+++
<b>Feldespato-K (KAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>)</b>			++	++	++	++	++	++	+		+	+
<b>Esfalerita (ZnS)</b>	+	+	+		+				+	+	+	+
<b>Yeso (CaSO<sub>4</sub> 2H<sub>2</sub>O)</b>	+++	+++	+++	+++	+++	+	+	+	+			
<b>Pirita (FeS<sub>2</sub>)</b>			+			+	+	+	+	+		
<b>Arsenopirita (FeAsS)</b>	+											
<b>Fluorita (CaF<sub>2</sub>)</b>					+				+			
<b>Jarosita (KFe<sub>3</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub>)</b>					+							
<b>Moscovita KAl<sub>2</sub>(Si<sub>3</sub>Al)O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub></b>							+					
<b>Caolinita Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub></b>				+	+	+						
<b>Biotita K(Mg, Fe<sup>2+</sup>)(Al, Fe<sup>3+</sup>)Si<sub>3</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub></b>					+	+						
<b>Clinocloro (Mg, Fe<sup>2+</sup>)<sub>5</sub>Al(Si<sub>3</sub>Al)O<sub>10</sub>(OH)<sub>8</sub></b>					+	+						

+++, Muy abundante, ++, abundante, + poco abundante

Tx= Jales Taxco, RA= Jales Real de Ángeles, ZM= Jales Zimapán, CH= Jales Charcas

- **Grupo C**

La mineralogía de estos jales se encuentra representada por minerales primarios: cuarzo, **calcita**, feldspatos K, esfalerita y pirita. Esto demuestra poca o nula alteración del material del jal (color gris).

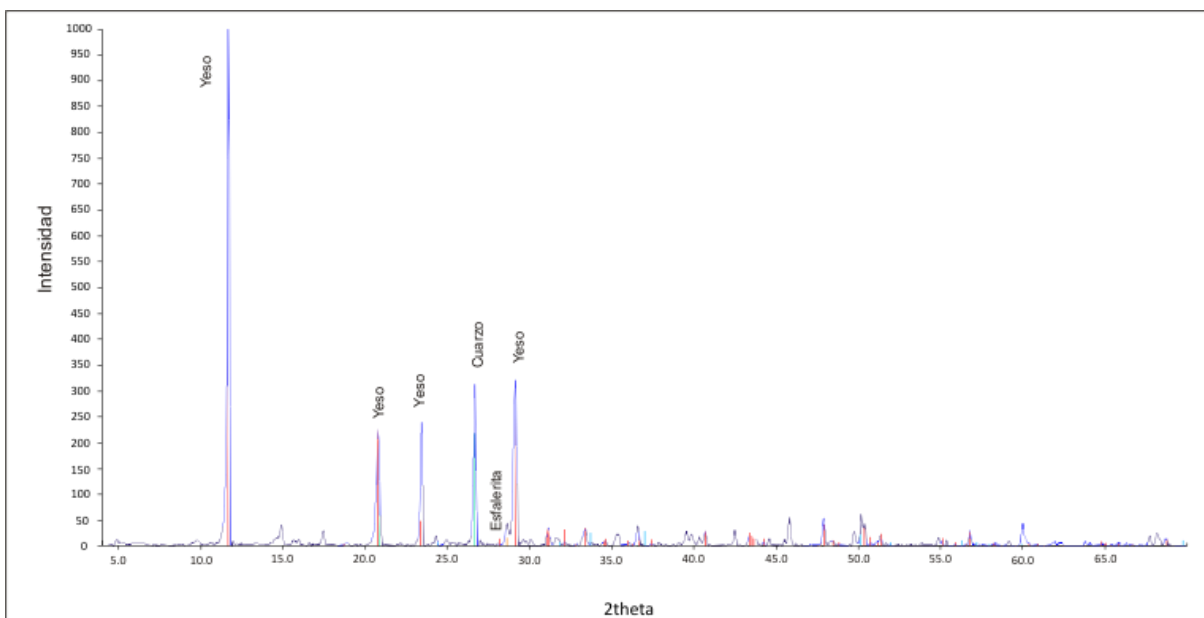
A continuación se presenta la descripción mineralógica de las cuatro localidades estudiadas y su relación con los grupos mineralógicos identificados y descritos previamente.

- **Jales Taxco**

La Figura 5.1 muestra el difractograma de una muestra representativa de esta localidad (color café ocre). Se observa que la mineralogía corresponde a la del **Grupo A** donde el mineral predominante es el yeso.

El yeso se forma en los jales como resultado de la oxidación de sulfuros principalmente pirita (Cap. 1). Los jales alterados generalmente presentan un pH ácido y la alteración de sulfuros se ha llevado a cabo casi en su totalidad. El grado de oxidación de los jales se encuentra relacionado a que minerales amortiguadores de acidez como carbonatos ya han sido consumidos en su totalidad. Este fenómeno ha sido reportado en diversas zonas mineras (Armienta *et al.*, 2001; Johnson *et al.*, 2000; Romero *et al.*, 2010).

Los jales de esta localidad se encuentran totalmente oxidados, probablemente se deba a que son más antiguos y han estado expuestos a los agentes oxidantes durante muchos años.



**Figura 5.1.** Difractograma de la muestra Tx-CON 4 correspondiente a la mineralogía del Grupo A, con fase mineral principal yeso.

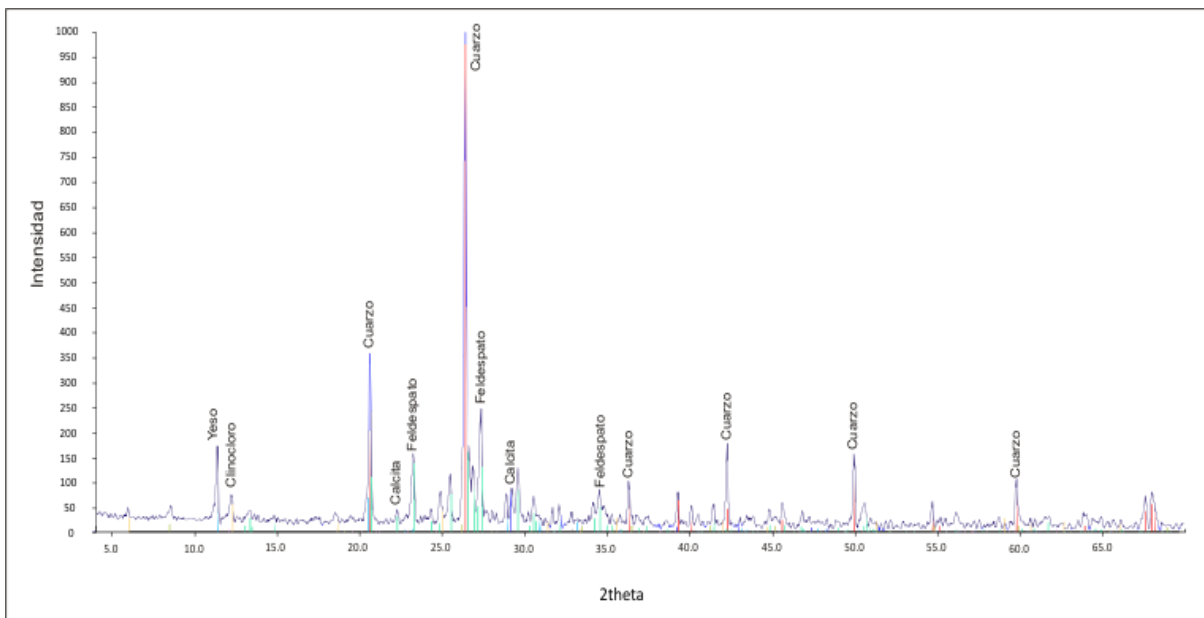
▪ ***Jales Real de Ángeles***

En muestras de estos jales, se identificó la presencia de mineralogía correspondiente al **Grupo A** (Muestra RA-1) y del **Grupo B** (RA-6, RA-9).

En el jal RA-1 predomina el yeso, que es el mineral más común que caracteriza a los jales oxidados. Además, se encontró caolinita, mineral que ha sido reportado por varios autores como mineral secundario en jales alterados (Mc Gregor *et al.*, 1998; Johnson *et al.*, 2000; Romero *et al.*, 2007).

Por otra parte, las muestras con mineralogía del Grupo B (Figura 5.2), con contenido de calcita y yeso en la misma muestra, son un indicativo de que no se agotó la calcita durante el proceso de oxidación-neutralización que ocurrió en estos jales o que no ha finalizado este proceso (Romero *et al.*, 2010).

Además, la presencia de caolinita en estas muestras da un indicativo de que el proceso de oxidación-neutralización ha sido intenso, ya que este es un mineral secundario que proviene de la alteración del feldespato potásico en ambientes ácidos.



**Figura 5.2.** Difractograma de la muestra RA-6 correspondiente a la mineralogía del Grupo B, con presencia de yeso y calcita.

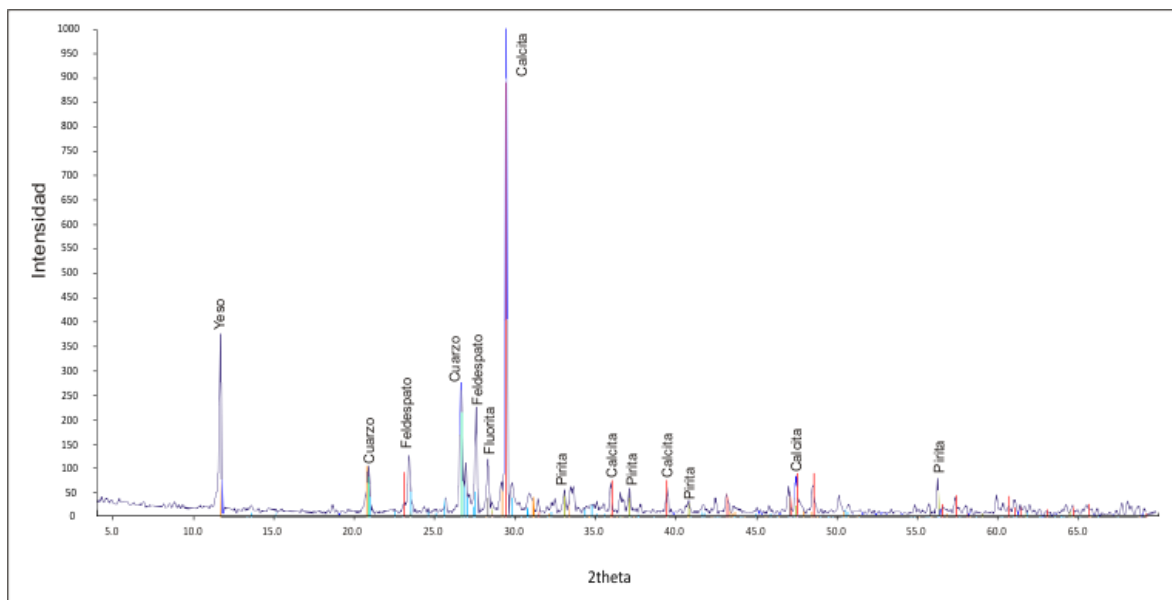
▪ ***Jales Zimapán***

Al igual que las muestras de Real de Ángeles, estos jales se caracterizan por tener una muestra con mineralogía correspondiente al **Grupo A** (ZM-M2) y dos que coinciden con el **Grupo B** (ZM-O y ZM-M6).

La muestra ZM-M2 presenta como fase mineral principal al yeso, además de jarosita, que son minerales secundarios que se forman cuando ocurren procesos sucesivos de oxidación y neutralización que favorecen su precipitación (Jambor, 1994).

Los jales con mineralogía del Grupo B, tienen un pH neutro debido a que contienen minerales amortiguadores de acidez en este caso calcita, la cual consume los H<sup>+</sup> liberados

durante el proceso de oxidación de los sulfuros. Además, inhiben la precipitación de minerales secundarios (Figura 5.3).



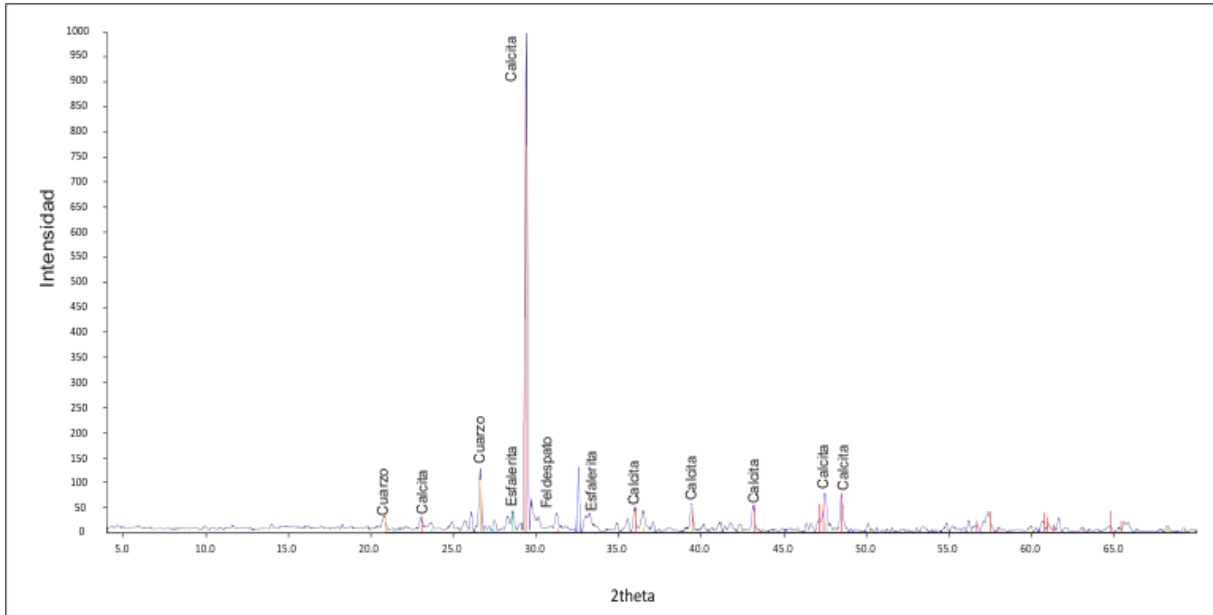
**Figura 5.3.** Difractograma de la muestra ZM-M6 correspondiente a la mineralogía del Grupo B, con presencia de yeso y calcita.

