



# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

---

---

## Facultad de Estudios Superiores Zaragoza

Evaluación de la movilidad de Cd, Pb,  
Zn, Fe y As bajo diferentes condiciones  
fisicoquímicas en jales mineros del  
municipio de Zimapán, Hidalgo.

### TESIS

Para obtener el título de

### Bióloga

### PRESENTA

Diana Valeria Zúñiga Vázquez

Tutora: Dra. María Aurora Armienta Hernández



México, D. F.

2014



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.

# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

## Facultad de Estudios Superiores Zaragoza

Evaluación de la movilidad de Cd, Pb, Zn, Fe y As  
bajo diferentes condiciones fisicoquímicas en jales  
mineros del municipio de Zimapán, Hidalgo.

Ambientalismo.

**Diana Valeria Zúñiga Vázquez**

Directora de tesis:

**Dra. María Aurora Armienta Hernández**

*Laboratorio de química analítica*

*Instituto de Geofísica UNAM*

Asesor interno:

**Biól. Maricela Arteaga Mejía**

*Laboratorio de Proyectos Ambientales*

*FES Zaragoza UNAM*

## *A*gradezco a

La Dra. Aurora por el apoyo brindado a lo largo de este proceso, así como la inspiración para querer seguir adelante.

A la Dra. Isabel, por instruirme, apoyarme y motivarme desde el principio.

A la bióloga Maricela, al maestro Valdivia, al maestro Germán y la bióloga Irene por su tiempo y atención como mis sinodales.

A la Maestra Patricia Girón y el Laboratorio de Difracción de Rayos X por el apoyo brindado en los análisis requeridos.

A las químicas Alejandra Aguayo, Olivia Cruz, Nora Cenicerros y Aurelia Juárez por su paciencia, experiencia y tiempo.

A todos mis compañeros del laboratorio de química analítica que siempre compartieron su conocimiento y su amistad.

Al Sistema Nacional de Investigadores (SNI) por el apoyo económico otorgado a través de la colaboración como ayudante de investigador SNI nivel III.

Al proyecto DGAPA PAPIIT IN103114.

Al proyecto 2013 Texas A&M University and CONACYT (Collaborative Research Grant Program) titulado *“Poorly crystalline nanoparticles formed in acid mine drainages and their effects on arsenic speciation, transformation, and transport in a limestone environment.”*; cuyos responsables son el Dr. Youjun Deng y la Dra. María Aurora Armienta.

## *D*edico esta tesis a los personajes más importantes de mi vida.

A mi mamá, a la que le debo lo que soy y seré, gracias por estar junto a mí a cada paso, sin importar si me cargabas, me arrastrabas o me empujabas, siempre estuviste ahí para enseñarme que es fácil vivir en mundo difícil cuando amas lo que haces y si lo haces de forma correcta.

A mi papá, el hombre que me enseñó a luchar contra todas las adversidades, que sin importar los problemas siempre hay una solución. Gracias, sin ti la historia de mi vida sería otra, estoy orgullosa de siempre escuchar que soy igualita a ti.

A Kike, mi hermano, mi ejemplo a seguir, el hombre que me mostro que ser rebelde no es una opción en un mundo como este, que los ideales son primero. Gracias por la música, por los libros, por las añoranzas, por existir.

A Montse, mi hermana, tu forma de ser me recuerda que nunca se es demasiado maduro como para olvidarse de las novelas románticas o los libros de seres fantásticos, que no deje de soñar y siempre trate de hacer algo increíble.

A Octavio, mi amor, mi compañero, el hombre que ha tomado mi mano por casi 7 años, tu me haces crecer, me enseñaste lo que es tener sed de triunfo y que todo es mas fácil si estas a mi lado.

A todos mis amigos de la FES Zaragoza, Denisse, Andrea, Fernando, Daniel, Gael, Paty, Pablo, Gisela, Monse; entre muchos mas, tantos que seria imposible resumirlos en un párrafo.

A Cesar Oswaldo, mi mejor amigo, sin tu fuerza, tu sabiduría y consejos este camino hubiera sido mas difícil, gracias por estar en mi vida.

A Sandra y Elena, por su amistad y apoyo incondicional a lo largo de tantos años, son la familia que elegí.

A mi abuelita Bety, por ser el mejor ejemplo de que no importan cuanto se tenga, siempre se puede compartir un poco con los demás.

A mi familia Zúñiga-Vázquez, su energía y amor me impulsan hacia delante.

No te rindas, aún estás a tiempo  
de alcanzar y comenzar de nuevo,  
aceptar tus sombras,  
enterrar tus miedos,  
liberar el lastre,  
retomar el vuelo.

No te rindas que la vida es eso,  
continuar el viaje,  
perseguir tus sueños,  
destrabar el tiempo,  
correr los escombros,  
y destapar el cielo.

No te rindas, por favor no cedas,  
aunque el frío queme,  
aunque el miedo muerda,  
aunque el sol se esconda,  
y se calle el viento.

...

Aún hay fuego en tu alma,  
aún hay vida en tus sueños  
porque cada día es un comienzo nuevo,  
porque esta es la hora y el mejor momento.  
Porque no estás solo, porque yo te quiero.

**Mario Benedetti**

# INDICE

|   | <u>Página</u> |
|---|---------------|
| <b>Resumen</b> .....                      | 1             |
| <b>Introducción</b> .....                 | 3             |
| Justificación.....                        | 6             |
| Objetivos.....                            | 7             |
| Hipótesis.....                            | 7             |
| <b>Zona de estudio</b>                    |               |
| Orografía.....                            | 8             |
| Hidrografía y clima.....                  | 9             |
| Flora y fauna.....                        | 9             |
| Historia minera.....                      | 10            |
| Geología y mineralogía.....               | 11            |
| <b>Marco teórico</b>                      |               |
| Suelo.....                                | 13            |
| Formación de rocas.....                   | 14            |
| Mineral (definiciones).....               | 15            |
| Extracción de minerales.....              | 16            |
| Jal minero.....                           | 19            |
| Movilidad y solubilidad de elementos..... | 21            |
| Toxicidad de metales y metaloides.....    | 22            |

|  |    |
|--|----|
| Cadmio (Cd).....   | 22 |
| Plomo (Pb).....  | 23 |
| Arsénico (As).....   | 24 |
| Zinc (Zn).....   | 25 |
| Hierro (Fe).....   | 26 |
| Especiación de los metales pesados y metaloides.....       | 27 |
| Fuentes de contaminación y el enfoque en Zimapán.....      | 28 |
| <b>Metodología</b>   |    |
| Recolección y preparación de muestra.....                  | 30 |
| pH (9045D) y eH.....                                       | 31 |
| Experimentación con cambio de pH (4 y 6).....              | 32 |
| Experimentación con ambiente oxidable y reductor.....      | 33 |
| Digestión total con agua regia en horno de microondas..... | 33 |
| Elementos geodisponibles.....                              | 35 |
| BCR modificado (extracción secuencial).....                | 36 |
| Sulfatos (método turbidimétrico).....                      | 38 |
| <b>Métodos de análisis</b>                                 |    |
| Espectrofotometría de absorción atómica.....               | 39 |
| Espectrofotometría de absorción atómica (flama).....       | 39 |
| Espectrofotometría de absorción atómica (hidruros).....    | 41 |
| Espectrofotómetro.....                                     | 42 |
| Medición por infrarrojo con previa calcinación.....        | 43 |
| Difracción de rayos X.....                                 | 45 |



## **Análisis y discusión de resultados**

|   |           |
|---|-----------|
| Mineralogía.....  | 46        |
| Concentración de elementos (totales).....   | 48        |
| Geodisponibles.....   | 49        |
| Azufre y sulfatos.....  | 50        |
| Extracción secuencial (BCR modificado).....   | 51        |
| Cambio de pH.....   | 52        |
| Ambiente oxidante y reductor.....   | 53        |
| <b>Conclusiones</b> .....   | <b>55</b> |
| <b>Bibliografía</b> .....   | <b>57</b> |
| <b>Anexos</b>   |           |
| 1. Difractogramas.....  | 62        |
| 2. Listado de minerales y algunas de sus características.....   | 70        |
| 3. Valores normados de los elementos analizados.....  | 72        |
| 4. Proceso de conversión estequiométrica de sulfatos<br>y valores de azufre (mg/kg).....                  | 72        |
| 5. Graficas de valor en cada fracción por cada jal analizado (mg/Kg)..                                    | 73        |
| 6. Graficas de movilidad de los elementos ante un cambio de pH.....                                       | 75        |
| 7. Graficas de movilidad en un ambiente oxidante y uno reductor.....                                      | 77        |
| 8. Tabla de valores de pH y Eh para comprobar la<br>capacidad del ambiente en el que se introdujeron..... | 80        |