- ***Jales Charcas***

La mineralogía de estos jales se encuentra representada por el **Grupo C** (Figura 5.4). Las tres muestras de esta localidad presentan como fase mineral principal a la calcita y una ausencia de minerales secundarios.

El análisis mineralógico nos da una idea de que los procesos de oxidación que se están llevando a cabo en el jal, son relativamente bajos. Generalmente este tipo de mineralogía genera un pH neutro, debido al alto contenido de minerales amortiguadores de acidez como los carbonatos, calcita en este caso.

El hecho de que estos depósitos sean relativamente recientes explica su bajo grado de afectación y su color gris característico.



**Figura 5.4.** Diffractograma de la muestra CH-2 correspondiente a la mineralogía del Grupo C, como fase mineral predominante calcita.

## 5.2. GEOQUÍMICA

### 5.2.1. Comportamiento de ETR en jales

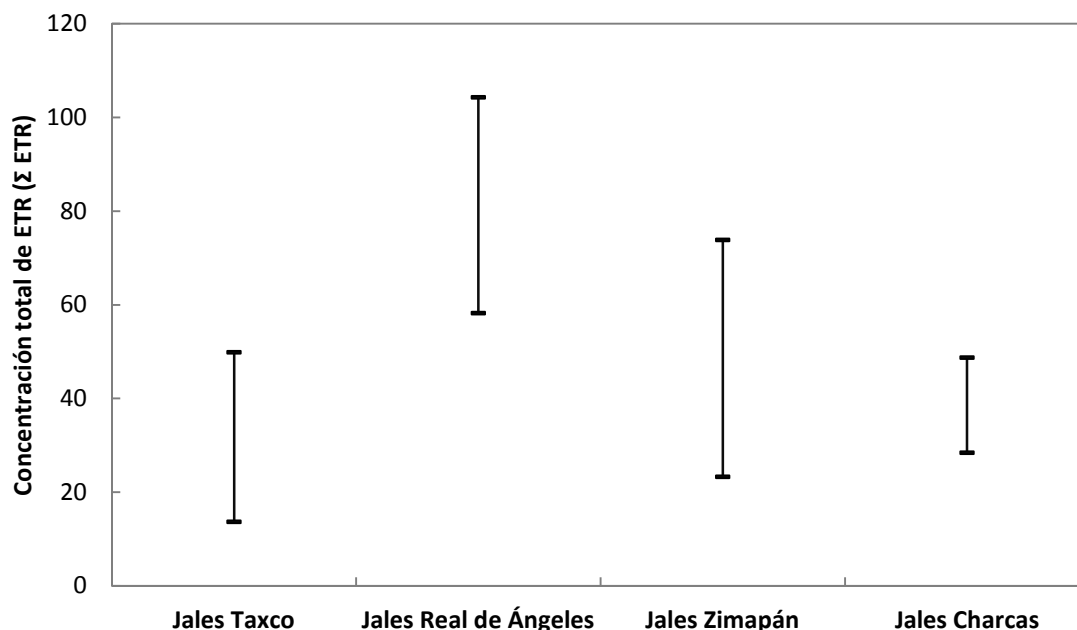
El análisis de los ETR en las muestras seleccionadas para este estudio permite generar los patrones de distribución total de los ETR en muestras de jales. Las concentraciones de ETR en los jales fueron normalizadas contra los valores de condrita (Evensen *et al.*, 1978), con el objetivo de eliminar las variaciones de abundancia entre elementos y así obtener y comparar sus patrones normalizados. Los índices de fraccionamiento de ETR-ligeras, ETR-pesadas, ETR-totales y la anomalía de Eu fueron calculadas con las expresiones  $(La/Sm_N)$ ,  $(Gd/Yb_N)$ ,  $(La/Yb_N)$  y  $(Eu/Eu^* = Eu_N/V[Sm_N \times Gd_N])$ . El subíndice “N” indica que los valores son normalizados contra condrita (Evensen *et al.*, 1978).

La concentración total de ETR ( $\Sigma$  ETR) en los jales varía entre 14 y 104 ppm. Los ETR-ligeras (La-Sm) muestran concentraciones más altas que los ETR-pesadas (Gd-Lu). Esto se puede observar al evaluar la concentración total de ETR-ligeras y ETR-pesadas, ( $\Sigma$  La-Sm=11.4-91.9 ppm) ( $\Sigma$  Gd-Lu=1.8-11.5 ppm) (Tabla 5.2).

En la gráfica 5.1 se muestra una comparación de las concentraciones totales por localidad. Las muestras analizadas de los jales de Charcas presentan concentraciones más homogéneas en comparación con el resto. Las muestras estudiadas de los jales de Real de Ángeles tienen los valores de concentraciones totales más altos y Taxco presenta las concentraciones más bajas.

Los índices de fraccionamiento  $La/Sm_N$ ,  $Gd/Yb_N$  y  $La/Yb_N$  (Tabla 5.3) muestran que en todos los jales analizados la concentración de ETR disminuye con el número atómico, lo que se manifiesta en que los índices son mayor que uno ( $La/Sm_N=1.4-4.0$ ,  $Gd/Yb_N=1.5-5.1$  y  $La/Yb_N=5.9-12.0$ ). Las diferencias de los índices de fraccionamiento entre las localidades estudiadas, pueden ser interpretadas como el resultado de la mineralogía entre muestras.





**Gráfica 5.1.** Comparación de la concentración total de ETR en jales mineros por localidad.

Las Gráficas 5.2, 5.3, 5.4 y 5.5 presentan los patrones normados (contra condrita) de ETR de todas las muestras de jales estudiados. Se puede observar que los patrones de distribución de los jales de este estudio, muestran una trayectoria paralela y una misma tendencia de todas las curvas de comportamiento normado. El comportamiento se encuentra definido por un enriquecimiento en ETR-ligeras y un empobrecimiento en ETR-pesadas. El intervalo de concentración de ETR entre las muestras varía en un máximo de un orden de magnitud.

Con excepción del Eu el comportamiento de los ETR es muy coherente entre ellas. El Eu presenta un comportamiento diferente en 2 muestras de Taxco se observa una anomalía positiva, mientras que en el resto de las muestras de jales (Real de Ángeles, Zimapán y Charcas) presentan una anomalía negativa. Interpretada como las diferencias entre los grados de alteración de las plagioclasas.

**Tabla 5.2. Concentración de Elementos de Tierras Raras en jales mineros en ppm (mg/kg)**

	<b>Muestra</b>	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Σ ETR	Σ La-Sm	Σ Gd-Lu
<b>JALES TAXCO</b>	Tx-CON 4	2.38	4.86	0.66	2.80	0.72	0.41	0.74	0.09	0.47	0.08	0.22	0.03	0.16	0.02	13.7	11.4	1.8
	Tx-CON 6	2.93	5.56	0.82	4.08	1.29	1.23	1.04	0.13	0.61	0.10	0.24	0.03	0.16	0.02	18.2	14.7	2.3
	Tx-ZG 3	8.76	0.7	2.41	9.83	2.16	0.63	2.03	0.27	1.44	0.26	0.69	0.09	0.54	0.07	49.9	43.8	5.4
<b>JALES REAL DE ANGELES</b>	RA-1	10.29	24.52	2.68	10.62	2.41	0.55	2.19	0.33	1.91	0.38	1.11	0.15	0.95	0.13	58.2	50.5	7.2
	RA-6	19.30	44.56	4.81	19.26	3.95	0.91	3.77	0.55	3.14	0.61	1.70	0.23	1.36	0.18	104.3	91.9	11.5
	RA-9	19.43	42.04	4.81	19.28	3.99	0.93	3.86	0.56	3.17	0.62	1.72	0.23	1.36	0.18	102.2	89.6	11.7
<b>JALES ZIMAPÁN</b>	ZM-M2	5.38	8.89	1.22	4.60	0.86	0.16	0.72	0.09	0.51	0.11	0.35	0.04	0.30	0.05	23.3	20.9	2.2
	ZM-O	15.43	28.49	3.56	14.31	2.89	0.68	2.76	0.39	2.21	0.44	1.26	0.17	1.10	0.16	73.9	64.7	8.5
	ZM-M6	12.21	21.36	2.70	10.75	2.16	0.49	2.08	0.28	1.58	0.31	0.91	0.13	0.80	0.12	55.9	49.2	6.2
<b>JALES CHARCAS</b>	CH1	7.18	12.86	1.71	6.71	1.37	0.28	1.42	0.20	1.19	0.24	0.72	0.10	0.64	0.09	34.7	29.8	4.6
	CH2	5.68	10.21	1.43	5.33	1.18	0.26	1.25	0.18	1.12	0.24	0.71	0.10	0.63	0.09	28.4	23.8	4.3
	CH5	11.00	19.27	2.33	8.31	1.71	0.47	1.74	0.25	1.45	0.30	0.88	0.12	0.77	0.11	48.7	42.6	5.6

Σ ETR= Concentración total de ETR

Σ La-Sm = Concentración total de ETR-ligeras

Σ Gd-Lu =Concentración total de ETR-pesadas

**Tabla 5.3.** Índices de fraccionamiento de los ETR para las cuatro localidades

	<b>Muestra</b>	$\Sigma$ ETR	Eu/Eu*	(La/Sm) <sub>N</sub>	(Gd/Yb) <sub>N</sub>	(La/Yb) <sub>N</sub>
<b>Jales Taxco</b>	Tx-CON 4	13.7	1.7	2.1	3.6	9.8
	Tx-CON 6	18.2	3.3	1.4	5.1	12.0
	Tx-ZG 3	49.9	0.9	2.6	2.9	10.6
<b>Jales Real de Ángeles</b>	RA-1	58.2	0.7	2.7	1.8	7.1
	RA-6	104.3	0.7	3.1	2.2	9.3
	RA-9	102.2	0.7	3.1	2.2	9.3
<b>Jales Zimapán</b>	ZM-M2	23.3	0.6	3.9	1.9	11.8
	ZM-O	73.9	0.7	3.4	2.0	9.2
	ZM-M6	55.9	0.7	3.6	2.0	10.0
<b>Jales Charcas</b>	CH1	34.7	0.6	3.3	1.7	7.4
	CH2	28.4	0.7	3.0	1.5	5.9
	CH5	48.7	0.8	4.0	1.8	9.4

La N denota valores normalizados con condrita, Evensen (1978).

Dentro de las muestras estudiadas, los jales de Taxco presentan las concentraciones totales de ETR más bajas pero con un rango amplio ( $\Sigma$ ETR=13.7-49.9 ppm). Las concentraciones de ETR-ligeras ( $\Sigma$ La-Sm=11.4–43.8 ppm) y ETR-pesadas ( $\Sigma$ Gd-Lu=1.8–5.39 ppm) (Tabla 5.2). Las anomalías de Eu varían entre 0.9–1.7, por su parte, los índices de fraccionamiento muestran valores de ETR-ligeras (La/Sm<sub>N</sub>=1.4–2.6) y de ETR-pesadas (Gd/Yb<sub>N</sub>=3.7–5.1), mientras que el fraccionamiento de ETR total exhibe un enriquecimiento evidente de ETR-ligeras (La/Yb<sub>N</sub>=9.8-12.1) (Taylor y McLennan, 1985) (Tabla 5.3). Lo que también es evidente al observar la Gráfica 5.2.

Los jales de Real de Ángeles presentan las concentraciones de ETR más altas de este estudio ( $\Sigma$ ETR=58.2–104.3 ppm), la sumatoria de ETR-ligeras ( $\Sigma$ La-Sm=51–92 ppm) es muy alta en comparación con la aportación de ETR-pesadas ( $\Sigma$ Gd/Lu=7.2–11.7 ppm). Sin embargo, es importante resaltar que los jales de esta localidad exhiben una mayor abundancia de ETR-pesadas en comparación con otros jales (Tabla 5.2). La anomalía de Eu

en general es negativa y uniforme para las distintas muestras ( $Eu/Eu^*=0.7$ ). Los índices de fraccionamiento de ETR-ligeras varían entre 2.7–3.1 y de ETR-pesadas varía entre 1.8–2.2, mientras que el fraccionamiento total muestra una abundancia relativa de ETR ligeros en comparación con pesadas ( $La/Yb_N=7.1-9.3$ ) (Tabla 5.3).

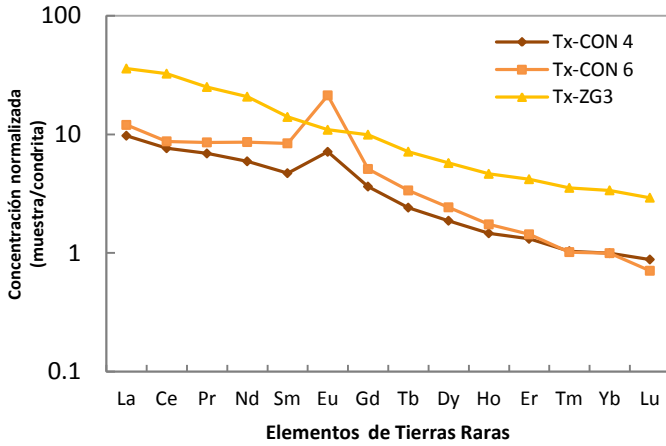
Por otra parte, los jales de Real de Ángeles exhiben patrones normados de distribución de ETR similares. La muestra RA-1 presenta concentraciones más bajas de ETR que las otras dos, esta baja en concentraciones es interpretada como dependiente de una mineralogía típica de jales alterados (Gráfica 5.3).