# INDICE DE FIGURAS

|   | <u>Página</u> |
|---|---------------|
| <b>Figura 1:</b> Ubicación del municipio en un mapa.....  | 8             |
| <b>Figura 2.</b> Provincia mineral “Sierra de los Volcanes” .....   | 11            |
| <b>Figura 3.</b> Ciclo de las rocas.....  | 15            |
| <b>Figura 4.</b> Diagrama simplificado del proceso de molino modificado.....  | 17            |
| <b>Figura 5.</b> Dinámica de los contaminantes en el suelo.....   | 21            |
| <b>Figura 6.</b> Presas de Jales presentes en el municipio de Zimapán. ....   | 28            |
| <b>Figura 7.</b> Diagrama de la introducción de contaminantes hacia el medio ambiente y su impacto en cada uno de los caracteres, funciones y estructuras de las poblaciones de seres vivos. .... | 29            |
| <b>Figura 8.</b> Banco de residuos (jales rojos). ....  | 30            |
| <b>Figura 9.</b> Pulverizador de anillos. ....  | 30            |
| <b>Figura 10.</b> Cuarteador Jones. ....  | 31            |
| <b>Figura 11.</b> Relación de pH con la disponibilidad de nutrientes en suelo.....  | 32            |
| <b>Figura 12.</b> Esquema de diagrama de Pourbaix. ....   | 33            |
| <b>Figura 13.</b> Horno de microondas marca Mars Xpress. ....   | 34            |
| <b>Figura 14.</b> Esquema de lixiviación de elementos geodisponibles.....   | 35            |
| <b>Figura 15.</b> Ejemplo de distribución porcentual en sus diferentes fracciones....   | 36            |
| <b>Figura 16.</b> Esquema general de un aparato de espectrofotometría de absorción atómica. ....  | 39            |

|  |    |
|--|----|
| <b>Figura 17.</b> Adaptación para generación de hidruros en la espectrofotometría de absorción atómica.....              | 41 |
| <b>Figura 18.</b> Valores de frecuencia y longitud de onda de las distintas regiones del espectro electromagnético. .... | 42 |
| <b>Figura 19.</b> Diagrama esquemático de un espectrofotómetro de barrido de doble haz. ....                             | 43 |
| <b>Figura 20.</b> Diagrama de flujo analítico (Manual LECO S-144DR). ....  | 44 |
| <b>Figura 21.</b> Detección, lectura e interpretación. ....  | 45 |
| <b>Figura 22.</b> Proceso de oxidación de la pirita. ....  | 47 |
| <b>Figura 23.</b> Zona de muestreo de SMV-1 (área roja) y SMV-2 (área gris).....   | 47 |

# INDICE DE CUADROS

|  | <u>Página</u> |
|--|---------------|
| <b>Cuadro 1.</b> Minerales del As reportados en el Distrito minero de Zimapán.....   | 12            |
| <b>Cuadro 2.</b> Ejemplos más comunes de reactivos de flotación,<br>modificadores, coagulantes, reactivos hidrometalúrgicos y oxidantes..... | 18            |
| <b>Cuadro 3.</b> Ejemplos de sulfatos minerales. ....  | 38            |
| <b>Cuadro 4.</b> Resultados de los análisis realizados a las muestras<br>de jales por medio de difracción de rayos X.....                    | 46            |
| <b>Cuadro 5.</b> Concentraciones totales.....  | 48            |
| <b>Cuadro 6.</b> Elementos geodisponibles en mg/L. ....  | 50            |
| <b>Cuadro 7.</b> Relación de la cantidad de sulfatos respecto a la<br>lectura de azufre total.....   | 51            |
| <b>Cuadro 8.</b> pH de origen. ....  | 52            |

## RESUMEN

Los elementos principales (contaminantes) para el estudio fueron Pb, Cd, Zn, Fe y As, por las consecuencias tanto ambientales como a la salud que han causado a lo largo del tiempo.

Se eligieron dos jales del municipio de Zimapán Hidalgo, tomando como factor importante su coloración y el tiempo que tienen a la intemperie; por esta razón, de estos dos jales se tomaron cuatro muestras, dos de jales rojos (AMA y AMG) y dos de jales grises (SMV-1 y SMV-2).

Para poder determinar la movilidad de los contaminantes se usaron diversos métodos, unos ya normados y empleados en otras investigaciones, y otros se usaron como modelo experimental. Como inicio se determinó la mineralogía de los jales por medio de difracción de rayos X, para después determinar la concentración total de elementos por medio de digestión con agua regia en horno de microondas, también se analizó el contenido en cada una de las fracciones (intercambiable, reducible, oxidable y residual) así como su movilidad en diversos lixiviados; en primer lugar los elementos geodisponibles, después se experimentó con un cambio de pH (4 y 6) en agua con ácido nítrico y al final con un cambio de ambiente (oxidable con  $H_2O_2$  y reductor  $NaBH_4$ ). Todas las muestras obtenidas se leyeron por medio de espectrofotometría de absorción atómica.

Por último se realizó el análisis de azufre total (infrarrojo con previa calcinación) y contenido de sulfatos (método turbidimétrico).

Se utilizaron diversas normas como parámetros para poder determinar en qué nivel estaban los contaminantes encontrados.

De manera general se encontró que los jales rojos, al ser más antiguos y haber estado expuestos a la intemperie por un tiempo más prolongado, muestran mayor acumulación de contaminantes así como una fácil movilidad ante cualquier cambio, lo que lo coloca como un foco rojo en la contaminación del ambiente que lo rodea, desde los mantos subterráneos, el suelo que está alrededor, e incluso las partículas liberadas a la atmósfera; por otro lado, los jales grises mostraron

diferencias respecto a su proceso de oxidación (coloración), ya que era una característica que resulto en ser directamente proporcional a la movilidad de los elementos (contaminantes); ninguno de sus elementos mostro una movilidad preocupante, pero sí que con el paso del tiempo, la intemperie y el clima serán factores favorecedores para que su alto contenido de contaminantes se liberen de la misma manera y con la misma facilidad que se movilizan en los jales rojos.

## INTRODUCCIÓN

La industria minera, desde sus inicios ha sido un negocio altamente rentable a nivel económico por todo lo que de ella se genera, desde rocas preciosas hasta material de construcción, es por eso que se ha sobre explotado sin tener suficiente conocimiento de lo que conlleva, sumado a que es una industria muy antigua que comenzó a modernizarse hasta hace poco tiempo.

La explotación de minas, tanto subterráneas como a cielo abierto trae consigo graves problemas en su entorno (ya sean ambientales, geológicos o incluso estructurales) que difícilmente pueden ser resarcidos, algunas veces (antiguamente) por falta de conocimiento, otra veces por falta de iniciativa y/o “falta de recursos” de las empresas que las manejan, que al “purificar” el mineral (procesos de extracción) liberan otros elementos que no siempre son manejados con gran cautela; es decir, al extraer, para después purificar, se genera un “desecho” que no solo es roca removida, al contrario, es material modificado con una gran cantidad de elementos que en su momento no se supieron (pudieron) separar, como lo son el Zn, Cd, Pb, Fe y As; el As, por ejemplo, muchas veces está presente en grandes cantidades en las minas de plata, plomo y zinc (Armienta *et. al.*, 1997).

Estos residuos que en México se denominan “jales” son fuentes potenciales de contaminación ambiental principalmente a consecuencia del drenaje ácido de minas (DAM), ya que traen consigo problemáticas graves, en especial si se encuentra en arroyos, cuerpos de agua o sobre un suelo con buena capacidad de infiltración, por lo que la vida acuática puede desaparecer y en los sedimentos de las corrientes producir una capa de óxidos que altera drásticamente el pH de estos, ya que se considera al DAM de 200 a 300 veces más ácido que la “lluvia ácida” valorada de 10 a 15 mg/L (cantidad de  $\text{CaCO}_3$  para su neutralización).

La composición del jal, es factor determinante en la movilidad de los elementos que lo conforman en relación con su potencial de lixiviación así como con el tiempo de existencia (edad del jal) ya que en jales con una gran cantidad de

calcita o dolomita la neutralización puede durar algún tiempo (relativo) antes de la lixiviación de metales (Mendoza *et. al.*, 2006).

Se puede pensar que el DAM solo es una consecuencia cuando hay presencia de un cuerpo de agua y que ahí termina la problemática de la existencia de un jal minero, pero no es así, ya que los contaminantes pueden ser absorbidos, translocados y acumulados como los nutrientes (presentan comportamiento electroquímico similar) en sistemas fitoquímicos (Souza *et. al.*, 2005), por ejemplo, Armienta *et. al.* (2008) registró a *Prosopis leavigata L.* y *Acacia farnesiana (L.) Willd* como acumuladoras de arsénico en suelos de Zimapán, Hidalgo.

Pero el problema no solo es cuando entra en los ciclos de las plantas, sino también con los elementos que ya sea que se volatilizan y llegan a ellas de manera aérea o por las raíces por absorción directa de agua de riego contaminada (Ruíz *et. al.*, 2012).

Esto es importante ya que la presencia y disponibilidad de estos elementos pueden afectar seriamente la salud humana a diferente escala, ya que como en las plantas, también los seres humanos tienen procesos de absorción con los metales esenciales dentro del organismo.

El cadmio, plomo y arsénico son conocidos e investigados por tener efectos neurotóxicos (Nava *et. al.*, 2011) orillando a una gran cantidad de células a necrosis o apoptosis (muerte celular) tanto en el sistema nervioso central como en el periférico; por otro lado está el hierro, siendo un elemento indispensable en la salud humana, se considera en exceso un detonador de enfermedades cardiovasculares (Toxqui *et. al.*, 2010). De la misma manera al zinc, que mucho tiempo se consideró un elemento sin connotación tóxica, hasta que se estudió más a fondo, encontrando que el exceso de este elemento está ligado a la disminución de la capacidad de poder metabolizar otros elementos como el hierro o el cobre y que la acumulación a nivel hepático es una de las razones de la colestasia progresiva (interrupción de la excreción de bilis en mujeres embarazadas) (Olivares *et. al.*, 2010) y se relaciona a la hipercincemia (exceso de Zn en sangre)



directamente con la afectación de niños entre 2 y 4 años con el síndrome de Chediak-Higashi (Goyo *et. al.*, 1985) y con niños autistas (Faber *et. al.*, 2009).