Las muestras de los jales de Zimapán presentan valores medios en las concentraciones totales de ETR al comparar con los demás sitios de muestreo ( $\sum ETR=23.3-55.9$  ppm), la abundancia de ETR-ligeras ( $\sum La-Sm=20.9-64.7$  ppm) en comparación con los ETR-pesadas ( $\sum Gd/Lu=2.2-8.5$  ppm) es muy notoria (Tabla 5.2). La anomalía de Eu es similar ( $Eu/Eu^*=0.6-0.7$ ) al igual que el fraccionamiento de ETR-ligeras ( $La/Sm_N=3.4-3.9$ ), ETR-pesadas ( $Gd/Yb_N=1.9-2.2$ ) y el fraccionamiento total ( $La/Yb_N=9.2-11.8$ ) (Tabla 5.3).

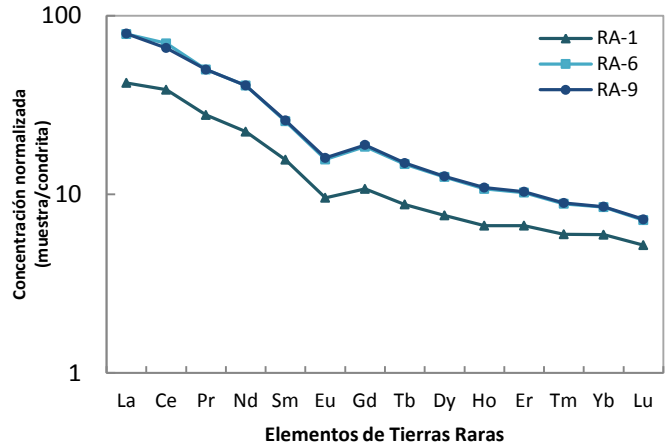
El comportamiento de los patrones normados de los jales de Zimapán es semejante a las muestras de jales de Real de Ángeles. Las muestras analizadas presentan patrones normados de distribución paralelos, sin embargo, la muestra ZM-M2 presenta concentraciones más bajas tanto de ETR-ligeras como ETR-pesadas, relacionado a que dicha muestra corresponde a jales alterados (Gráfica 5.4).

Los jales de Charcas presentan una baja concentración de ETR, sin embargo, no existe una gran dispersión entre valores por lo que el rango es pequeño en comparación con el resto de los jales ( $\sum ETR=28.4-48.7$  ppm), la sumatoria de ETR-ligeras ( $\sum La-Sm=23.8-42.6$  ppm) es mayor al de pesadas ( $\sum Gd/Lu=4.3-5.6$  ppm) (Tabla 5.2). Las anomalías de Eu presentan un rango relativamente homogéneo y son negativas ( $Eu/Eu^*=0.6-0.8$ ). El fraccionamiento de ETR-ligeras ( $La/Sm_N=3.0-4.0$ ) es mayor que el de ETR-pesadas ( $Gd/Yb_N=1.5-1.8$ ), sin gran dispersión de valores, cabe mencionar que las muestras de esta localidad si bien presentan un claro enriquecimiento total de ETR-ligeras ( $La/Yb_N=5.9-9.4$ ), este es el menor enriquecimiento dentro de los jales estudiados (Tabla 5.3).

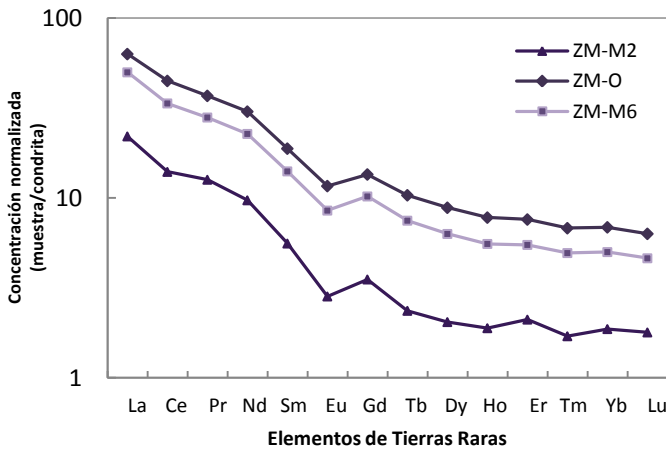
En cuanto al comportamiento de distribución de los patrones normados de ETR, se distingue una trayectoria paralela, y una anomalía negativa (Gráfica 5.5). Es importante resaltar que la concentración total de las tres muestras estudiadas son más homogéneas entre sí que las encontradas para el resto de las localidades.



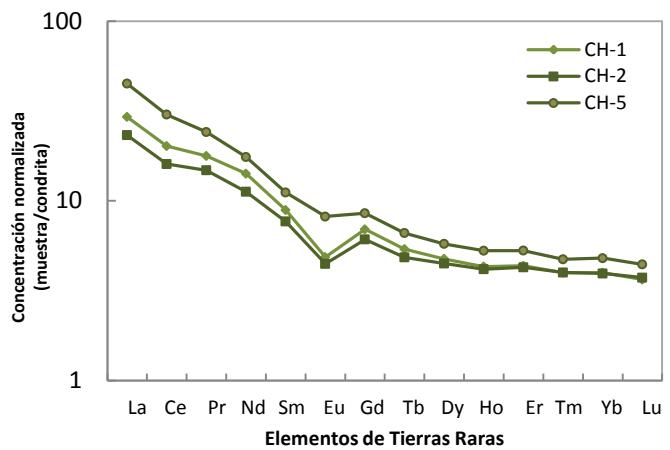
Gráfica 5.2. Patrón normado de los ETR en jales de Taxco



Gráfica 5.3. Patrón normado de los ETR en jales de Real de Ángeles



Gráfica 5.4. Patrón normado de los ETR en jales de Zimapán



Gráfica 5.5. Patrón normado de los ETR en jales de Charcas

### 5.2.2. Comparación del comportamiento de los ETR en lixiviados obtenidos de jales mineros

Se presenta una comparación de ETR en los lixiviados obtenidos en el Experimento I, (considerando los 3 diferentes procedimientos de lixiviación 1 (Jal + H<sub>2</sub>O), 2 (Jal + H<sub>2</sub>O + HNO<sub>3</sub> a pH=2.5) y 3 (Jal + H<sub>2</sub>O + HNO<sub>3</sub> + Cl<sup>-</sup> a pH=2.5)), con los datos obtenidos de ETR en la muestra de jal (total), con el objetivo de determinar si los ETR guardan el mismo patrón de distribución y así poder establecer si es posible reconocer la fuente de contaminación.

#### ▪ *Jales Taxco*

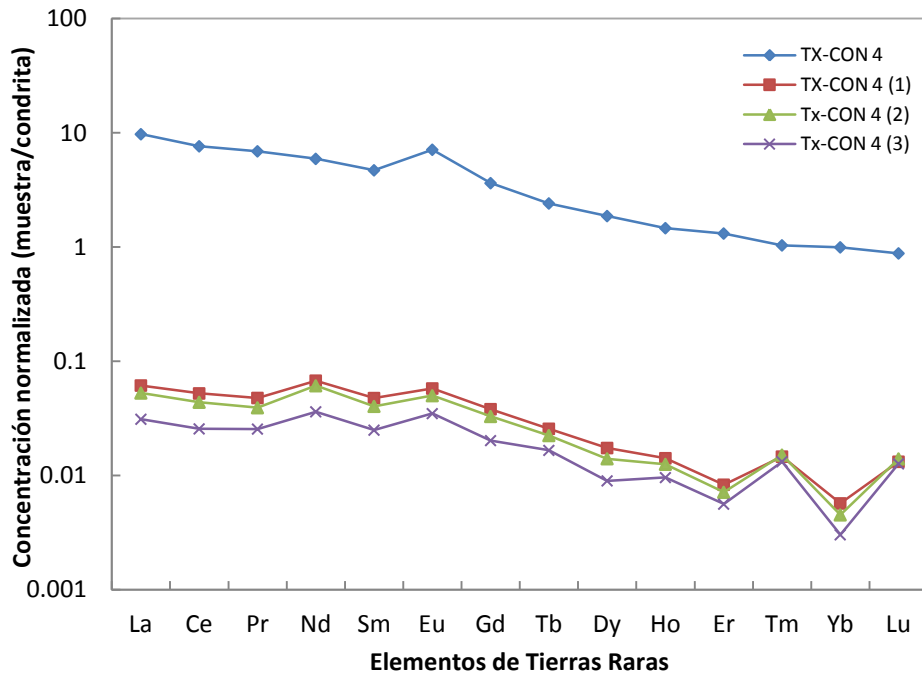
La Tabla 5.4 presenta los valores obtenidos de la concentración de ETR en los lixiviados de las muestras de Taxco, así como, la concentración de ETR de las muestras de jales de la misma. Las concentraciones totales de ETR en jales varían entre 13.7-49.9 ppm, mientras que en los lixiviados, se encuentran entre 25-308.2 ppb. Se puede observar que, en los tres casos, las concentraciones encontradas en los lixiviados son tres órdenes de magnitud más bajas que la muestras de su jal respectivo. Además, se tiene que en todos los casos la concentración de ETR en los lixiviados generados es relativamente homogénea en cada muestra.

Las Gráficas 5.6, 5.7 y 5.8 muestran la comparación del comportamiento de los patrones de distribución de ETR de los lixiviados generados bajo los diferentes procedimientos, con los patrones de distribución de sus respectivas muestras de jal. En este sentido se observa que los lixiviados guardan el mismo patrón de comportamiento que su respectivo jal.

La comparación de los patrones de distribución de la muestra total **Tx-CON 4**, y sus correspondientes lixiviados pueden considerarse como paralelos (Gráfica 5.6). Las concentraciones de Tm y Lu en los lixiviados en esta muestra son muy bajas y los puntos anómalos en sus patrones de distribución están debajo del límite de detección instrumental.

El lixiviado generado en el *procedimiento 1* presenta concentraciones más altas que los lixiviados generados según los *procedimientos 2 y 3* ( $\Sigma\text{ETR}=112.5$ ), además existe un enriquecimiento de ETR-ligeras ( $\Sigma\text{ETR-L}=92.3$  ppb) respecto a ETR-pesadas ( $\Sigma\text{ETR-P}=16.9$  ppb). El lixiviado producido a partir de condiciones ácidas exhibe concentraciones de ETR-ligeras ( $\Sigma\text{ETR-L}=79.6$  ppb) y ETR-pesadas ( $\Sigma\text{ETR-P}=14.4$  ppb), arrojando una concentración total de ETR de 96.9 ppb. Por su parte, la sumatoria de ETR-ligeras ( $\Sigma\text{ETR-L}= 47.3$ ) y ETR-pesadas ( $\Sigma\text{ETR-P}=9.6$ ) en el lixiviado con cloruros representa la menor cantidad de ETR para estos lixiviados ( $\Sigma\text{ETR}=59.0$ ) (Tabla 5.5).

La anomalía de Eu para los lixiviados de esta muestra son positivas ( $\text{Eu}/\text{Eu}^*=1.4-1.6$ ) y más bajas que la del jal ( $\text{Eu}/\text{Eu}^*=1.7$ ). Por su parte, el fraccionamiento de ETR-ligeras para lixiviados ( $\text{La}/\text{Sm}_N=1.2-1.3$ ) es menor que para jales ( $\text{La}/\text{Sm}_N=2.1$ ), característica contraria en el fraccionamiento de ETR-pesadas ( $\text{Gd}/\text{Yb}_N=6.7-7.3$ ) y total ( $\text{La}/\text{Yb}_N=10.3-11.7$ ) en lixiviados en comparación con el jal ( $\text{Gd}/\text{Yb}_N=3.6$ ;  $\text{La}/\text{Yb}_N=9.8$ ) (Tabla 5.5).



**Gráfica 5.6.** Muestra Tx-CON 4; Comparación del patrón de distribución de ETR del jal vs patrón de distribución de los lixiviados.

**Tabla 5.4. Concentración de Elementos de Tierras Raras en jales y lixiviados de Taxco**

<i>Muestra</i>	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	ΣETR	
<i>Jal (ppm)</i>																
<b>Muestra Tx-CO4</b>	TX-CON 4	2.38	4.86	0.66	2.80	0.72	0.41	.74	0.09	0.47	0.08	0.22	0.03	0.16	0.02	13.66
	<i>Lixiviado (ppb)</i>															
	TX-CON 4 (1)	15.00	33.30	4.60	32.02	7.33	3.35	7.77	0.96	4.36	0.80	1.38	0.37	0.91	0.33	112.48
	TX-CON 4 (2)	12.88	27.86	3.77	28.91	6.20	2.90	6.71	0.84	3.51	0.71	1.18	0.39	0.72	0.35	96.94
TX-CON 4 (3)	7.60	16.30	2.46	17.12	3.84	2.02	4.13	0.62	2.25	0.54	0.93	0.34	0.48	0.32	58.95	
<i>Jal (ppm)</i>																
<b>Muestra Tx-CON 6</b>	Tx-CON 6	2.93	5.56	0.82	4.08	1.29	1.23	1.04	0.13	0.61	0.10	0.24	0.03	0.16	0.02	18.23
	<i>Lixiviado (ppb)</i>															
	Tx-CON 6 (1)	3.48	5.30	1.13	6.21	1.59	1.43	2.02	0.04	1.43	0.44	0.81	0.30	0.50	0.29	24.96
	Tx-CON 6 (2)	3.85	5.74	1.26	7.80	2.08	1.89	2.78	0.53	1.92	0.52	0.95	0.35	0.66	0.33	30.65
TX-CON 6 (3)	7.71	16.03	2.82	24.17	6.47	4.49	7.07	0.94	4.52	0.86	1.53	0.46	1.46	0.42	78.96	
<i>Jal (ppm)</i>																
<b>Muestra Tx-ZG3</b>	Tx-ZG3	8.76	20.67	2.41	9.83	2.16	0.63	2.03	0.27	1.44	0.26	0.69	0.09	0.54	0.07	49.86
	<i>Lixiviado (ppb)</i>															
	Tx-ZG3 (1)	25.37	45.03	4.79	29.47	4.42	1.41	6.12	0.75	3.12	0.68	1.18	0.35	0.65	0.32	123.65
	Tx-ZG3 (2)	24.76	43.83	4.62	31.45	4.71	1.42	6.67	0.82	3.37	0.73	1.22	0.39	0.68	0.36	125.03
TX-ZG3 (3)	39.42	105.55	11.86	88.50	16.61	3.81	19.34	2.10	11.87	1.82	3.13	0.67	2.91	0.57	308.15	



**Tabla 5.5. Concentraciones totales de ETR e Índices de fraccionamiento de ETR para la localidad de Taxco.**

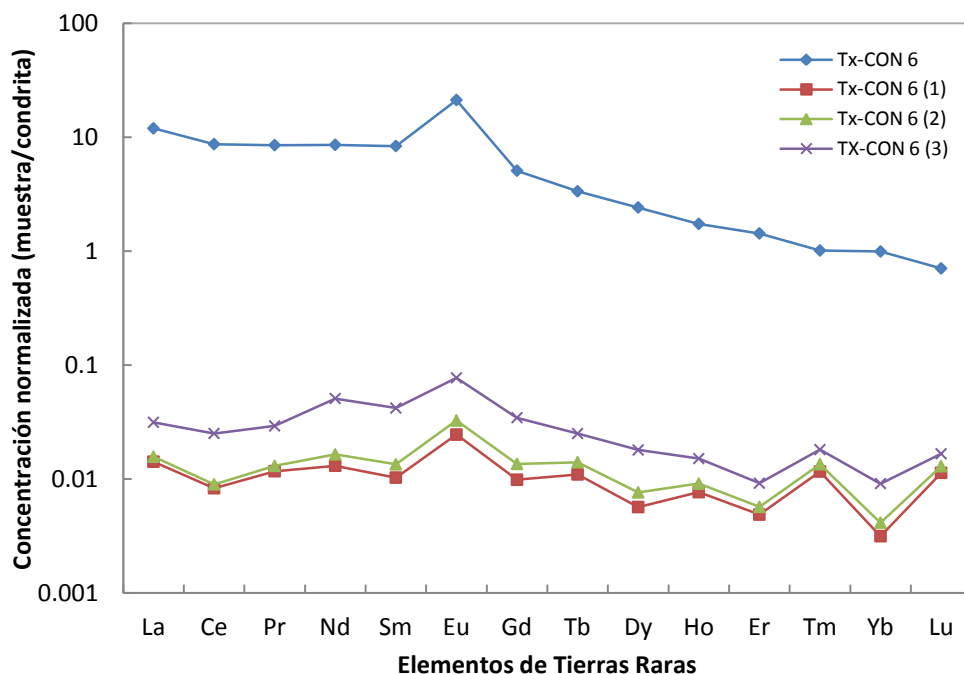
	<i>Muestra</i>	$\Sigma$ ETR	$\Sigma$ ETR-L	$\Sigma$ ETR-P	Eu/ Eu*	(La/Sm) <sub>N</sub>	(Gd/Yb) <sub>N</sub>	(La/Yb) <sub>N</sub>	$\Sigma$ ETR <sub>J</sub> / $\Sigma$ ETR <sub>L</sub>	$\Sigma$ ETR-L <sub>J</sub> / $\Sigma$ ETR-L <sub>L</sub>	$\Sigma$ ETR-P <sub>J</sub> / $\Sigma$ ETR-P <sub>L</sub>	(La/Sm <sub>N</sub> ) <sub>J</sub> / (La/Sm <sub>N</sub> ) <sub>L</sub>	(Gd/Yb <sub>N</sub> ) <sub>J</sub> / (Gd/Yb <sub>N</sub> ) <sub>L</sub>	(La/Yb <sub>N</sub> ) <sub>J</sub> / (La/Yb <sub>N</sub> ) <sub>L</sub>	
	<i>Jal (ppm)</i>														
<b>Muestra</b> <b>Tx-CON 4</b>	Tx-CON	13.7	11.4	1.8	1.7	2.1	3.6	9.8							
	<i>Lixiviado (ppb)</i>														
	Tx-CON 4 (1)	112.5	92.3	16.9	1.4	1.3	6.7	10.8	121.4	123.8	107.2	1.6	0.5	0.9	
	Tx-CON 4 (2)	96.9	79.6	14.4	1.4	1.3	7.3	11.7	140.9	143.4	125.6	1.6	0.5	0.8	
	Tx-CON 4 (3)	59.0	47.3	9.6	1.6	1.2	6.7	10.3	231.7	241.3	188.3	1.7	0.5	1.0	
	<i>Jal (ppm)</i>														
<b>Muestra</b> <b>Tx-CON 6</b>	Tx-CON 6	18.2	14.7	2.3	3.3	1.4	5.1	12.0							
	<i>Lixiviado (ppb)</i>														
	Tx-CON 6 (1)	25.0	17.7	5.8	2.4	1.4	3.1	4.5	730.4	828.9	399.7	1.0	1.6	2.7	
	Tx-CON 6 (2)	30.7	20.7	8.0	2.4	1.2	3.3	3.8	594.8	708.2	289.8	1.2	1.6	3.2	
	Tx-CON 6 (3)	79.0	57.2	17.3	2.0	0.7	3.8	3.5	230.9	256.6	135.0	1.9	1.4	3.5	
	<i>Jal (ppm)</i>														
<b>Muestra</b> <b>Tx-ZG3</b>	Tx-ZG3	49.9	43.8	5.4	0.9	2.6	2.9	10.6							
	<i>Lixiviado (ppb)</i>														
	Tx-ZG3 (1)	123.7	109.1	13.2	0.8	3.6	7.3	25.4	403.2	401.8	409.3	0.7	0.4	0.4	
	Tx-ZG3 (2)	125.0	109.4	14.2	0.8	3.3	7.6	23.7	398.8	400.7	378.5	0.8	0.4	0.4	
	Tx-ZG3 (3)	308.2	261.9	42.4	0.7	1.5	5.2	8.9	161.8	167.3	127.1	1.7	0.6	1.2	

La N denota valores normalizados con condrita, Evensen (1978). La J denota valores de los jales. La L denota valores de los lixiviados.

La Gráfica 5.7 presenta la comparación del comportamiento de los patrones de distribución de ETR de la muestra **Tx-CON 6** con sus respectivos lixiviados. Se observa que los patrones de los lixiviados son paralelos a los patrones del jal.

El lixiviado de la muestra Tx-CON 6 generado a partir del *procedimiento 1* presenta bajas concentraciones de ETR-ligeras ( $\Sigma\text{ETR-L}=17.7$  ppb) y ETR-pesadas ( $\Sigma\text{ETR-P}=5.8$  ppb) que en conjunto exhiben las menores concentraciones de ETR de los lixiviados ( $\Sigma\text{ETR}=25.0$  ppb). Así mismo, el lixiviado producido en condiciones de acidez muestra concentraciones medias de ETR-ligeras ( $\Sigma\text{ETR-L}=20.7$  ppb), y ETR-pesadas ( $\Sigma\text{ETR-P}=8.0$  ppb) con una concentración de ETR total de 30.7 ppb. Por su parte, el lixiviado con contenido de cloruros presenta la mayor concentración de ETR de la muestra, con una sumatoria de ETR-ligeras ( $\Sigma\text{ETR-L}=57.2$  ppb) y ETR-pesadas ( $\Sigma\text{ETR-P}=17.3$  ppb) que dan una concentración total de ETR de 79.0 ppb (Tabla 5.5).

La anomalía de Eu para los lixiviados es positiva ( $\text{Eu}/\text{Eu}^*=2.0-2.4$ ) y menor a la del jal ( $\text{Eu}/\text{Eu}^*=3.3$ ). El fraccionamiento de ETR-ligeras ( $\text{La}/\text{Sm}_N=0.7-1.4$ ) es ligeramente inferior al del jal ( $\text{La}/\text{Sm}_N=1.4$ ) mientras que el fraccionamiento de ETR-pesadas ( $\text{Gd}/\text{Yb}_N=3.1-3.8$ ) y total ( $\text{La}/\text{Yb}_N=3.5-4.5$ ) es muy inferior al del jal en cuestión ( $\text{Gd}/\text{Yb}_N=5.1$ ;  $\text{La}/\text{Yb}_N=12$ ).

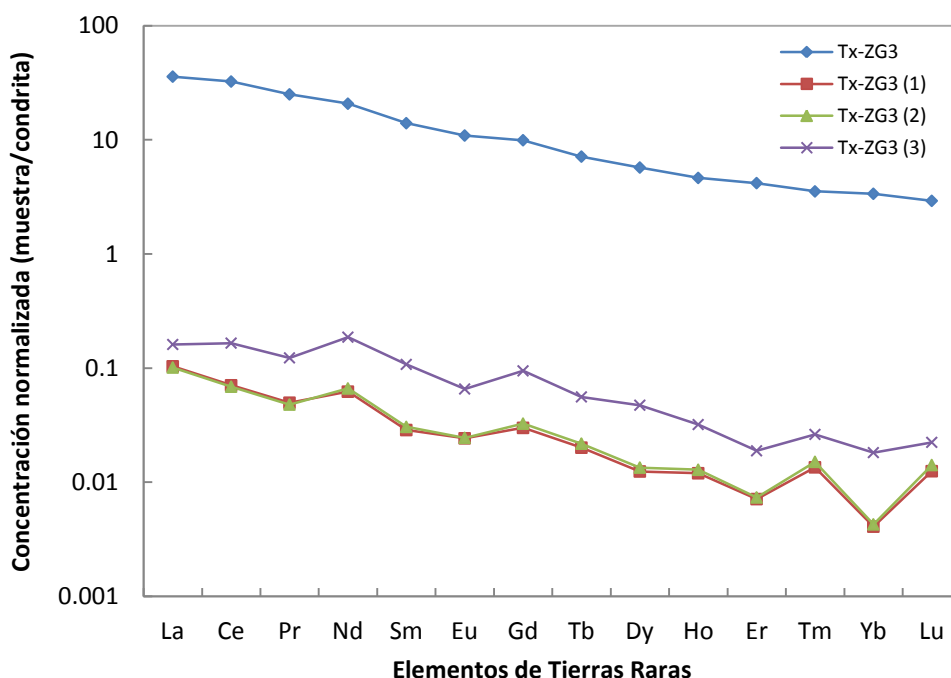


**Gráfica 5.7.** Muestra Tx-CON 6; Comparación del patrón de distribución de ETR del jal vs patrón de distribución de los lixiviados.

La comparación del comportamiento de los patrones de distribución de la muestra **Tx-ZG3** con sus lixiviados es presentada en la Gráfica 5.8. Se puede observar que la tendencia de distribución en ambos casos es similar y que las condiciones de lixiviación no cambian esencialmente la concentración de ETR en los lixiviados.

Los lixiviados generados de la muestra Tx-ZG3 presentan la mayor concentración de ETR de esta localidad. El lixiviado generado en el *procedimiento 1* tiene las menores concentraciones de ETR-ligeras ( $\Sigma\text{ETR-L}=109.1$  ppb) y ETR-pesadas ( $\Sigma\text{ETR-P}=13.2$  ppb) y resultan en un total de ETR de 123.7 ppb. Las concentraciones de ETR-ligeras ( $\Sigma\text{ETR-L}=109.4$  ppb) y ETR-pesadas ( $\Sigma\text{ETR-P}=14.2$  ppb) para el lixiviado con condiciones ácidas dan como resultado concentraciones medias de ETR ( $\Sigma\text{ETR}=125.0$  ppb). Por su parte, el lixiviado con concentración de cloruros exhibe las mayores concentraciones de ETR, la cantidad de ETR-ligeras ( $\Sigma\text{ETR-L}=261.9$  ppb) y ETR-pesadas ( $\Sigma\text{ETR-P}=42.4$  ppb) en conjunto resultan en un total de 308.2 ppb (Tabla 5.5).

Las anomalías de Eu para estos lixiviados es negativa ( $Eu/Eu^*=0.7-0.8$ ) y ligeramente menor a la del jal ( $Eu/Eu^*=0.9$ ). El índice de fraccionamiento de ETR-ligeras ( $La/Sm_N=1.5$ ) y ETR totales ( $La/Yb_N=8.9$ ) para el lixiviado con cloruros es menor al del jal mientras que el de ETR-pesadas ( $Gd/Yb_N=5.2$ ) es mayor, sin embargo, tanto para el lixiviado con pH ácido ( $La/Sm_N=3.3$ ;  $Gd/Yb_N=7.6$ ;  $La/Yb_N=23.7$ ) así como el de agua ( $La/Sm_N=3.6$ ;  $Gd/Yb_N=7.3$ ;  $La/Yb_N=25.4$ ) el fraccionamiento es superior al del jal ( $La/Sm_N=2.6$ ;  $Gd/Yb_N=2.9$ ;  $La/Yb_N=10.6$ ).



**Gráfica 5.8.** Muestra Tx-ZG3; Comparación del patrón de distribución de ETR del jal vs patrón de distribución de los lixiviados.