Es por eso que este estudio buscará crear diferentes escenarios en los que un jal pudiera encontrarse (condiciones) para analizar y determinar en cuál de ellos y bajo que características los elementos se liberan (movilidad) en mayor proporción, así como saber a cual fracción (intercambiable, reducible, oxidable y residual) se asocian.

## JUSTIFICACIÓN

Los estudios de impacto ambiental son las pruebas que reflejan el nivel de impacto (daño) que produce la minería, asociado directamente con el proceso que se lleve a cabo para la extracción (Rodríguez, 2002); a continuación numero los más importantes:

1. A veces, la ubicación de los yacimientos por condiciones geológicas se encuentra a nivel del paisaje, el llamado “yacimiento a cielo abierto” que al ser explotado trae consigo pérdida de flora y fauna (pérdida de superficie, erosión, traslado de sedimentos, etc.).
2. El proceso de extracción que trae consigo la liberación de materiales al medio ambiente que lo rodea, modificando totalmente el paisaje del que formaba parte (yacimientos abiertos) y modificando la geomorfología, geología y estructura con consecuencias en la superficie (yacimientos subterráneos).
3. El alto nivel de contaminación de aire, agua y suelo, que no solo se ven reflejados en el ambiente sino en la salud de los trabajadores e incluso de los pobladores.

Los jales, como consecuencia de diversos procesos, traen consigo consecuencias ambientales muy delicadas y a veces irreversibles, entre ellas la generación de drenaje ácido que contamina no solo la superficie, sino también las fuentes de agua subterránea (Méndez *et. al.*, 2012) debido a la alta cantidad de contaminantes liberados.

## OBJETIVOS

### General

- Determinar la movilidad de algunos elementos tóxicos (Fe, Pb, Cd, As y Zn) provenientes de cuatro jales mineros distintos en diferentes medios de extracción con diferentes características fisicoquímicas.

### Particulares

- Determinar la composición mineralógica de los jales usando difracción de rayos X.
- Determinar por medio de la extracción secuencial (BCR modificado) la movilidad de los contaminantes (elementos) asociados a las diferentes fracciones del jal (intercambiable, reducible, oxidable y residual).
- Determinar por digestión total en horno de microondas con agua regia ( $3\text{HCl}:1\text{HNO}_3$ ) y digestión total con agua regia inversa ( $1\text{HCl}:3\text{HNO}_3$ ) la cantidad de elementos tóxicos.
- Analizar la cantidad de contaminantes liberados a diferentes valores de pH (4 y 6).
- Determinar el Eh (potencial oxido reducción) y pH, así como los elementos tóxicos liberados en un ambiente oxidable y en uno reductor.
- Determinar los elementos tóxicos geodisponibles (imitando un ambiente real jal/agua de lluvia).

## HIPÓTESIS

- Las características del medio en el que se deposite el jal minero modificarán la cantidad de los elementos liberados. El potencial de liberación podrá evaluarse a partir de conocer su presencia en las diferentes fracciones geoquímicas del jal y su comportamiento bajo distintas condiciones fisicoquímicas.

## ZONA DE ESTUDIO

El área de estudio se encuentra en la parte este del estado de Hidalgo, México (Figura 1); en el municipio de Zimapán, donde se localiza una industria minera bastante amplia. Las coordenadas son 20°43.547'N 99°23.195'W para los jales rojos y 20°43.622'N 99°23.831'W para los jales grises . La altitud promedio del área es de 1780 msnm, su clima es semiárido con una escasa precipitación pluvial. El municipio se localiza a 144 km de Pachuca, entre los paralelos 20°44' de latitud norte y 99°33' de longitud oeste y se tiene acceso a este por medio de la carretera federal No. 85 (Panamericana). Limita al norte con los municipios Pacula y Jacala; al sur con Tecozautla y Tasquillo; al este con Nicolás Flores e Ixmiquilpan y al oeste con el estado de Querétaro.

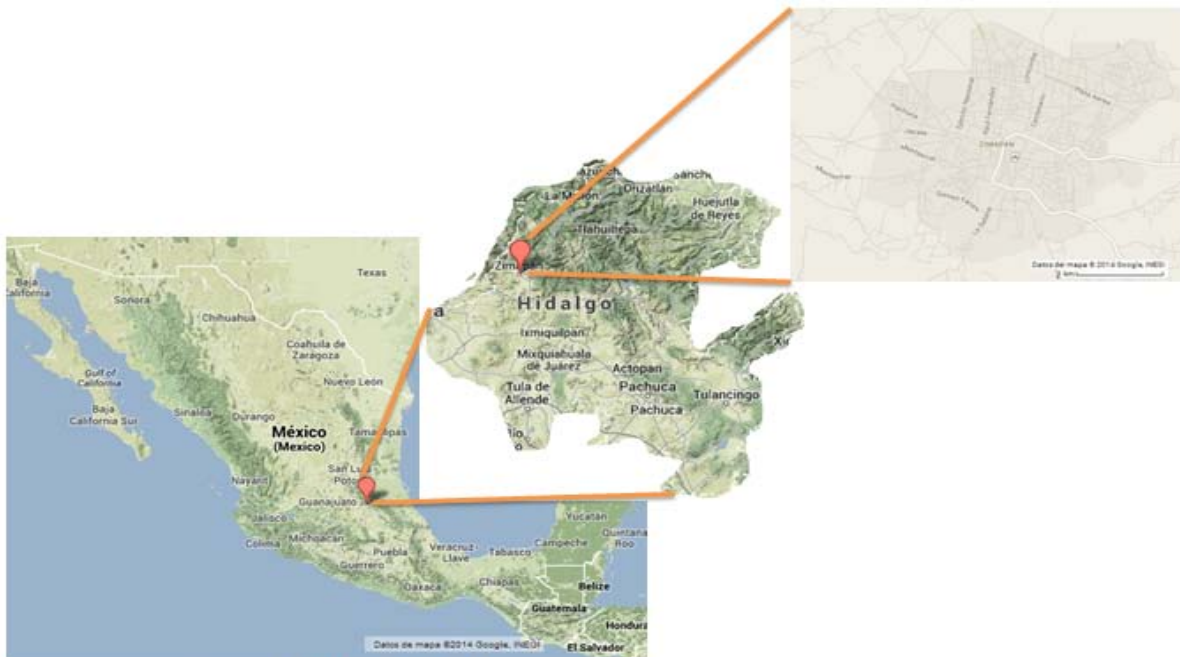


Figura 1. Ubicación del municipio en un mapa.

### Orografía

El municipio de Zimapán se encuentra en el corazón de la Sierra Hidalguense, con un gran número de elevaciones, el “Canghando” o mejor conocido como el cerro del “Imán” en la localidad de Encarnación al igual que el cerro “Muhí”, el “Dashí” en la localidad del Thathi (Álvaro Obregón, el cerro “Benito Juárez” en las localidades

de Xithá1º, Xithá 2º, Puerto Juárez, San Miguel tetillas y Megui, pero famoso en el municipio de Tasquillo por la vista tan particular de una figura similar a la cara de Benito Juárez (Trejo, 2007).

### **Hidrografía y Clima**

Los principales afluentes son los ríos Tula, Amajac y Mezititlán, de ahí el río Tula al unirse con el río San Juan toma el nombre de Moctezuma se convierte en la frontera natural con el Estado de Querétaro en su parte oeste, para después adentrarse en el Estado de San Luis Potosí para formar el río Pánuco; en ocasiones, se forman pequeños arroyos como el de Chepinque y Tolimán.

En general, Zimapán tiene un clima templado con una temperatura anual de 18.3°C y una precipitación pluvial de 391 mm al año, en especial en el periodo de mayo a junio.

### **Flora y Fauna**

Una característica de este municipio es su poca vegetación ya que el estar incrustado en una zona desértica se refleja en grandes extensiones de nopaleras, arbustos, matorrales como el maguey (usado para el aguamiel e incluso cocinar o como material de construcción), órganos, cardones, biznagas, huizaches, ortigas, mezquites, pirul, eucalipto, membrillo, ortiga, garambullo, palma (dátiles), lechuguilla (molcajete y metate, xithe como jabón), cucharilla, piocha, jacaranda, álamo canadiense e incluso árboles frutales como manzano, durazno amarillo, durazno prisco, ciruelo amarillo, ciruelo rojo, chabacano, nogal (nuez de cáscara dura y de papel), aguacate, zapote blanco, colorín, capulín y granada entre otros mas, incluso aun existe el uso de algunas de estas planta con finalidad medicinal.

Respecto a la fauna existe una gran diversidad de mamíferos como el tigrillo, tlacuache, liebre, conejo, ardilla, zorra, zorrillo, tejón, ratón de campo, lobo, coyote, cacomiztle, zorrillos, tejones, ratón de campo; diversos tipos de aves (jilguero, carpintero, calandria, gavilán, águilas, cuervos, lechuzas, codornices, tezontle, cardenales); una gran cantidad de reptiles, en especial víboras (cascabel, casera, coralillo, shadu) y escorpiones (azul, verde, amarillo y negro) e insectos

importantes como el huaricho (avispa negra), las hormigas arrieras (escamoles) y una variedad de hermosas mariposas en primavera (Trejo, 2007).