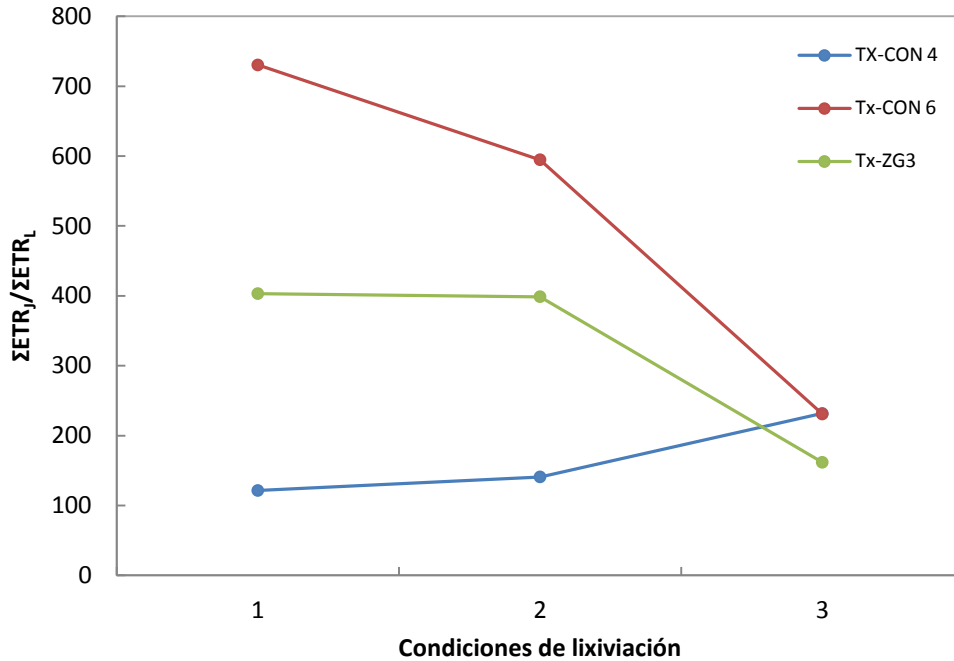
Con el objetivo de determinar diferencias dentro de los patrones de jales y sus lixiviados se realizaron distintas comparaciones entre índices geoquímicos (Tabla 5.5). La comparación entre los lixiviados generados por las distintas muestras exhiben concentraciones variables de ETR totales, ETR-ligeras, ETR-pesadas al igual que de anomalía de Eu, y los distintos índices de fraccionamiento ( $(La/Sm_N)_J/(La/Sm_N)_L$ ;  $(Gd/Yb_N)_J/(Gd/Yb_N)_L$ ;  $(La/Yb_N)_J/(La/Yb_N)_L$ ). De manera general, los lixiviados de la muestra Tx-CON

6 presentan las menores concentraciones de ETR, los lixiviados de la muestra Tx-ZG3 las mayores y Tx-CON 4 presenta concentraciones intermedias. La anomalía de Eu de los lixiviados y jales es similar, aunque de forma general disminuye en lixiviados. Así mismo, los productos generados a partir de las muestras Tx-CON 4 y Tx-ZG3 presentan un mayor fraccionamiento de  $Gd/Yb_N$  y  $La/Yb_N$  en comparación con el jal del cual derivan.

La evaluación de las concentraciones de ETR obtenidas de los lixiviados comparados con la concentración de ETR en el jal original indica la influencia de los cambios de condiciones de lixiviación. La Tabla 5.5 muestra los índices de fraccionación ( $\Sigma ETR_J / \Sigma ETR_L$ ) a las diferentes condiciones de lixiviación (1 (Jal + H<sub>2</sub>O), 2 (Jal + H<sub>2</sub>O + HNO<sub>3</sub> a pH=2.5) y 3 (Jal + H<sub>2</sub>O + HNO<sub>3</sub> + Cl<sup>-</sup> a pH=2.5). Estos datos son evaluados en la Gráfica 5.9, el cambio de pendiente de las líneas que unen las concentraciones obtenidas indica el enriquecimiento y/o empobrecimiento de ETR en los lixiviados en cada caso.

En la muestra Tx-CON 4 se presenta un empobrecimiento de ETR al aumentar las condiciones de acidez, de la misma manera, se observa un cambio significativo en la disminución de la concentración de ETR en el lixiviado generado al adicionar Cl<sup>-</sup> al medio de lixiviación. Por otra parte, las muestras Tx-CON 6 y Tx-ZG3 presentan un comportamiento de lixiviación diferente. A pesar de que las concentraciones en sus correspondientes lixiviados no cambian drásticamente al ajustar el pH y adicionar Cl<sup>-</sup> la liberación de ETR en los lixiviados aumenta.

Sin embargo, el cambio de las condiciones de lixiviación no influye directamente en las concentraciones de ETR sino más bien este efecto probablemente está relacionado con las condiciones de complejación de ETR y Cl<sup>-</sup> bajo las condiciones dadas por la mineralogía de cada muestra.



**Gráfica 5.9.** Concentración total de los ETR en lixiviados, bajo las diferentes condiciones de lixiviación.

En relación a los índices que se presentan en la Tabla 5.5 se pueden observar similitudes y diferencias entre muestras y lixiviados. De esta forma, se aprecia que los ETR-ligeras en general se lixivian de manera uniforme y no existe un fraccionamiento considerable diferente al del jal ( $(La/Sm_N)_J / (La/Sm_N)_L = 0.7-1.7$ ). Por otra parte, los ETR-pesadas exhiben un mayor fraccionamiento en las muestras Tx-CON 4 y Tx-ZG3 ( $(Gd/Yb_N)_J / (Gd/Yb_N)_L = 0.4-0.6$ ), mientras que para Tx-CON 6 el fraccionamiento es menor ( $(Gd/Yb_N)_J / (Gd/Yb_N)_L = 1.6$ ).

El índice de fraccionamiento total ( $La/Yb_N$ ) indica que en las muestras Tx-CON 4 y Tx-ZG3 la proporción de enriquecimiento de ETR-ligeras es mayor en el lixiviado que en el jal, lo que apunta a un empobrecimiento de ETR-pesadas. En la muestra Tx-CON 6 la proporción  $(La/Yb_N)_J / (La/Yb_N)_L$  sugiere un menor fraccionamiento de ETR-ligeras respecto a ETR-pesadas en los lixiviados comparadas con el jal.

▪ ***Jales Real de Ángeles***

En la Tabla 5.6 se muestran las concentraciones de ETR en los lixiviados de las muestras analizadas de Real de Ángeles, así como, la concentración total de ETR de los respectivos jales mineros. La concentración total de ETR para las muestras de jales mineros varía entre 58.2-104.3 ppm.

La concentración de ETR en los lixiviados de estas muestras presenta dos tipos de comportamiento (dependientes de la mineralogía). La muestra RA-1 con mineralogía correspondiente a jales alterados presenta concentraciones de ETR por encima de los límites de detección instrumental del procedimiento analítico empleado para su evaluación (ICP-MS). La concentración total de ETR en esta muestra varía entre 3.4-164.7 ppb. Por otro lado, los lixiviados de las muestras RA-6 y RA-9 con mineralogía correspondiente a jales parcialmente alterados (yeso y calcita) no presentan contenidos de toda la serie de ETR por encima de los límites de detección, lo que limita su presentación en forma de patrones de distribución.

Para el caso de la muestra **RA-1**, la comparación de los patrones de distribución de la muestra de jal y sus correspondientes lixiviados, permite definir un comportamiento similar para las condiciones 1 y 2 (Gráfica 5.10). Donde se presenta un enriquecimiento de ETR-ligeras con relación a los ETR-pesadas. Las concentraciones de algunos ETR en el lixiviado generado bajo el *procedimiento 3*, se encuentran por debajo del límite de detección instrumental lo que impide la presentación de su patrón de distribución.

El lixiviado generado en el *procedimiento 1* presenta concentraciones de ETR-ligeras ( $\Sigma\text{ETR-L}=142.7$  ppb) y ETR-pesadas ( $\Sigma\text{ETR-P}=20.50$  ppb), resultando en un total de ETR de 164.7 ppb. Las concentraciones de ETR-ligeras ( $\Sigma\text{ETR-L}=134.34$  ppb) y ETR-pesadas ( $\Sigma\text{ETR-P}=19.90$  ppb) para el lixiviado con condiciones ácidas dan como resultado concentraciones de ETR ( $\Sigma\text{ETR}=155.7$  ppb)(Tabla 5.7).

Tabla 5.6. Concentración de Elementos de Tierras Raras e Índices de fraccionamiento de ETR Jales Real de Ángeles

Muestra	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	ΣETR	Eu/Eu*	(La/Yb) <sub>N</sub>	
<i>Jal (ppm)</i>																		
<b>Muestra RA-1</b>	RA-1	10.29	24.52	2.68	10.62	2.41	.55	2.19	0.33	1.91	0.38	1.11	0.15	0.95	0.13	8.22	0.74	7.09
	<i>Lixiviado (ppb)</i>																	
	RA-1 (1)	20.08	57.28	7.54	49.24	8.54	1.50	8.05	1.05	5.56	1.05	1.99	0.50	1.88	0.43	164.69	0.56	6.99
	RA-1 (2)	17.96	52.78	6.82	48.47	8.31	1.45	7.95	1.01	5.28	1.00	1.89	0.50	1.83	0.44	155.69	0.54	6.41
RA-1 (3)	0.44	0.41	0.44	<L.D	<L.D	0.45	<L.D	0.26	0.04	0.26	0.46	0.27	<L.D	0.28	3.37	N.C	N.C	
<i>Jal (ppm)</i>																		
<b>Muestra RA-6</b>	RA-6	19.30	44.56	4.81	19.26	3.95	0.91	3.77	0.55	3.14	0.61	1.70	0.23	1.36	0.18	104.32	0.72	9.31
	<i>Lixiviado (ppb)</i>																	
	RA-6 (1)	0.56	0.62	0.45	<L.D	<L.D	0.43	<L.D	0.24	<L.D	0.24	0.43	0.25	<L.D	0.25	3.75	N.C	N.C
	RA-6 (2)	0.49	0.47	0.44	<L.D	<L.D	0.45	<L.D	0.26	<L.D	0.25	0.45	0.27	<L.D	0.28	3.47	N.C	N.C
RA-6 (3)	0.49	0.48	0.45	<L.D	<L.D	0.46	<L.D	0.26	<L.D	0.26	0.46	0.27	<L.D	0.28	3.54	N.C	N.C	
<i>Jal (ppm)</i>																		
<b>Muestra RA-9</b>	RA-9	19.43	42.04	4.81	19.28	3.99	0.93	3.86	0.56	3.17	0.62	1.72	0.23	1.36	0.18	102.18	0.72	9.31
	<i>Lixiviado (ppb)</i>																	
	RA-9 (1)	0.41	0.39	0.41	<L.D	<L.D	0.42	<L.D	0.24	<L.D	0.23	0.43	0.25	<L.D	0.25	3.11	N.C	N.C
	RA-9 (2)	0.44	0.42	0.43	<L.D	<L.D	0.44	<L.D	0.25	<L.D	0.25	0.45	0.26	<L.D	0.27	3.31	N.C	N.C
RA-9 (3)	0.47	0.46	0.46	<L.D	<L.D	0.47	<L.D	0.27	<L.D	0.27	0.48	0.29	<L.D	0.29	3.57	N.C	N.C	

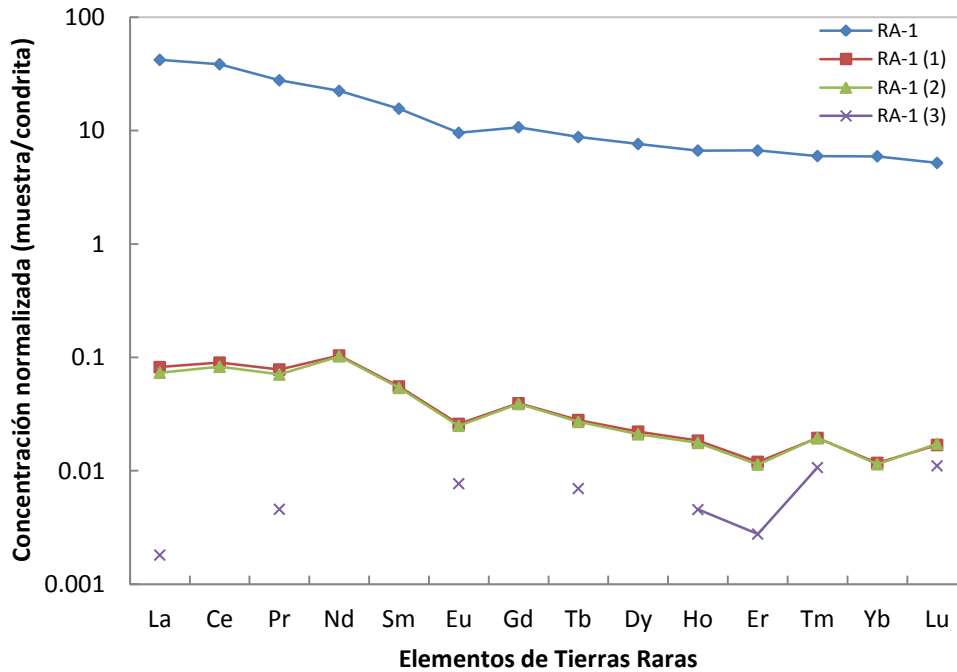
La N denota valores normalizados con condrita, Evensen (1978)

<L.D Por debajo del Límite de Detección.

N.C No Calculado



Las anomalías de Eu para estos lixiviados es negativa ( $Eu/Eu^*=0.5$ ) y ligeramente menor a la del jal ( $Eu/Eu^*=0.7$ ). Los índices de fraccionamiento son muy similares para las dos condiciones de lixiviación, de ETR-ligeras ( $La/Sm_N=1.5$  y  $1.4$ ), siendo menor que el de ETR-pesadas ( $Gd/Yb_N=3.4$ ), finalmente el de ETR totales es muy similar el valor entre los lixiviados y su jal ( $La/Yb_N=7$ ) (Tabla 5.6).



**Gráfica 5.10.** Muestra RA-1; Comparación del patrón de distribución de ETR del jal vs patrón de distribución de los lixiviados.

La evaluación de las concentraciones de ETR obtenidas de los lixiviados comparados con la concentración de ETR en el jal original no muestran la influencia de los cambios de condiciones de lixiviación para esta muestra (RA-1).

En relación a los índices que se presentan en la Tabla 5.7 se pueden observar las similitudes que existen, se aprecia que los ETR-ligeras en general se lixivian fácilmente y no existe un fraccionamiento tan marcado como en el jal. Sin embargo, el fraccionamiento de los ETR-pesadas es mayor en los lixiviados que en el jal ( $(Gd/Yb_N)_J / (Gd/Yb_N)_L = 0.5$ ).

El índice de fraccionamiento total indica  $(La/Yb_N)_J/(La/Yb_N)_L=1$  que se comporta de la misma manera tanto para el jal como sus lixiviados, enriquecidos en ETR-ligeros con un empobrecimiento de ETR-pesadas.