### **Historia minera**

La plata fue descubierta en 1632 por una persona de la localidad llamado Lorenzo del Abra, que fue llevado a través de un estrecho sendero de 914 metros bajo un acantilado donde encontró una mina que podría ser explotada y a la que los pobladores llamarían “lomo de Toro” que se convirtió en una de las minas más importantes en el distrito al aportar cerca de 1.4-1.8 kilogramos de plata por tonelada métrica, pero como se sabe el mineral tiene que ser fundido para ser funcional por lo que se construyeron caminos y túneles para moverlo a donde se llevaría a cabo el proceso, “La Hacienda de Regla” a unos 130 km de distancia de la mina, lo que trajo abundancia y apogeo los alrededores e incentivo la explotación de otras minas cercanas hasta los inicios de la Guerra de Independencia en 1810 donde hubo una breve pausa debido a la falta de personal hasta iniciados los 1825-1828 donde la compañía mineral Real del Monte y la compañía angloamericana abrieron las minas de “La Cruz”, “Guadalupe” y “San Fernando”; hasta que en 1890-1901 después de cerrada la mina “Lomo del toro” se comenzaron a explotar las minas de “San Damián”, “San Guillermo” y “La Luz” como “respaldo” de “Lomo del Toro” que darían un tiempo de abundancia hasta que llegó la Revolución Mexicana en 1910, donde había muchos intereses encontrados y muy poca mano de obra, eso conflictuó la operación, lo que llevó a varias industrias como “Compañía Fundidora y Minera Zimapán”, “Empresa minera y fundidora de cobre Hidalgo” y “Familia Presisser” a operar sin el apoyo del distrito lo que hizo que los gastos fueran muy elevados y las ganancias muy pocas. En 1928 “Lomo del Toro” fue reabierto y re explorado por “La compañía minera mexicana negociación minera La Aurora” hasta la intersección con la mina “Los Balcones” para descubrir un yacimiento con gran cantidad de óxidos minerales, lo que reactivó la industria en Zimapán (donde ya se creía todo explotado) y llegó a dar en el periodo de 1929-1948 alrededor de 3.2 millones de kilogramos de plomo/plata mineral (Panczer, 1938).

Con el tiempo y la modernización de las minas y los procesos para extraer minerales han llevado a Zimapán a convertirse en un importante distrito en la industria produciendo cerca de 300 millones de dólares (hasta estudios en 1987) en plata, oro, plomo y zinc.

### **Geología y mineralogía**

Zimapán pertenece a la llamada “Sierra de los Volcanes” (Fig. 2) por el vulcanismo activo de la zona que hace posible encontrar minerales finos provenientes de Guanajuato (Guanajuato) y Zimapán (Hidalgo). En general toda esta área tiene un gran potencial en la industria minera.



**Figura 2.** Provincia mineral “Sierra de los Volcanes”. (modificado de Berstein, 1964, contraportada, copyright 1964 por la Universidad del Estado de Nueva York, Albany).

El distrito de Zimapán se dividió en 4 zonas mineras (García y

Querol, 1988): “El Carrizal”, “El Monte”, “San Pascual-Santa Gorgonia” y “La Luz-La Cruz”, donde se ha encontrado una gran variedad de minerales como plata, oro, plomo y zinc, así como otros que contienen en su estructura el arsénico (Cuadro 1) como un componente importante y que por su origen se pueden dividir en hipogénicos (minerales originales depositados por fluidos derivados de rocas ígneas) y supergénicos (resultados de procesos de alteración de los minerales originales), así como de tipo skarn (mezcla de silicatos de calcio, fierro, magnesio y manganeso con sulfuros) (Armienta *et. al.*, 1993).

De manera general se podría decir que Zimapán es una zona rocosa formada principalmente por esquistos, calizas, rocas calizas con esquistos de areniscas y lutolitas del Jurásico y Mesozoico, seguidos de fanglomerado, andesitas y basaltos del terciario con una cubierta reciente de fanglomerado del pleistoceno recubiertos con aluviones y depósitos. Todo esto bajo un proceso de metamorfosis (gracias a

los mantos típicos y las chimeneas característicos de México) que dan origen a los grandes yacimientos mineros a una profundidad de 35 metros con un diámetro de 65 metros (Armienta *et. al.*, 1993).

| <b>MINERAL</b>                          | <b>METAL</b> | <b>COMPOSICIÓN</b>  |
|---|--------------|---|
| Adamita                                 | Zn           | $Zn_2(AsO_4)(OH)$   |
| Arsenopirita<br>Lolingita<br>Escorodita | Fe           | FeAsS<br>FeAs <sub>2</sub><br>FeAsO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O |
| Mimetita<br>Hidalgoita                  | Pb           | $Pb_5(AsO_4)_3Cl$<br>$PbAl_3(AsO_4)(SO_4)(OH)_6$                    |
| Olivinita<br>Tenantita                  | Cu           | $Cu(AsO_4)(OH)$<br>$(Cu,Fe)_{12}As_4S_{13}$                         |

**Cuadro 1.** Minerales del As reportados en el Distrito minero de Zimapán. Tomado de "Estudio de reconocimiento de la contaminación por As en la zona de Zimapán, Hgo." (Armienta *et. al.*, 1993).



## MARCO TEÓRICO

### Suelo

El suelo es un cuerpo natural compuesto por diferentes fases (sólida, líquida y gaseosa) siempre con diferentes orígenes y proporciones que le van a otorgar características particulares según el área donde se estudie, así como el tiempo que ha transcurrido, el clima y profundidad al que estuvo expuesto, transferencias y transformaciones de energía y materia, espesor, etc. (Sposito,1989); éste se forma por la interacción de los sistemas atmosfera, hidrosfera y biosfera sobre la superficie de la geosfera y ocupa la interfase entre la geosfera y los demás sistemas en la llamada zona crítica (National Research Council, 2001; Brantley et al. 2007; Galan *et al.*, 2008) que es la parte más dinámica de la superficie de la tierra.

Se podría decir de manera general que el suelo es un recurso natural de gran importancia ya que es hábitat de millones de organismos, es soporte de infraestructura y lo más importante para este estudio, es un reactor natural y fuente de materiales no renovables (Sposito, 1989. UNESUR, 2004. Sepulveda, 2005), considerado así ya que todos los elementos que contiene (arcillas, limos, microorganismos, agua, aire, etc.) participan en procesos específicos (oxidación, reducción, hidrólisis, precipitación, adsorción, absorción, quelación, etc.) que ayudan a eliminar algunos contaminantes del ambiente, incluso en elementos como agua y aire (Bautista, 1999).

Se describe como un sistema abierto y dinámico donde la convergencia de sus diferentes fases dan como resultado la llamada “solución del suelo” que se compone por diferentes iones (algunos provenientes de otras fases, que son las más activas), entonces producen entre sí diversas reacciones (según sea el caso) como oxidación-reducción, adsorción y precipitación disolución, todo en control con el flujo de materia y energía procedentes de la atmósfera, hidrosfera y biosfera (Sposito, 1983; Bautista, 1999). El equilibrio de este se puede lograr a través de un largo periodo de meteorización y bajo condiciones estables, controladas principalmente por la energía solar que al igual controla el ciclo del agua y

alimenta los sistemas vivientes, en conjunto con la topografía y las propiedades de las rocas que lo forman (Galan *et. al.*, 2008).

### **Formación de rocas**

Existen 3 procesos fundamentales para la formación de rocas; ígneos, sedimentarios y metamórficos.

Las rocas ígneas se forman por la cristalización de material fundido de silicatos o magma (en la corteza) llamadas plutónicas (como el granito) o arrojados por una erupción volcánica (superficie) llamadas volcánicas (como el basalto), bajo condiciones de deficiencia de agua, químicamente reductoras, a alta presión y temperatura que al exponerse a la intemperie cambian drásticamente sus condiciones, por lo que a través del tiempo se desintegran por procesos de intemperismo o meteorización formando sedimentos o suelos .

Las rocas sedimentarias se forman a partir de la destrucción de otras rocas por la acción de diferentes agentes geológicos (bajo el agua, en mares, lagos y en depósitos de arena y polvo transportados por la erosión) y un proceso llamado petrificación, estas pueden ser (según su proceso) detríticas (cuarzo, mica, arcilla y fragmentos de roca), sedimentarias químicas a partir de minerales precipitados a partir de soluciones de agua (carbonatos de calcio y magnesio, sulfuros, óxidos e hidróxidos de hierro y sílice en forma de cuarzo), y las sedimentarias de origen orgánico, como el carbón o el petróleo que son de diferente composición y bajo diferentes procesos (Manahan, 2007).

Por último están las rocas metamórficas que se forman a partir de las rocas ígneas o sedimentarias que son afectadas por presión y temperatura que modifican su composición química, forma y estructura, como por ejemplo la formación de mármol a partir de la arcilla.

Al estar unidos cada uno de estos procesos (intercambios y conversiones) se creó un ciclo de las rocas (Fig. 3) para poder describirlos y unificarlos.