**Tabla 5.7.** Concentraciones totales de ETR e Índices de fraccionamiento de ETR para RA-1

		ΣETR	ΣETR-L	ΣETR-P	Eu/ Eu*	(La/ Sm) <sub>N</sub>	(Gd/ Yb) <sub>N</sub>	(La/ Yb) <sub>N</sub>	ΣETR <sub>J</sub> / ΣETR <sub>L</sub>	ΣETR-L <sub>J</sub> / ΣETR-L <sub>L</sub>	ΣETR-P <sub>J</sub> / ΣETR-P <sub>L</sub>	(La/Sm <sub>N</sub> ) <sub>J</sub> / (La/Sm <sub>N</sub> ) <sub>L</sub>	(Gd/Yb <sub>N</sub> ) <sub>J</sub> / (Gd/Yb <sub>N</sub> ) <sub>L</sub>	(La/Yb <sub>N</sub> ) <sub>J</sub> / (La/Yb <sub>N</sub> ) <sub>L</sub>	
<b>Jal (ppm)</b>															
<b>Muestra RA-1</b>	RA-1	58.2	50.5	7.2	0.7	2.7	1.8	7.1							
	<b>Lixiviado (ppb)</b>														
	RA-1 (1)	164.7	142.7	20.5	0.6	1.5	3.4	7.0	353.5	354	349	1.8	0.5	1.0	
	RA-1 (2)	155.7	134.3	19.9	0.5	1.4	3.4	6.4	373.9	376	359	1.9	0.5	1.1	
	RA-1 (3)	3.4	1.3	1.6	ND	ND	ND	ND							

La N denota valores normalizados con condrita, Evensen (1978).

La J denota valores de los jales.

La L denota valores de los lixiviados.

---

- **Jales Zimapán**

Los resultados de la determinación de las concentraciones de ETR de las muestras analizadas tanto de los jales como de sus respectivos lixiviados de Zimapán se muestran en la Tabla 5.8. La concentración total de ETR para las muestras de jales varía entre 23.3-73.9 ppm.

La concentración de ETR en los lixiviados muestra dos comportamientos: por un lado la muestra ZM-M2 que tiene como fase mineralógica principal al yeso, presenta concentraciones de ETR entre 53.1-74.2 ppb, mientras las muestras ZM-O y ZM-M6 con mineralología correspondiente a yeso y calcita, no presentan concentraciones de toda la serie de ETR por encima de los límites de detección instrumental del procedimiento analítico empleado en la evaluación (ICP-MS), lo que no permite generar un patrón de distribución para estas muestras (Tabla 5.8).

La comparación del patrón de distribución entre el jal y sus respectivos lixiviados para la muestra **ZM-M2** se presenta en la Gráfica 5.11. Los cuales se describen como paralelos, ya que el comportamiento en el jal y los lixiviados presenta un enriquecimiento en ETR-ligeras con respecto a los ETR-pesadas.

El lixiviado generado en el *procedimiento 1* presenta concentraciones ligeramente más altas que los lixiviados de los procedimientos 2 y 3 ( $\Sigma\text{ETR} = 74.20$ ), además existe un enriquecimiento de ETR-ligeras ( $\Sigma\text{ETR-L} = 62.8$  ppb) respecto a ETR-pesadas ( $\Sigma\text{ETR-P} = 10.5$  ppb). El lixiviado producido a partir de condiciones ácidas exhibe concentraciones de ETR-ligeras ( $\Sigma\text{ETR-L} = 45.5$  ppb) y ETR-pesadas ( $\Sigma\text{ETR-P} = 6.9$  ppb), arrojando una concentración total de ETR de 53.1. Por su parte, la sumatoria de ETR-ligeras ( $\Sigma\text{ETR-L} = 46.4$ ) y ETR-pesadas ( $\Sigma\text{ETR-P} = 7.4$ ) en el lixiviado con cloruros proporciona un total de  $\Sigma\text{ETR} = 54.5$ .

Tabla 5.8. Concentración de Elementos de Tierras Raras e Índices de fraccionamiento de ETR de los Jales Zimapán

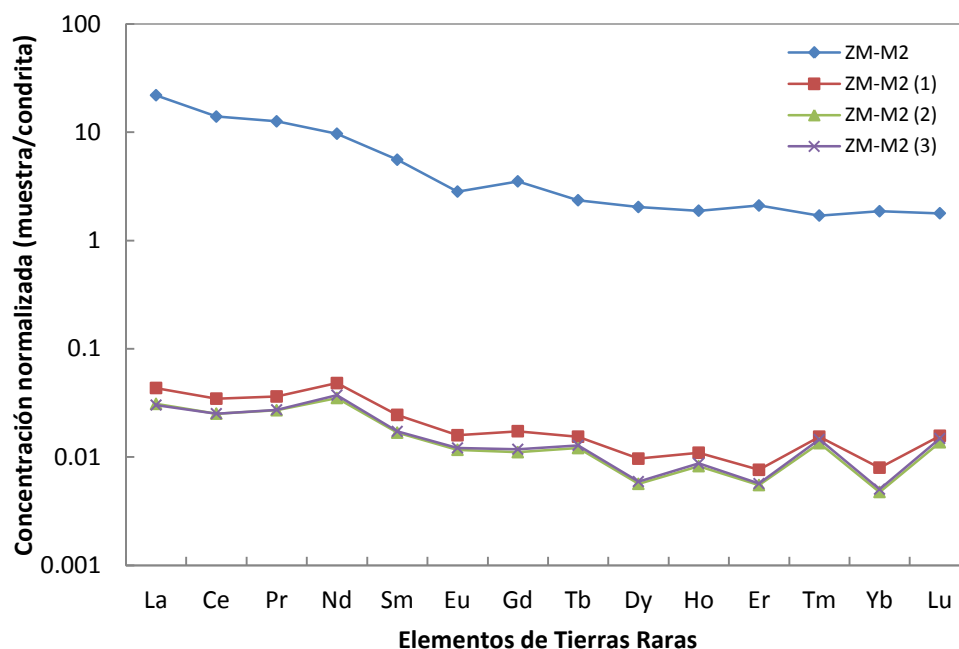
Muestra	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	ΣETR	Eu/Eu*	(La/Yb) <sub>N</sub>	
Muestra Z M-M2	<b>Jal (pm)</b>																	
	ZM-M2	5.38	8.89	1.22	.60	0.86	0.16	0.72	0.9	0.51	0.11	0.35	0.04	0.30	0.05	23.27	0.64	11.7
	<b>Lixiviado (ppb)</b>																	
	ZM-M2 (1)	10.62	22.06	3.4	22.84	3.77	0.92	3.54	0.58	2.43	0.62	1.26	0.39	1.28	0.40	74.20	0.77	5.44
	ZM-M2 (2)	7.58	16.04	2.61	16.64	2.59	0.68	2.27	0.45	1.42	0.47	0.91	0.34	0.76	0.35	53.10	0.85	6.52
	ZM-M2 (3)	7.39	16.03	2.63	17.70	2.66	0.70	2.41	0.48	1.49	0.49	0.94	0.37	0.81	0.38	54.49	0.85	5.99
	<b>Jal (ppm)</b>																	
	ZM-O	15.43	28.49	3.56	14.31	2.89	0.68	2.76	0.39	2.21	0.44	1.26	0.17	1.10	0.16	73.85	0.73	9.20
	<b>Lixiviado (ppb)</b>																	
	ZM-O (1)	0.49	0.45	0.43	<L.D	<L.D	0.43	<L.D	0.24	<L.D	0.24	0.43	0.25	<L.D	0.25	3.31	N.C	N.C
ZM-O (2)	0.51	0.45	0.47	<L.D	<L.D	0.48	<L.D	0.28	<L.D	0.28	0.48	0.29	<L.D	0.29	3.63	N.C	N.C	
ZM-O (3)	0.49	0.45	0.47	<L.D	<L.D	0.48	<L.D	0.28	<L.D	0.28	0.49	0.29	<L.D	0.30	3.63	N.C	N.C	
Muestra ZM-M6	<b>Jal (ppm)</b>																	
	ZM-M6	12.21	21.36	2.70	10.75	2.16	0.49	2.08	0.28	1.58	0.31	0.91	0.13	0.80	0.12	55.90	0.71	9.99
	<b>Lixiviado (ppb)</b>																	
	ZM-M6 (1)	0.46	0.45	0.41	<L.D	<L.D	0.41	<L.D	0.23	<L.D	0.23	0.42	0.24	<L.D	0.24	3.18	N.C	N.C
	ZM-M6 (2)	0.56	0.55	0.48	<L.D	<L.D	0.48	<L.D	0.28	<L.D	0.28	0.48	0.29	<L.D	0.29	3.81	N.C	N.C
ZM-M6 (3)	0.50	0.47	0.47	<L.D	<L.D	0.47	<L.D	0.28	<L.D	0.28	0.49	0.30	<L.D	0.30	3.68	N.C	N.C	

La N denota valores normalizados con condrita, Evensen (1978)

<L.D Por debajo del Límite de Detección.

N.C No Calculado.

Las anomalías de Eu para los lixiviados de esta muestra son negativas ( $Eu/Eu^* = 0.8-0.9$ ) y ligeramente más altas que la del jal ( $Eu/Eu^* = 0.6$ ). Por su parte, el fraccionamiento de ETR-ligeras para lixiviados ( $La/Sm_N = 1.8$ ) es menor que para jales ( $La/Sm_N = 3.9$ ), característica contraria en el fraccionamiento de ETR-pesadas que es mayor en los lixiviados ( $Gd/Yb_N = 2.2-2.3$ ). El fraccionamiento total ( $La/Yb_N = 5.4-6.5$ ) en lixiviados es menor que del jal ( $La/Yb_N = 11.8$ ) (Tabla 5.9).



**Gráfica 5.11.** Muestra ZM-M2; Comparación del patrón de distribución de ETR del jal vs patrón de distribución de los lixiviados.

La evaluación de los patrones de distribución de ETR obtenidas de los lixiviados comparados con el patrón de distribución del jal original no exhibe la influencia de los cambios de condiciones de lixiviación para esta muestra (ZM-M2). Sin embargo, se observa un ligero cambio en las concentraciones de ETR en los lixiviados al modificar las condiciones de lixiviación.

En relación a los índices que se presentan en la Tabla 5.9 se aprecia que los ETR-ligeras en general se lixivian fácilmente y no existe un fraccionamiento tan marcado como en el jal. Sin embargo el fraccionamiento de los ETR-pesadas es mayor en los lixiviados que en el jal

$((Gd/Yb_N)_J)/(Gd/Yb_N)_L=0.8-0.9$ ). El índice de fraccionamiento total indica  $(La/Yb_N)_J/(La/Yb_N)_L=1.8-2.2$  que se comportan más homogéneos los ETR al lixiviarse que en el jal, donde existe un mayor fraccionamiento de ETR-pesadas respecto a las ligeras.

**Tabla 5.9.** Concentraciones totales de ETR e Índices de fraccionamiento de ETR para ZM-M2

	ΣETR	ΣETR-L	ΣETR-P	Eu/ Eu*	(La/ Sm) <sub>N</sub>	(Gd/ Yb) <sub>N</sub>	(La/ Yb) <sub>N</sub>	ΣETR <sub>J</sub> / ΣETR <sub>L</sub>	ΣETR-L <sub>J</sub> / ΣETR-L <sub>L</sub>	ΣETR-P <sub>J</sub> / ΣETR-P <sub>L</sub>	(La/Sm <sub>N</sub> ) <sub>J</sub> / (La/Sm <sub>N</sub> ) <sub>L</sub>	(Gd/Yb <sub>N</sub> ) <sub>J</sub> / (Gd/Yb <sub>N</sub> ) <sub>L</sub>	(La/Yb <sub>N</sub> ) <sub>J</sub> / (La/Yb <sub>N</sub> ) <sub>L</sub>
<b>Jal (ppm)</b>													
ZM-M2	23.3	20.9	2.16	0.6	3.9	1.9	11.8						
<b>Lixiviado (ppb)</b>													
ZM-M2(1)	74.2	62.8	10.5	0.8	1.8	2.2	5.4	313.6	334	206	2.2	0.9	2.2
ZM-M2(2)	53.1	45.5	6.9	0.9	1.8	2.3	6.5	438.2	461	310	2.1	0.8	1.8
ZM-M2(3)	54.5	46.4	7.4	0.9	1.8	2.3	6.0	427.1	451	293	2.3	0.8	2.0

La N denota valores normalizados con condrita, Evensen (1978).

La J denota valores de los jales.

La L denota valores de los lixiviados.

▪ **Jales Charcas**

La Tabla 5.10 presenta los valores obtenidos de la concentración de ETR de los lixiviados y sus respectivos jales mineros de las muestras analizadas de Charcas.

Las concentraciones totales de ETR en jales varían entre 28.4-48.7 ppm, mientras que en los lixiviados no fue posible determinar la concentración de ETR para toda la serie, ya que estos valores se encuentran por debajo de los límites de detección instrumentales del procedimiento analítico empleado para dicha evaluación. Como consecuencia no fue posible presentar patrones de distribución de ETR para los lixiviados.

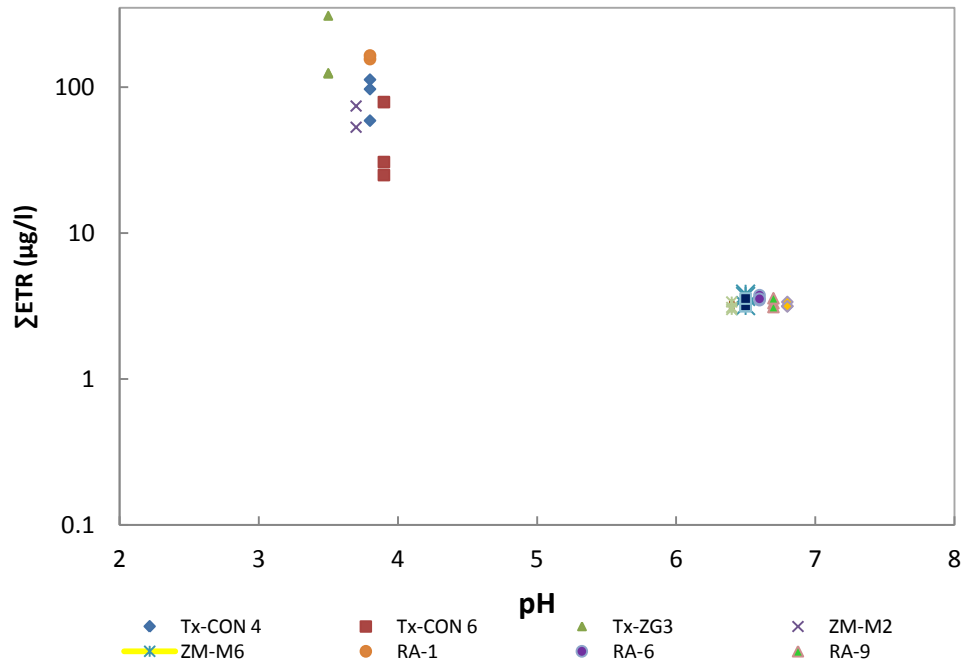
Sin embargo, las concentraciones de ETR que se presentan por encima de los límites de detección se encuentran entre 2.99-3.56 ppb. Es importante resaltar que las muestras estudiadas de esta localidad presentan los valores más bajos de concentración total de

ETR en lixiviados, además de que mineralógicamente presentan como fase principal a la calcita.

▪ **pH de los lixiviados**

Los resultados de las determinaciones del pH permiten establecer que, para los lixiviados generados a partir de muestras de jales alterados (Tx-CON 4, Tx- CON 6, Tx-ZG3, RA-1 y ZM-M2) el pH varía entre 3.5-3.9, mientras que, para lixiviados de jales inalterados (RA-6, RA-9, ZM-O, ZM-M6, CH-1, CH-2, CH-5) el pH varía entre 6.5-7.0.

Aunque fue ajustado inicialmente el pH, dependiendo de la mineralogía este se mantiene ácido o neutro. Con lo cual en lixiviados generados en jales con presencia de minerales neutralizadores de acidez (calcita), el pH tiende a permanecer neutro y las concentraciones de ETR son bajas, mientras que cuando dichos minerales han sido agotados en su totalidad se generan pH ácidos y las concentraciones de ETR aumentan (Gráfica 5.12).



**Gráfica 5.12.** Correlación de la concentración total de ETR con respecto al pH de los lixiviados.

Tabla 5.10. Concentración de Elementos de Tierras Raras e Índices de fraccionamiento de ETR Jales Charcas

<i>Muestra</i>	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	ΣETR	Eu/Eu	(La/Yb) <sub>N</sub>	
<i>Jal (ppm)</i>																		
<b>Muestra CH-1</b>	CH-1	7.18	12.86	1.71	6.71	1.37	0.28	1.42	0.20	1.19	0.24	0.72	0.10	0.64	0.09	34.72	0.62	7.37
	<i>Lixiviado (ppb)</i>																	
	CH-1 (1)	0.40	0.38	0.40	<L.D	<L.D	0.40	<L.D	0.22	<L.D	0.22	0.41	0.23	<L.D	0.24	2.99	N.C	N.C
	CH-1 (2)	0.41	0.38	0.41	<L.D	<L.D	0.42	<L.D	0.23	<L.D	0.23	0.42	0.25	<L.D	0.25	3.09	N.C	N.C
	CH-1 (3)	0.44	0.41	0.44	<L.D	<L.D	0.45	<L.D	0.26	<L.D	0.26	0.46	0.27	<L.D	0.28	3.37	N.C	N.C
<i>Jal (ppm)</i>																		
<b>Muestra CH-2</b>	CH-2	5.68	10.21	1.43	5.33	1.18	0.26	1.25	0.18	1.12	0.24	0.71	0.10	0.63	0.09	28.41	0.65	5.90
	<i>Lixiviado (ppb)</i>																	
	CH-2 (1)	0.40	0.38	0.40	<L.D	<L.D	0.40	<L.D	0.23	<L.D	0.22	0.41	0.24	<L.D	0.24	3.01	N.C	N.C
	CH-2 (2)	0.43	0.41	0.41	<L.D	<L.D	0.41	<L.D	0.23	<L.D	0.23	0.43	0.25	<L.D	0.25	3.15	N.C	N.C
	CH-2 (3)	0.44	0.41	0.44	<L.D	<L.D	0.45	<L.D	0.26	<L.D	0.26	0.46	0.27	<L.D	0.28	3.37	N.C	N.C
<i>Jal (ppm)</i>																		
<b>Muestra CH-5</b>	CH-5	11.00	19.27	2.33	8.31	1.71	0.47	1.74	0.25	1.45	0.30	0.88	0.12	0.77	0.11	48.72	0.84	9.38
	<i>Lixiviado (ppb)</i>																	
	CH-5 (1)	0.44	0.45	0.41	<L.D	<L.D	0.41	<L.D	0.23	<L.D	0.22	0.41	0.24	<L.D	0.24	3.15	N.C	N.C
	CH-5 (2)	0.43	0.40	0.42	<L.D	<L.D	0.42	<L.D	0.24	<L.D	0.24	0.43	0.25	<L.D	0.26	3.18	N.C	N.C
	CH-5 (3)	0.47	0.45	0.46	<L.D	<L.D	0.47	<L.D	0.27	<L.D	0.27	0.47	0.29	<L.D	0.29	3.56	N.C	N.C

La N denota valores normalizados con condrita, Evensen (1978)

<L.D Por debajo del Límite de Detección.

N.C No Calculado.



### **Discusión final**

Las muestras de jales presentan concentraciones de ETR y mineralogías comparables entre sí. En base a la coloración y mineralogía las muestras de jales fueron clasificadas en tres grupos, Grupo A (jales alterados), Grupo B (jales parcialmente alterados) y Grupo C (jales inalterados). El Grupo A se caracteriza por la presencia de yeso como fase mineral dominante, el Grupo B presenta como fases minerales principales yeso y calcita y finalmente en el Grupo C como fase mineral dominante calcita.

De manera general, los jales inalterados o parcialmente alterados exhiben mayores concentraciones de ETR en comparación con los alterados, esto puede ser atribuido a que en los procesos de alteración existió la pérdida de ETR y por tanto, el empobrecimiento en las concentraciones totales de ETR.

Las concentraciones de ETR en los jales de Taxco exhiben las más bajas del presente estudio, lo cual se relaciona con los procesos de alteración que operaron en dichas muestras además de la mineralogía presente (cuarzo, yeso, esfalerita) que se caracteriza por contener bajas cantidades de ETR. Es importante mencionar que la muestra Tx –ZG3 presenta la mayor concentración de ETR en esta localidad, esto puede ser explicado por la menor alteración que sufrió con respecto a los demás jales (presencia de feldespatos y pirita).

Los jales de Real de Ángeles presentan las mayores concentraciones de ETR de las cuatro localidades, resultado de sus diferencias en mineralogía (caolinita, biotita y clinocloro), a su vez, el jal alterado de esta localidad (RA-1) tiene menor cantidad de ETR en comparación con las otras dos muestras (parcialmente alteradas), sin embargo, es el que mayor concentración de ETR presenta de las muestras alteradas del estudio, atribuido a la presencia de caolinita.

Las muestras de jales de Zimapán tienen concentraciones medias de ETR. Los jales parcialmente alterados (ZM-O y ZM-M6) en comparación con la muestra alterada (ZM-

M2) tienen ligeramente mayor concentración, lo cual coincide con la aseveración de que hay un empobrecimiento en la concentración total de ETR en jales alterados.

Las muestras de jales de Charcas presentan concentraciones bajas de ETR a pesar de que no han sufrido alteración, esto se debe a un contenido alto de fases minerales con bajas concentraciones de ETR (cuarzo, calcita, esfalerita) (Taylor y McLennan, 1985).

Los patrones de distribución de ETR en jales, independientemente de la localidad y grado de alteración muestran un comportamiento similar, enriquecidos en ETR-ligeras y empobrecidos en ETR-pesadas, con la diferencia de que los jales de Taxco presentan anomalías positivas de Eu, mientras que el resto tienen anomalías negativas (Real de Ángeles, Zimapán y Charcas). El índice de fraccionamiento total ( $La/Yb_N$ ) no muestra diferencias significativas para las cuatro localidades, sin embargo, cabe hacer notar, que para los jales de Taxco el fraccionamiento es mayor que para el resto, esto sugiere que las concentraciones de ETR y el fraccionamiento están ligados a la mineralogía.

La evaluación del comportamiento de ETR en los lixiviados generados de jales mineros y la comparación con los patrones de distribución de ETR en las muestras permitió identificar que las concentraciones de ETR encontradas en los lixiviados son 3 órdenes de magnitud más bajas que la de los jales.

Los lixiviados de los jales alterados presentan mayores concentraciones de ETR en comparación con los inalterados y parcialmente alterados. Esto indica una mayor liberación de ETR durante la lixiviación cuando los jales ya sufrieron procesos de alteración. Las bajas concentraciones de ETR en lixiviados generados de jales parcialmente alterados o inalterados es consecuencia de la escasa liberación de ETR por parte de los minerales que no han sufrido intemperismo.

Los lixiviados generados a partir de jales alterados (Tx-CON4, Tx- CON6, Tx-ZG3, RA-1 y ZM-M2) presentan patrones de distribución de ETR similares a los patrones de distribución de los jales. Por otra parte, los lixiviados generados a partir de jales parcialmente alterados e inalterados (RA-6, RA-9, ZM-O, ZM-M6, CH-1, CH-2, CH-5) no

permiten establecer un patrón de comportamiento ETR, ya que sus concentraciones son muy bajas y superan los límites de detección del equipo, esto puede ser asociado a la mineralogía de dichas muestras.

En este sentido, lo anterior se relaciona a la presencia de calcita, ya que su existencia en jales es indicativo de que los procesos de alteración no se han llevado a cabo totalmente o no han iniciado y por lo tanto no han existido procesos de liberación de ETR. Lo cual coincide con lo reportado por Merten *et al.* (2005) los cuales mencionan que en presencia de carbonatos los patrones de distribución de ETR no reflejan necesariamente los patrones de su roca fuente.

Otra posible explicación a que los lixiviados generados en jales parcialmente alterados o inalterados presenten bajas concentraciones se debe a que a pH's neutros las concentraciones de ETR disminuyen en la solución, esto ha sido reportado por diversos autores (Verplanck *et al.*, 2004; Ferreira da Silva *et al.*, 2009). Adicionalmente, a pH's ligeramente alcalinos ( $7 < \text{pH} < 9$ ) los ETR pueden formar complejos carbonatados (Johannesson, *et al.*, 1996). Esto coincide con los lixiviados generados a partir de muestras que presentan calcita como una fase mineral predominante, aunque el pH fue ajustado en los procedimientos de lixiviación, al final mantuvieron un pH neutro (pH=6-7).

Como se mencionó anteriormente los lixiviados generados a partir de jales alterados presentan un patrón de distribución de ETR paralelo al del jal independientemente de los procedimientos de lixiviación, enriquecido en ETR-ligeras comparadas con los ETR-pesadas. Además, se observó que los ETR-ligeras se lixiviaron más fácilmente y uniformemente, esto es corroborado por los índices de fraccionamiento, ya que se encuentran menos fraccionadas los ETR-L comparadas con los ETR-P. El fraccionamiento de ETR-P es mayor para los lixiviados que para las muestras de jales, esto puede ser atribuido a que en medios acuosos los óxidos de Fe juegan un papel muy importante en la movilidad de los ETR, especialmente en los ETR-pesadas que coprecipitan con los óxidos de Fe (Protano y Riccobono, 2001; Merten *et al.*, 2005). Es importante resaltar que aunque en las muestras de jales no se identificaron minerales secundarios de Fe, es muy

común encontrarlos en jales alterados (oxidados), por lo que probablemente si puedan estar actuando como un medio de retención o adsorción de ETR-pesadas.

Por otra parte, en relación a las diferentes condiciones de lixiviación, se observa que dichos cambios no afectan de manera directa los patrones de distribución de ETR. Estas observaciones coinciden con lo establecido por diversos autores que mencionan que a pH's ácidos existe una mayor concentración de ETR (Bozau *et al.*, 2004; Pérez-López *et al.*, 2010; Olías *et al.*, 2005), esto es corroborado con el pH de los lixiviados generados en jales alterados (pH=3.5). Es importante señalar que para la mayoría de los jales los *procedimientos 1 y 2* lixivian la mayor cantidad de ETR (Tx-CON 4, RA-1 y ZM-M2) y el *procedimiento 3* menor cantidad, lo que se relaciona con una posible formación de complejos con los Cl<sup>-</sup>. Caso contrario para los lixiviados (Tx-CON 6 y Tx-ZG3) donde la disolución con presencia de cloruros lixivio mayor cantidad de ETR.

# Capítulo 6

## CONCLUSIONES

- Los resultados de esta investigación, permiten establecer que las fases mineralógicas predominantes en los jales se relacionan con los procesos geoquímicos a los que son sometidos (alteración de jales). Además, la retención y/o liberación de ETR está relacionada a la presencia y/o ausencia de los minerales primarios y secundarios.
- Se identificó al yeso como mineral predominante en jales alterados y la calcita como fase mineralógica principal de jales que no han sufrido procesos de alteración. Respecto a las muestras que presentan yeso/calcita, indican que la alteración no ha sido tan intensa por lo que se consideran como jales parcialmente alterados.
- Se establece que en jales alterados (presencia de yeso) ya existió la liberación de ETR, mientras que en jales parcialmente alterados e inalterados la calcita es indicador de que no han existido procesos de liberación de ETR.
- Los lixiviados con pH's ácidos (lixiviados a partir de jales alterados) y donde no existe calcita, el comportamiento de los patrones de ETR es paralelo al del jal original, con un enriquecimiento en ETR-ligeras comparado con ETR-pesadas. Esto permite definir que en condiciones de acidez (DAM), los ETR pueden ser utilizados

como trazadores, ya que se comportan de manera conservadora y por lo tanto guardan la firma de los desechos.

- En jales parcialmente alterados e inalterados donde la calcita es la fase mineralógica predominante no se puede establecer un patrón de comportamiento de los ETR, como consecuencia de las bajas concentraciones que estas presentan y que no alcanzan los límites de detección del equipo.
- La modificación de las condiciones de lixiviación (condiciones ácidas y tiempo de lixiviación) no controla el comportamiento de ETR en lixiviados, y es condicionado por las principales fases mineralógicas de los jales (yeso y calcita para este estudio).
- Es posible la aplicación de los ETR como herramienta para entender los procesos geoquímicos que ocurren durante la generación de DAM en jales que se encuentran alterados.