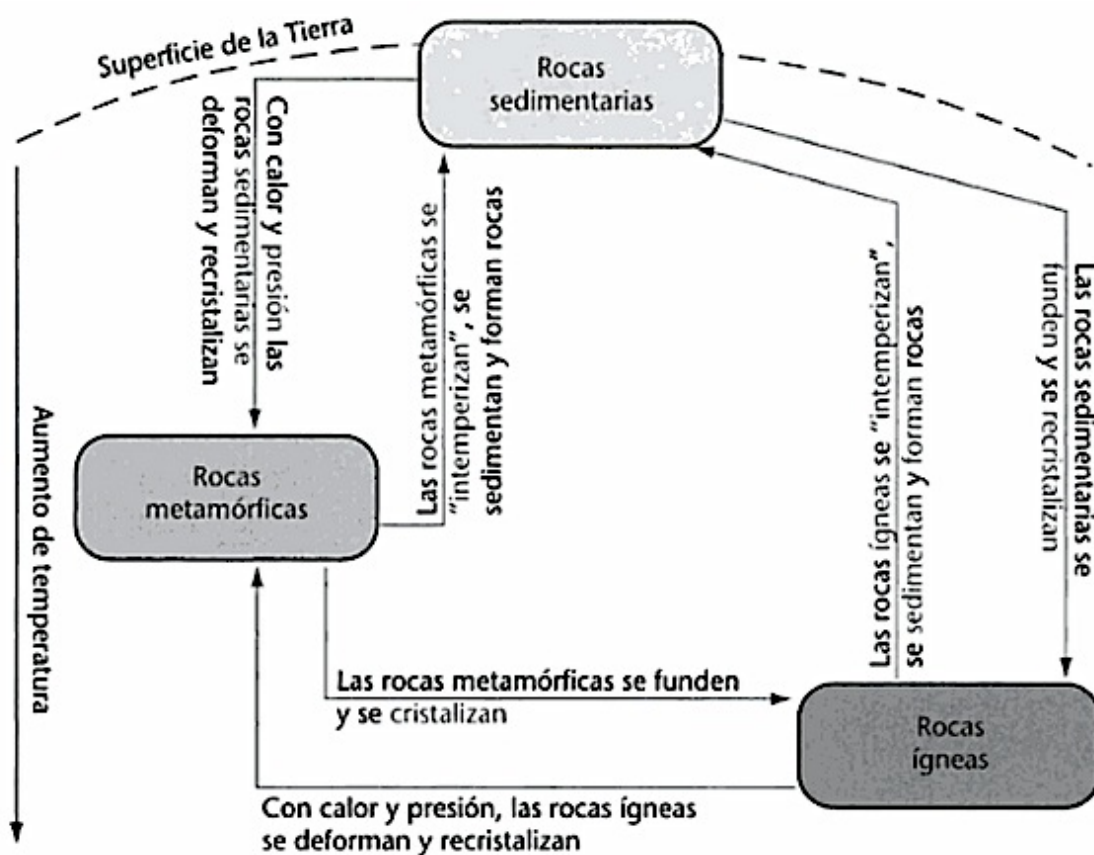


Figura 3. Ciclo de las rocas. (Manahan, 2007)

### Mineral (definiciones)

Hay diversas definiciones de lo que es un mineral y dependen del contexto en el que se maneje, por ejemplo está el geológico que lo define "como una sustancia natural inorgánica de composición química definida" o en una descripción más orientada a lo capitalista donde "un mineral puede ser un mineral metalífero o un agregado de minerales metalíferos mezclados en diferentes proporciones con otros elementos, que desde diferentes puntos de vista, se puede obtener alguna ganancia o se pueden tratar para mejorar su rendimiento y así poder lucrar con lo extraído" (Evans, 1993). En general todas las definiciones van orientadas o hacen énfasis al material del que se puede extraer un metal y así obtener beneficios económicos de este proceso en yacimientos, clavos de mineral, depósitos o

reservorios (*Kemp, 1909 en Evans, 1993*) por ejemplo la definición de Craig (*1989 en Evans, 1993*) donde dice que “los minerales de mena son definidos por aquellos metales que son extraídos de ellos” concuerda con la definición de Noetstaller (*1988*) en vez de llamarlos “de mena” los llama “minerales industriales”, donde no solo engloba lo que es un mineral, sino cualquier material de otra naturaleza del cual se pueda extraer algo que tenga cierto valor económico o de algún uso en la industria como minerales metálicos, combustibles minerales, piedras preciosas, asbestos, granito, etc.; pero de manera general se puede hacer una breve clasificación como: metálicos, no metálicos, combustibles fósiles y agua.

### **Extracción de minerales**

Existen diferentes métodos para poder extraer un mineral, cada uno depende del ambiente en el que se encuentre así como los recursos y la tecnología que se tenga al alcance. De manera muy general se podrían clasificar en:

- A cielo abierto: cuando el yacimiento puede ser explotado en la superficie.
- Del subsuelo: se tiene que excavar a una cierta profundidad para poder extraer el mineral.
- Cernido: búsqueda de minerales en suelo o arena, cerniéndola y pasándola por corrientes de agua.
- Por bombeo: remoción de grandes cantidades de arena desde el fondo de los ríos e incluso lagos.

La materia prima para la obtención de un metal es la mena, que se define como una roca que puede ser minada con una finalidad económica y pueden ser de óxidos (Fe, Cu, Au), sulfuros (Ni, Zn, Hg, Pb, Mo) o haluros (F, Cl, Br, I).

El primer paso para el proceso minero es la prospección, donde se buscan zonas con potencial de yacimiento minero, para ser explotados a través de estudios de campo (gravimetría, densitometría, estudios geológicos, etc.) para después pasar a la exploración donde se hace una evaluación física del área para determinar el

valor económico del yacimiento encontrado así como la construcción de caminos y colocación de instalaciones para pasar a la etapa de explotación (perforación, uso de explosivos, colocación de rieles, etc.) donde se transforma por completo el ambiente que lo rodea (Dótor, 2007).

El proceso más utilizado para la purificación de minerales en Zimapán es el de flotación selectiva (Fig. 4), que se basa en la mezcla de las rocas removidas, trituradas y molidas con algún líquido o reactivo (Cuadro 2) y su reacción (sistema sólido-agua, sólido-aire y agua-aire), ya sea hidrofóbica (flotan) o hidrofílica (hunden) ante la adhesión de las partículas a las burbujas inducidas por un agente espumante estable (comúnmente aceite de pino y alcoholes superiores) que dependerá de las características del mineral que se desee recuperar.

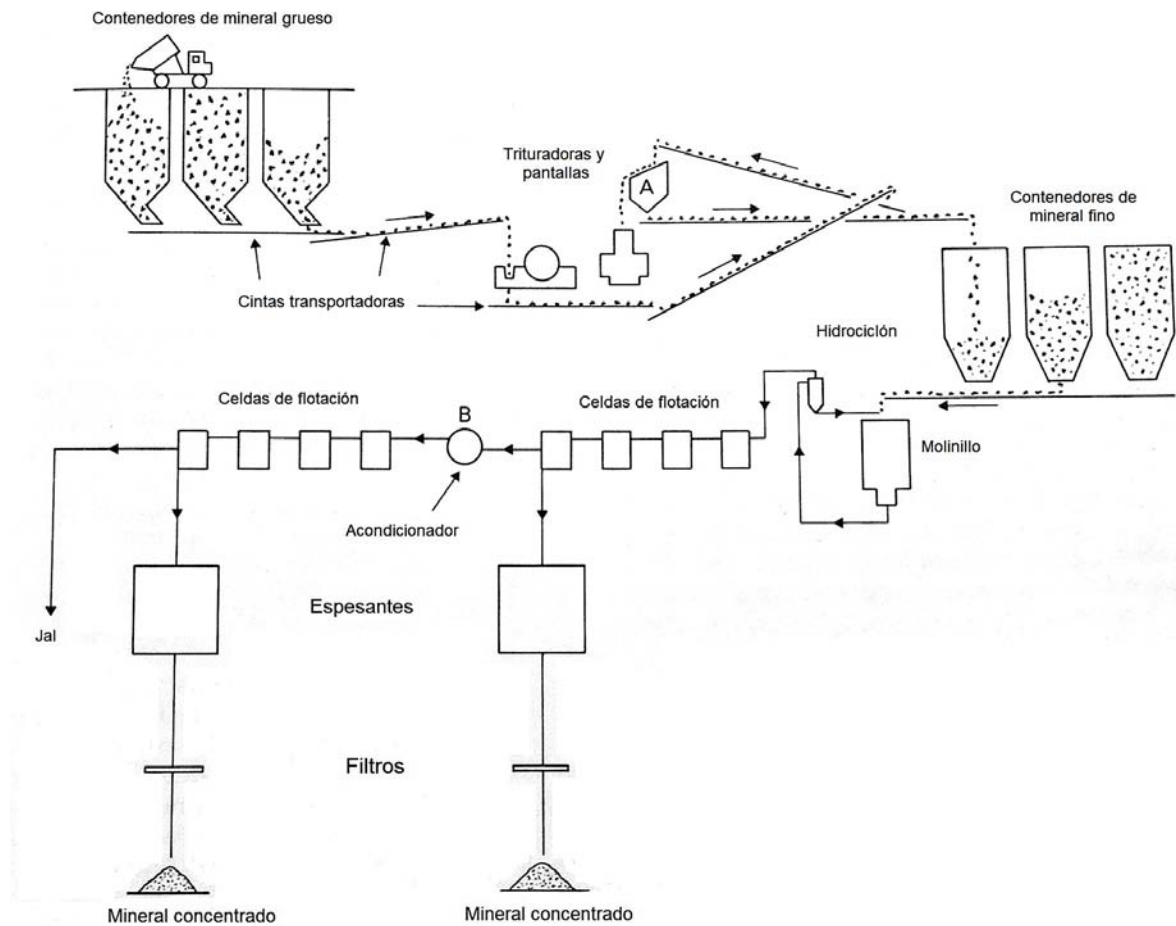


Figura 4. Diagrama simplificado del proceso de molino modificado. (Evans *et. al.*, 1993).

| CLASE                              | USO   | EJEMPLOS DE REACTIVOS   |
|------------------------------------|---|---|
| <b>Reactivos de flotación</b>      |   |   |
| <i>a)Espumantes</i>                | Actuar como medio de flotación.   | Superficies orgánicas activas: Aceite de pino, propilengicol, alcoholes alifáticos, ácido cresílico.  |
| <i>b)Colectores</i>                | Un selectivo para recubrir partículas con una superficie hidrofóbica atractiva a las burbujas de aire.  | Agua soluble, superficies orgánicas activas como aminas, ácidos grasos y xantatos.  |
| <b>Modificadores</b>               |   |   |
| <i>a)Reguladores de pH</i>         | Cambiar el pH para promover la flotación.   | Limadura, limadura hidratada, calcita, ceniza de sosa, hidróxido de sodio, amoniaco, ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido clorhídrico.                     |
| <i>b)Activadores y depresores</i>  | Modificar selectivamente la respuesta de flotación de los minerales presentes.  | Superficies orgánicas activas y varias inorgánicas como sulfato de cobre, sulfato de zinc, sulfuro de sodio, nitrato de plomo, limadura, silicato de sodio. |
| <i>c)Aceites</i>                   | Modificar la espuma para que actúe como colector.   | Queroseno, aceites combustibles y de alquitrán.   |
| <b>Floculantes</b>                 | Promover la formación de partículas mayores y mejorar la eficiencia de la sedimentación a través de puentes entre estas y partículas más pequeñas.              | Arcillas, hidróxidos metálicos, polisacáridos, derivados de almidón.  |
| <b>Coagulantes</b>                 | Promover la formación de partículas grandes y mejorar la eficiencia reduciendo la red eléctrica de las fuerzas repulsivas en las superficies de las partículas. | Sulfato férrico y ferroso, sulfato de aluminio, cloruro férrico.  |
| <b>Reactivos hidrometalúrgicos</b> | Para seleccionar minerales de lixiviación.  | Ácido sulfúrico, cianuro de sodio.  |
| <b>Oxidantes</b>                   | Para oxidar el agua de proceso.   | Peróxido de hidrógeno, hipoclorito de sodio, cloruro de hierro, permanganato de potasio.  |

**Cuadro 2.** Ejemplos más comunes de reactivos de flotación, modificadores, coagulantes, reactivos hidrometalúrgicos y oxidantes (Lottermoser, 2010).

## Jal minero

Un “jal minero” es la fracción mineral económicamente no viable, es el resultado del proceso de la concentración del mineral y más del 90% de los constituyentes del yacimiento del que se extraen metales base y preciosos (Jambor & Blowes, 1994). La separación efectiva del metal durante el proceso metalúrgico requiere que el tamaño del mineral sea de una arena o una arcilla a través de algún proceso, ya sea por flotación selectiva, lixiviación química o asentamiento gravitacional después de haber pasado las rocas originales por procesos de trituración para mezclarlas con agua (y en algunos casos pequeñas cantidades de reactivos químicos) para terminar en una mezcla en forma de lodo o totalmente líquida con un porcentaje de materiales finos (Cortinas, 2004) para después ser transportados a presas o depósitos (a veces construido con los mismos materiales obtenidos en el jal pero de partículas más gruesas) a través de ductos (Blowes *et. al.*, 2003).

La forma en que se depositan los jales en las presas influye directamente en su comportamiento, así como la constitución de capas de diferente grosor de partículas y humedad (Pérez, 2005) para que con el paso del tiempo y bajo la acción de la gravedad sufran el proceso de consolidación, es decir, al aumentar la carga sobre el suelo, poco a poco irá disminuyendo el volumen en una especie de compactación donde se pueden o no modificar las formas de los elementos que lo conforman (Juárez *et. al.*, 2005); muchas veces este proceso se ve afectado por la clasificación hidráulica del tamaño de grano después de la descarga del jal, por lo que en general presentan dos ambientes; una zona subaérea con sedimentos fluviales de alta energía con tamaño de grano de arena gruesa (puede extenderse fuera del punto de descarga, que la mayoría de las veces son meandros de pequeños arroyos) y una zona lacustre en ambientes de baja energía con sedimentos de grano fino (hay agua estancada en la presa) (Pérez, 2005).

La formación de un jal trae consigo la modificación de los minerales que aun contiene, por eso Jambor y Blowes (1994) proponen una clasificación

mineralógica, desde los minerales no alterados químicamente respecto a los que sí:

- **Minerales primarios:** Aquellos que provienen de los procesos metalúrgicos de extracción de metales (minerales de ganga y algunos de mena) que solo han sido intervenidos de manera física para después ser depositados en la presa sin presentar otro cambio.
- **Minerales secundarios:** Estos se forman dentro de la presa principalmente por precipitación de los constituyentes derivados de las reacciones de oxidación e hidrólisis cerca de la superficie y se pueden separar en óxidos e hidróxidos, sulfatos, carbonatos, sulfuros secundarios y fases adsorbidas.
- **Minerales terciarios:** Aquellos que cristalizan cuando un jal comienza a drenarse en el depósito (secado). Algunos constituyentes como yeso y sulfatos ferrosos precipitan en los poros del jal dándole cohesión y cementándolo rígidamente haciendo que afloren minerales de sulfatos (como el yeso).
- **Minerales cuaternarios:** Minerales que se forman durante el almacenamiento después de haber drenado las muestras.

Los agentes lixiviantes son muy importantes para los procesos de tratamiento de minerales, tanto técnicamente como a nivel económico y depende (en su mayoría) de la proporción en cuanto a la concentración del reactivo y se preparan dependiendo de diversos factores como la solubilidad y estabilidad (hidrólisis). En función de sus características y de lo que se busque obtener, se pueden emplear agentes oxidantes (captación de electrones) o agentes reductores (suministra electrones) en un medio acuoso.

Para favorecer las condiciones oxidantes en la lixiviación estática, se añade al sistema agua oxigenada (ITGE, 1991) y el borohidruro de sodio suele utilizarse como agente reductor poco energético que necesita ser diluido en agua básica para poder acentuar su reacción.



El cambio de medio y los procesos en los sistemas de lixiviación de jales mineros trae consigo cambios importantes con el paso del tiempo; por ejemplo, el cambio de un ambiente oxidante a uno reductor.

**Movilidad y solubilidad de elementos**

La solubilidad es la cantidad de un elemento que puede disolverse en un solvente (en este caso agua) y es un factor determinante en su disponibilidad en el ambiente, depende de diferentes factores como su polaridad (compuestos no polares suelen ser más móviles, ya que los polares se concentran en la materia orgánica del suelo), la sorción (tanto absorción como adsorción) y su volatilidad (Hg y Se tienen formas volátiles).

La movilidad de un elemento (contaminante en este caso) no solo depende de su especiación química sino también de los diferentes parámetros del suelo que los contiene (pH, materia orgánica, mineralogía, etc.) ya que estas condiciones regularán su disponibilidad al formar complejos, precipitados o minerales con distintos elementos donde su movilidad será diferente o más compleja (Fig. 5)

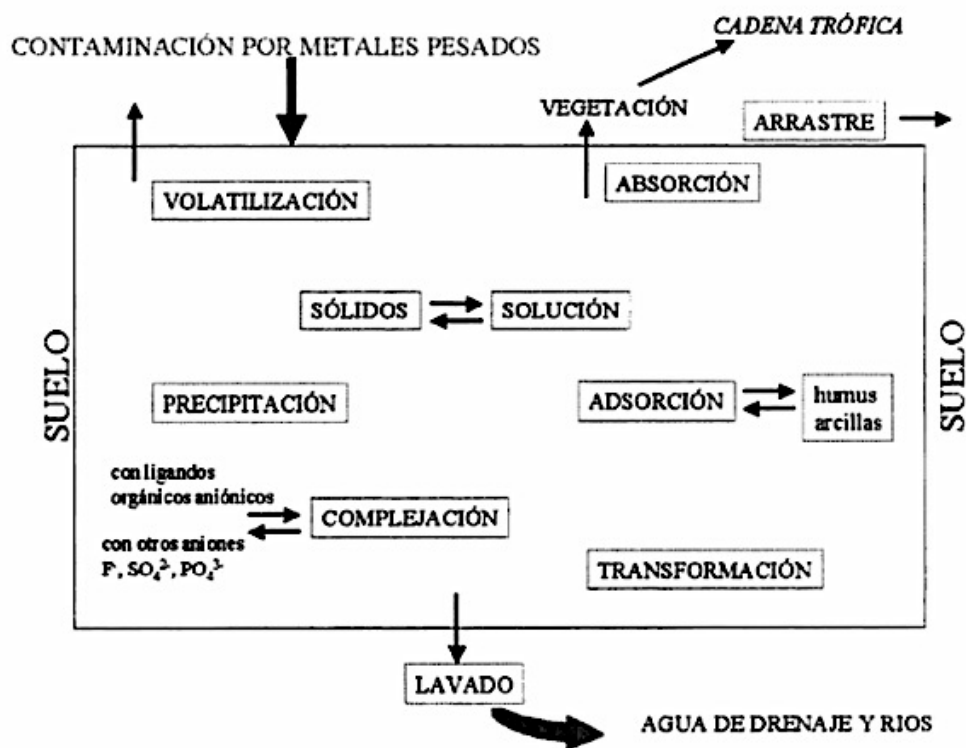


Figura 5. Dinámica de los contaminantes en el suelo (Cruz-Guzmán, 2007).

(Galán, 2008).

Muchos metales muestran mayor solubilidad en valores ácidos de pH, en algunos casos generados por la oxidación de otros minerales, por ejemplo, el desarrollo de este proceso en la pirita y pirrotita aumenta la solubilidad de metales como Cu, Zn, Co, Ni y Pb así como la capacidad para atacar los minerales de ganga como silicatos (liberando Al y Mn) junto con otros elementos (Seal & Hammarstrom, 2003).