## RECOMENDACIONES

- Se recomienda realizar un estudio paralelo a esta investigación que considere jales con fases mineralógicas diferentes a las identificadas en este trabajo. Dichos estudios deberán evaluar el comportamiento de la concentración de ETR en lixiviados generados de jales en presencia o ausencia de fases mineralógicas de Fe (óxidos o hidróxidos).
- Estudiar el comportamiento de los ETR en muestras reales (DAM) y su relación con su roca fuente (jal).

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Albarède, F., 2003. *Geochemistry, An Introduction*. Cambridge University Press, Cambridge, 248 pp.

Armienta, M.A, Villaseñor, G., Romero, F.M. 2005. *Propuesta de estrategia metodológica para la evaluación de la peligrosidad de jales mineros en México*. En: XXVI Convención Internacional de Minería, Veracruz, Ver., México, Asociación de Ingenieros de Minas, Metalurgistas y Geólogos de México, A.C., 371-374.

Armienta, M.A., Villaseñor, G., Rodríguez R., Ongley, L.K., Mango, H., 2001. *The role of arsenic-bearing rocks in groundwater pollution at Zimapán Valley, Mexico*. Environ. Geol. 40, 571–581.

Bain, J.G., Blowes, D.W., Robertson, W.D., Frind, E.O., 2000. *Modeling of sulfide oxidation with reactive transport at a mine drainage site*. J. Contam. Hydrol. 41, 23–47.

Banks, D., Hall, G., Reimann, C., Siewers, U. 1999. *Distribution of rare earth elements in crystalline bedrock groundwaters: Oslo and Bergen regions, Norway*. Applied Geochemistry, 14, 27-39.

Boynton, W.V. 1984. *Cosmochemistry of the Rare Earth Elements: Meteorite studies*. En: Henderson P. (Ed), Rare Earth element Geochemistry. Developments in Geochemistry, Elsevier, 63-114.

Bozau, E., Leblanc, M., Seidel, J.L. Stärk, H.J. 2004. *Light Rare Earth Elements enrichment in an acidic mine lake (Lusatia, Germany)*. Applied Geochemistry, 19,261-271.

Brookins, D.G. 1989. *Aqueous geochemistry of rare earth elements*. In: Lipin, B.R., McKay G.A. (eds.), Geochemistry and Mineralogy of Rare Earth Elements. Miner. Soc. A., Washington, Reviews in Mineralogy 21, 201-225.



De Carlo, E.H., Wen, X-Y., Irving, M., 1998. *The influence of redox reactions on the uptake of dissolved Ce by suspended Fe and Mn oxide particles*. *Aquat. Geochemistry*, 3, 357-389.

EPA. 1994. *Acid Mine Drainage Prediction*. Office of Solid Waste. Special Waste Branch. Environmental Protection Agency. Washington, D.C. EEUU. 2 pp. [www.epa.gov/ebtpages/envipublications.html](http://www.epa.gov/ebtpages/envipublications.html).

Evensen, N.M., Hamilton, P.J., O'Nions, R.K. 1978. *Rare earth abundances in chondritic meteorites*. *Geochim. Cosmochim.* 42, 1199-1212.

Ferreira da Silva, E., Bobos, I., Matos, J.X., Patinha, C., Reis, A.P., Cardoso, Fonseca E. 2009. *Mineralogy and geochemistry of trace metals and REE in volcanic massive sulfide host rocks, stream sediments, stream waters and acid mine drainage from the Lousal mine area (Iberian Pyrite Belt, Portugal)*. *Applied Geochemistry*, 24,383-401.

Gammons, C.H., Wood, S.A., Jonas, J.P., Madison, J.P. 2003. *Geochemistry of rare earth elements and uranium in the acidic Berkeley Pit Lake, Butte, Montana*. *Chemical Geology*, 198, 269-288.

García-Meza, J.V. 1999. *Algas de jales mineros*. Tesis de Maestría, Facultad de Ciencias, UNAM, México, D.F. México.

German, C.R., Elderfield, H. 1989. *Rare earth elements in Saanich Inlet, British Columbia, a seasonally anoxic basin*. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 53, 2561-2571.

Gimeno-Serrano, M.J., Auque-Sanz, L.F., Nordstrom, D.K. 2000. *REE speciation in low-temperature acidic waters and the competitive effects of aluminum*. *Chemical Geology*,165, 167-180.

Goldstein, S.J., Jacobsen, S.B. 1988. *Rare earth elements in river waters*. *Earth and Planetary Science Letters* 89, 35-47.

Henderson, P. 1984. *Rare Earth Element Geochemistry*. Elsevier, Netherlands.

Hernández, E., Lounejeva, E., Morton, O., Armienta, M.A. 1998. *Manual de análisis de elementos traza por Espectrometría de Masas con Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-MS)*. Reporte Interno, Instituto de Geofísica, UNAM, México D.F., México, pp. 18.

Hernández, E., González, H.G., Morton, B.O. 2004. *Manual de preparación de muestras para análisis por Espectrometría de Masas con Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-MS)*. Reporte Interno, Instituto de Geofísica, UNAM, México D.F., México, pp. 14.

Huheey, J.E. 1983. *Inorganic Chemistry*. Harper & Row, NY.

INE, 2005. *Fuentes de contaminación en México*. Instituto Nacional de Ecología <http://www.ine.gob.mx/ueajei/publicaciones/libros/372/fuentes.html>

Jambor, J.L. y Blowes, D.W., 1994. *Short course handbook in environmental geochemistry of sulfide mine-wastes*. Mineralogical Association of Canada, Cap. 3, 4, 9 y 10, pp 58-102.

Jambor, J.L., Blowes, D.W., Ptacek, C.J., 2000. *Mineralogy of mine wastes and strategies for remediation*. In: European Mineralogical Union Notes in Mineralogy, Vol. 2, Environmental Mineralogy, Vaughan, D.J. and Wogelius, R.A. (Eds.), Cap. 7, Eötvös University Press, Budapest, pp. 255-290.

Johannesson, K.H., Lyons, W.B., Bird, D.A. 1994. *Rare earth element concentrations and speciation in alkaline lakes from the Western USA*. Geophys. Res. Lett. 21, 773-776

Johannesson, K.H., Lyons, W.B., Yelken, M.A., Gaudette, H.E., Stetzenbach, K.J. 1996. *Geochemistry of rare earth elements in hypersaline and dilute acidic natural terrestrial waters: complexation behavior and middle rare-earth element enrichments*. Chem. Geol. 133, 125-144.

Johannesson, K.H., Stetzenbach, K.J., Hodge, V.F., Lyons, W.B. 1996b. *Rare earth element complexation behavior in circumneutral pH groundwaters: Assessing the role of carbonate and phosphate ions*. Earth Planet. Sci. Lett., 139, 305–319.

Johannesson, K.H., Stetzenbach, K.J., Kreamer D.K., Hodge, V.F. 1996a. *Multivariate statistical analysis of arsenic and selenium concentrations in groundwaters from south-central Nevada and Death Valley, California*. J. Hydrol., 178, 181–204.

Johannesson, K.H., Zhou, X., 1999. *Origin of middle rare earth element enrichments in acid waters of a Canadian High Arctic lake*. Geochimica et Cosmochimica Acta 63, 153–165.

Johannesson, K.H., Zhou, X., Guo C., Stetzenbach, K.J., Hodge, V.F. 2000. *Origin of rare earth element signatures in groundwaters of circumneutral pH from southern Nevada and eastern California, USA*. Chemical Geology, 164, 239-257.

Johnson, R.H., Blowes, D.W., Robertson, W.D. and Jambor, J.L. 2000. *The hydrogeochemistry of the Nickel Rim mine tailings impoundment, Sudbury, Ontario*. Journal of Contaminant Hydrology, Vol. 41, 49-80.

Jung, M.C. 2001. *Heavy metal contamination of soils and waters in and around the Imcheon Au-Ag mine, Korea*. Applied Geochemistry. 16 (11-12), 1369-1375.

Lewis, A.J., Palmer, M.R., Sturchio, N.C., Kemp, A.J. 1997. *The rare earth element geochemistry of acid-sulphate and acid-sulphate-chloride geothermal systems from Yellowstone National Park, Wyoming, USA*. Geochimica et Cosmochimica Acta 61, 695-706.

Lin, Z. 1997. *Mobilization and retention of heavy metals in mill-tailings from Garpenberg sulfide mines, Sweden*. Sci. Total Environ. 198, 13-31.

McDonough, W.F., Sun, S. 1995. *The composition of Earth*. Chemical Geology 120, 223-253.

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 Cooper Cliff tailings area, Sudbury, Ontario, Canada*. Contam. Hydrol. 33, 247-271.

McLemore, V.T. 2008. *Basics of Metal Mining Influenced water*. Vol. 1. SME, 103 pp.

McLennan, S.M., 1989. *Rare earth elements in sedimentary rock: influence of provenance and sedimentary processes*. En: Lipin, B.R., Mckay, G.A. (Eds), *Geochemistry and Mineralogy of Rare Earth Elements*, 169–200.

Merten, D., Geletneky, J., Bergmann, H., Haferburg, G., Kothe, E., Büchel, G. 2005. *Rare earth element patterns: A tool for understanding processes in remediation of acid mine drainage*. *Chemie der Erde* 65, 97–114.

Möller, P., Bau, M. 1993. *Rare-earth patterns with positive cerium anomaly in alkaline lake waters from Lake Van, Turkey*. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 117, 671–676.

Morton, B.O., Armienta, M.A., Ramos, S., 2010. *Rare earth element distribution in water from El Chichón Volcano Crater Lake, Chiapas, Mexico*. *Geofísica Internacional*, vol. 49., núm. 1, pp 43-54.

Nance, W.B., Taylor, S.R. 1976. *Rare earth element patterns and crustal evolution-I. Australian post-Archean sedimentary rocks*. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 40, 1539-1551.

NOM-141-SEMARNAT-2004. *Que establece el procedimiento para caracterizar jales, así como especificaciones y criterios para la caracterización y preparación del sitio, proyecto, construcción y operación y postoperación de presas de jales*. Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales, 30 pp. México D.F. México.

Olías, M., Céron, J.C., Fernández, I., De la Rosa, J. 2005. *Distribution of rare earth elements in alluvial aquifer affected by acid mine drainage: the Guadiamar aquifer (SW Spain)*. *Environmental Pollution*, 135, 53-64.

Pérez-López, R., Delgado, J., Nieto, J.M., Márquez-García, B. 2010. *Rare earth element geochemistry of sulphide weathering in the São domingos mine area (Iberian Pyrite Belt): A proxy for fluid-rock interaction and ancient mining pollution*. *Chemical Geology*, 276, 29-40.

Piper, D.Z. 1974. *Rare Earth Elements in the Sedimentary Cycle: A summary*. Chemical Geology 14, 285-304.

Protano, G., Riccobono, F. 2002. *High contents of rare earth elements (REEs) in stream waters of a Cu–Pb–Zn mining area*. Environmental Pollution, 117, 499-514.

Ramos-Arroyo, Y.R., Prol-Ledesma, R.M., Siebe-Grabach, C., 2004. *Características geológicas y mineralógicas e historia de la extracción del Distrito de Guanajuato, México; Posibles escenarios geoquímicos para los residuos mineros*. Revista Mexicana de Ciencias Geológicas, 21(2) 268-284.

Rollinson, H., 1993. *Using geochemical data: evaluation, presentation, interpretation*. Longman Scientific & Technical, Harlow,UK, 315pp.

Romero, F.M., Armienta, M.A., González-Hernández, G., 2007. *The solid-phase control on the mobility of potentially toxic elements in an abandoned lead/zinc mine tailings impoundment, Taxco, México*. Appl. Geochem. 22, 109–127.

Romero, F.M., Prol-Ledesma, R.M., Canet, C., Núñez-Alvares, L., Pérez-Vázquez, R. 2010. *Acid drainage at the inactive Santa Lucia mine, western Cuba: Natural attenuation of arsenic, barium and lead, and geochemical behavior of rare earth elements*. Applied Geochemistry 716-727.

Salomons, W. 1995. *Environmental impact of metals derived from mining activities: Processes, predictions, prevention*. Journal of Geochemical exploration. 52, 5-23.

Tang, J., Johannesson, K.H. 2003. *Speciation of rare earth elements in natural terrestrial waters: assessing the role of dissolved organic matter from the modeling approach*. Geochimica et Cosmochimica Acta 67, 2321-2339.

Taylor, S.R. y McLennan, S.M. 1985. *The Continental Crust: its composition and Evolution An examination of the Geochemical Record preserved in Sedimentary Rocks*. Geoscience Texts. Bñackwell Scientific Publications, Oxford, Londres, Edinburgo, Boston, Palo Alto, Melbourne, 312 pp.

Taylor, S.R. y McLennan, S.M. 1988. *The significance of the Rare Earths in Geochemistry and Cosmochemistry*. En: Gschneider K.A.J., Eyring L. (Eds), Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths 11, 485-578.

Tyler G. 2004. Rare earth elements in soil and plant systems - A review. *Plant and Soil*. Vol 267, pp. 191-206.

Verplanck, P.L., Philip, L. Nordstrom, D.K., Taylor, H.E., Kimball, B.A. 2004. *Rare earth element partitioning between hydrous ferric oxides and acid mine water during iron oxidation*. *Applied Geochemistry*, 19, 1339-1354.

Wood, S. A., Gammons, C. H., Parker, S. R. 2006. *The behavior of rare earth elements in naturally and anthropogenically acidified waters*. *Journal of Alloys and Compounds* 418, 161-165.

Worrall, F., Pearson, D.G. 2001. *Water rock interaction in an acidic mine discharge as indicate by rare earth element patterns*. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 65, 3027-3040.

Zamora, M.O. 2003. *Evaluación del riesgo asociado a jales mineros: comportamiento de metales pesados y arsénico*. Tesis de Maestría. Facultad de Química, UNAM, México, D.F. México.