### **Toxicidad de metales y metaloides**

Un metal pesado es definido como un elemento con una densidad mayor de 5 µg/mL, generalmente los más comunes en las descargas al ambiente por medio de residuos son: Cadmio (Cd), cromo (Cr), cobalto (Co), cobre (Cu), hierro (Fe), mercurio (Hg), manganeso (Mn), molibdeno (Mo), níquel (Ni), plomo (Pb) y zinc (Zn) (EPA, 1997).

Un metaloide como lo es arsénico (As) no es encontrado en una mina explotable del elemento en sí, pero se obtiene como subproducto de la explotación de otros (Al, Pb y Cu); tiene muchas aplicaciones en la industria metalúrgica (aleaciones) y en la química para la elaboración de medicamentos y plaguicidas (industria considerada como la principal fuente de contaminación de As).

Entre los desechos mineros, los metales pesados (y As) son considerados los más peligrosos y tóxicos para la salud a causa de ser persistentes en el ambiente (difícilmente degradados) ya que tienen la capacidad de penetrar en las fuentes de agua de la biota (como los mantos subterráneos) o en la atmosfera, incluso pueden bioacumularse en diferentes seres vivos (animales plantas).

#### ***-Cadmio (Cd)***

Es un metal blando de color plateado que se encuentra asociado con minerales de zinc, plomo y cobre; su forma más soluble es el sulfato de cadmio y el cloruro de cadmio. Se usa en baterías, pigmentos, recubrimientos electrolíticos, estabilizadores para plásticos y aleaciones sin fierro (instrumentos fotovoltaicos por ejemplo). Comúnmente es liberado al ambiente durante la extracción y

refinación de metales no ferrosos, manufactura y aplicación de abonos de fosfato, quema de combustibles fósiles y la disposición e incineración de basura. En el aire (óxido, cloruro o sulfato) se encuentra en forma de vapores o partículas y puede ser transportado a través de largas distancias para ser depositado sobre la superficie del suelo donde su movilidad depende de factores como pH y la cantidad de materia orgánica, ya que el Cd se adhiere fuertemente a ella y por este medio entrar a la cadena alimentaria cuando los organismos (planta y/o animales) la consuman. En el agua el Cd existe como un ión hidratado o como un complejo iónico que se puede asociar a otras sustancias, tanto orgánicas como inorgánicas, las formas solubles se movilizarán en el agua y las inmóviles (insolubles) se depositarán en los sedimentos de los cuerpos de agua.

La exposición más importante se da por la ingesta de hojas de hortalizas así como el consumo de tabaco; de forma inhalada y en la ingesta de agua solo se han considerando importantes las personas que viven cerca y consumen agua de lugares afectados por industrias liberadoras de cadmio.

El Cd que entra al cuerpo va directamente a los riñones y al hígado donde puede permanecer años y ser evacuado de forma paulatina a través de la orina y las heces. En caso de exposición crónica, pueden presentarse daño pulmonar, enfermedades renales, aumento en la fragilidad de los huesos, anemia, problemas hepáticos y lo más importante, lo han relacionado directamente con el cáncer de pulmón (ATSDR, 2012).

### ***-Plomo (Pb)***

El plomo es un metal pesado de color gris-azulado que raramente se encuentra en forma de metal en la naturaleza. Es resistente a la corrosión, fácil de moldear y tallar y puede combinarse con otros metales para formar aleaciones que son muy comunes en componentes de cañerías, baterías, pesas, proyectiles y municiones, revestimiento de cables y láminas usadas para evitar la radiación, baterías para automóviles y otros vehículos. Muchos compuestos de plomo se usan como pigmentos en pinturas, barnices para cerámicas y en materiales de relleno y durante muchos años se usó como tetraetilo de plomo para aumentar el octanaje

de la gasolina (este uso se ha disminuido). El plomo en el ambiente se encuentra de manera natural pero ha aumentado de manera exponencial por la actividad humana (industria, uso de combustibles fósiles, minería). Cuando el plomo cae al suelo se adhiere a partículas en el suelo y permanece en la capa superior, una pequeña cantidad de plomo puede entrar a cuerpos de agua movilizados a través del agua de la lluvia y algunas veces por la filtración de aguas residuales con pH ácido.

La exposición ocurre comúnmente en personas que se encuentran cerca de algún foco de liberación de plomo (casas antiguas, vertederos, áreas de minería, incineradores) al respirarlo, consumir agua que lo contiene, ingerir alimentos o tragar polvo o tierra que lo contiene, incluso el uso de joyería barata. El plomo es una partícula muy grande así que no entra a los pulmones, pero al estar en contacto con la boca y el esófago, esas partículas son tragadas; la mayor parte de esas partículas se concentran en la sangre que lo distribuye a órganos y tejidos, y después de varias semanas el plomo se moviliza hacia los huesos y dientes. El plomo se elimina (cuando se logra) a través de las heces fecales, cuando el plomo permanece afecta principalmente al sistema nervioso; produce anemia, debilidad de huesos, daño renal, abortos, disminución en el conteo de espermatozoides e incluso envenenamiento y cáncer que terminan en el deceso de las personas expuestas. (ATSDR, 2007).

### ***-Arsénico (As)***

El arsénico es un metaloide ampliamente distribuido en la corteza terrestre sólido y de un color gris acero que comúnmente se encuentra combinado con otros elementos como el oxígeno, cloro, azufre (inorgánico), carbono e hidrógeno (orgánico). El arsénico se encuentra principalmente unido a minerales que contienen cobre o plomo que al ser sometido a procesos con altas temperaturas lo liberan en forma de un polvo fino que entra directamente a la atmosfera. Anteriormente el arsénico se utilizaba como preservativo de madera en forma de arsenato cromado de cobre, en plaguicidas como arsenato de metilo bisódico y en forma de aleaciones o mezclas con metales se usa para baterías de automóviles.

El arsénico es relativamente móvil, ya que está de forma natural en suelo, aire y cuerpos de agua; este no puede ser destruido, solamente modificado al reaccionar con oxígeno o con otras moléculas presentes en el aire, el agua o el suelo o sedimento; por estas mismas razones el consumo humano de arsénico es algo muy común, en especial en la ingesta (alimentos –mariscos especialmente-, agua, incluso suelo), la verdadera peligrosidad es cuando la exposición es excesiva, es decir, vivir en zonas con niveles altísimos de forma natural, vivir cerca de zonas industriales que no manejan bien sus residuos, exposición ocupacional, pulir madera tratada con arsénico, y lugares donde en el pasado se utilizó arsénico, ya sea en productos de uso doméstico o en las cosechas.

El arsénico viaja rápidamente a la corriente sanguínea (dependerá de la cantidad y el tipo de arsénico), si es inhalado, permanecerá primero en los pulmones, si es contacto cutáneo será mínima la cantidad absorbida. El arsénico es expulsado por medio de la orina y depende de su origen, ya sea inorgánico (tarda meses) o orgánico (bastan un par de días). Los daños al cuerpo humano dependen de la cantidad ingerida y varían; van desde irritación estomacal, náuseas, vómito, diarrea, reducción en la producción de glóbulos rojos y blancos (fatiga, ritmo cardíaco anormal, contusiones, alteraciones de los nervios), daño renal, hasta cuadros de alteraciones graves en piel (oscurecimiento, aparición de callos y verrugas) e incluso se le ha relacionado con el cáncer de hígado, vejiga y pulmones (ATSDR, 2007).

### **-Zinc (Zn)**

El zinc es un elemento común en la corteza terrestre existente de un color blanco azulado tanto en el aire como en el suelo y el agua, y por lo tanto está presente en todos los alimentos. De forma pura (en polvo) podría estallar ante la presencia de la humedad y de forma metálica es usado ampliamente en la industria como revestimiento de metales (principalmente el hierro) para prevenir el enmohecimiento y la corrosión (galvanización); también es usado para crear aleaciones como el latón y el bronce. El zinc también puede mezclarse con otros elementos como lo son el cloro, oxígeno y el azufre; estos son encontrados

comúnmente en sitios de desechos peligrosos como cloruro de zinc, óxido de zinc, sulfato de zinc y sulfuro de zinc (la mayor forma encontrada en la naturaleza) y son usados ampliamente en la industria e incluso por las farmacéuticas en suplementos, bloqueadores solares, ungüentos, desodorantes y champús.

Como bien es sabido, el zinc es un elemento esencial (el cuerpo lo necesita en pequeñas cantidades) por lo que es común encontrarlo en alimentos y bebidas, incluso en el aire que respiramos, así que la forma más común de superar la ingesta recomendada es vivir cerca de una zona industrial o de forma ocupacional (trabajar en mineras, soldaduras, manufacturación de latón o cobre, materiales galvanizados, producción de caucho, linóleo, pintura, etc.). El zinc puede entrar al cuerpo a través del sistema digestivo, pulmones e incluso (pero en menor cantidad) por la piel; este viaja por la sangre y llega hasta los huesos, donde puede depositarse por un largo periodo para después abandonar el cuerpo por medio de la orina y las heces. Cuando el zinc se acumula en los pulmones produce una enfermedad llamada “fiebre de vapores de metal” que es reversible al detenerse la exposición, cuando la ingesta supera los límites produce calambres estomacales, náuseas, vómito, anemia, daño al páncreas y disminución de HDL (colesterol bueno o lipoproteína de alta densidad) en sangre (ATDSR, 2005) y se ha relacionado a la poca capacidad de poder metabolizar otros elementos como el hierro o el cobre; su acumulación a nivel hepático es una de las razones de la colestasia progresiva (interrupción de la excreción de bilis en mujeres embarazadas) (Olivares *et. al.*, 2010) y se relaciona a la hipercincemia (exceso de Zn en sangre) directamente con la afectación de niños entre 2 y 4 años con el síndrome de Chediak-Higashi (Goyo *et. al.*, 1985) y con niños autistas (Faber *et. al.*, 2009).

### **-Hierro (Fe)**

Es el cuarto elemento más abundante en la corteza terrestre, es un metal maleable de color gris plateado y con propiedades magnéticas que se encuentra comúnmente en compuestos como la hematita, limonita, piritas y cromitas. Es el elemento más explotado y uno de los más móviles. Los procesos para explotar el

hierro (combustión, degradación física de las materias primas, reacciones químicas entre los elementos de los procesos) generan una gran cantidad de contaminantes ya sea en forma de partículas, humo negro, óxidos metálicos tóxicos y CO<sub>2</sub>.

El hierro al ser un elemento esencial, se encuentra en alimentos tanto de origen animal como vegetal, pero el consumo excesivo de este (la mayoría por exposición ocupacional, consumo de alimentos y/o bebidas contaminadas, inhalación) afecta la salud. La acumulación excesiva de hierro se le conoce como hemocromatosis, donde el hierro se va depositando gradualmente en órganos y tejidos y que de no ser tratada los daña de forma permanente; tiene síntomas como fatiga, debilidad, pérdida de peso, dolor abdominal y en articulaciones; esta acumulación también puede provocar conjuntivitis, coriorrinitis, rinitis, siderosis (neumoconiosis benigna) e incluso se le relaciona con cáncer pulmonar (CDC, 2011).

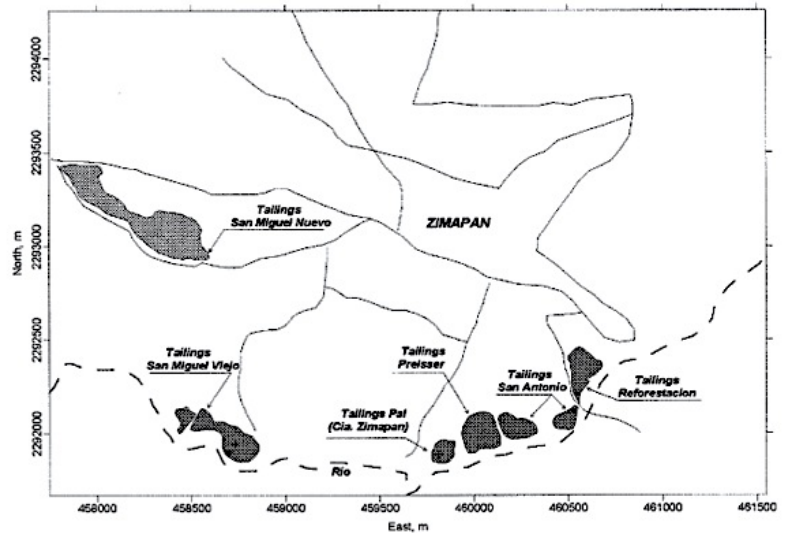
### **Especiación de los metales pesados y metaloides**

La cantidad de contaminantes (metales pesados y As) no es una medida representativa de la posible toxicidad y disponibilidad de este, ya que no solo influye el tipo al que pertenezca (origen), sino también la forma química en la que se presenta (especiación) ya que esta regula directamente su grado de toxicidad ya que muchos de estos elementos aparecen en formas de baja asimilabilidad, actividad y movilidad geoquímica, que se relaciona comúnmente con el contenido de compuestos escasamente solubles (sulfuros, hidróxidos, fosfatos, etc.) (*Cruz-Guzmán, 2007*), es decir que cada elemento puede presentarse de distintas maneras (complejos orgánicos, inorgánicos, adsorbidos a superficies, precipitados, etc.), ya sea en un sistema acuático o terrestre. Por ejemplo las especies solidas tienden a ser menos móviles que las disueltas o coloidales (*Dótor, 2007*).

## Fuentes de contaminación y el enfoque a Zimapán

La contaminación ambiental puede ser causada por diferentes factores que incluyen tanto procesos naturales como antropogénicos. Cuando hablamos de una fuente natural es por la existencia de estos en la corteza terrestre que se ven expuestos al ambiente a través de la intemperización, erosión, o inyectada a la atmosfera por actividad volcánica, o por la alteración de su origen principalmente por actividades humanas como la extracción minera y la refinación de sus productos y las fuentes “antropogénicas” como los efluentes industriales, emisiones vehiculares, residuos orgánicos de origen urbano, etc.

La concentración de estos contaminantes en el medio ambiente se asocia directamente con el crecimiento y desarrollo de diversas industrias como la minera (extracción y fundición) así como la extracción y quema de combustibles fósiles (Bradl, 2005; Callender, 2004). Este incremento desmedido de liberación de elementos tóxicos al ambiente trae consecuencias importantes ya que nos regimos a través de ciclos donde la afectación de uno desencadena una serie de cambios a nivel general en cuanto a flora, fauna, suelos y cuerpos de agua (Fig. 6). La investigación enfocada a la contaminación en Zimapán comenzó en 1992-1993 debido a la presencia importante de As en aguas subterráneas (hasta 1 mg/L) que se suministraba como agua de consumo local, ocasionada por la presencia natural en las rocas nativas del lugar y sus procesos geoquímicos (Armienta *et. al.*, 1997, 2001; Rodríguez *et. al.*, 2004) que dio paso a diversas



**Figura 6.** Presas de Jales presentes en el municipio de Zimapán (Mendez y Armienta, 2003).



investigaciones, no solo enfocadas al As, sino a diversos metales y elementos peligrosos para la salud humana, lo que hizo voltear la mirada a la industria minera tan común en ese estado; lo que llevó al análisis de diversos yales mineros (Fig. 7) y los procesos que tienen al interactuar con el ambiente, en especial el drenaje ácido de mina.



Figura 7. Diagrama de la introducción de contaminantes hacia el medio ambiente y su impacto en cada uno de los caracteres, funciones y estructuras de las poblaciones de seres vivos (Connell y Miller, 1984).

## METODOLOGÍA

### Recolección y preparación de muestras



**Figura 8.** Banco de residuos (jales rojos).

Se realizó un solo muestreo en época de estiaje (“sequía”) sobre los bancos de residuos (jales) (Fig. 8) con una pala de plástico en bolsas con sello hermético (ziploc) con el uso debido de guantes, no solo por proteger la integridad de las muestras, sino también por seguridad sanitaria para el que realiza el muestreo. Se



**Figura 9.** Pulverizador de anillos.

rotuló debidamente y se colocó en una hielera para tratar de mantenerlas a 4°C y así conservar sus propiedades. Se tomó alrededor de 1kg de muestra a la que se le retiró el exceso de agua y se dejó secar a temperatura ambiente, tratando de eliminar en la mayor parte posible materia orgánica (ramas y hojas).

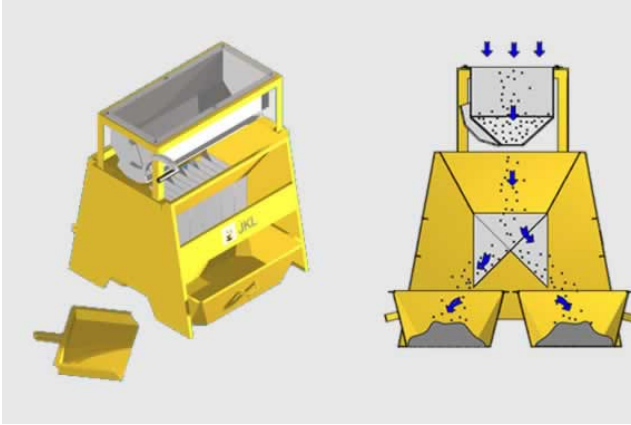


Figura 10. Cuarteador Jones.

El siguiente paso fue tratar de desaglomerar la mayor posible para determinar si el uso de <sup>1</sup> molino (Fig. 9) fuese necesario para después reducir la cantidad de muestra utilizando un cuarteador tipo “Jones” (Fig. 10) y obtener una muestra lo más homogénea posible, para después usar un mortero en una cápsula de

amatista para disminuir el tamaño de la partícula y así separar la fracción <63 micras con el uso de un tamiz 230.

### **pH (9045D)**

El método 9045D es un procedimiento para medir pH en muestras de suelos o desechos sólidos, lodos, o líquidos no acuosos, pero aun así, si el agua está presente no debe constituir más del 20% del volumen total de la muestra.

El material que se usó fue agua desionizada, agitador magnético, parrilla de agitación, balanza analítica, estándares (buffer) de pH 4, 7 y 10, potenciómetro<sup>2</sup> (con termopar) y vaso de precipitado según sea el volumen que se busque obtener. El primer paso fue calibrar el potenciómetro usando los estándares 4, 7 y 10, respectivamente se colocaron en proporción 1:1 (20 ml de agua por 20 g de suelo) en un vaso de precipitados con un agitador magnético para colocarlo en una parrilla de agitación por 5 minutos.

Después de la agitación se dejó en reposo por 15 minutos hasta lograr ver la parte higroscópica (acuosa) suspendida; en caso de que no se lograra separar se debió repetir el experimento pero con una proporción 1:2 (20 g de suelo por 40 ml de agua) (EPA, 2004).

---

<sup>1</sup> Pulverizador de anillos marca *Bico* de carburo de tungsteno a malla 200 (aprox).

<sup>2</sup> Potenciómetro OAKTON (pH, conductividad, STD, °C, °F).

## Experimentación con pH 4 y 6

Los metales son poco móviles en suelos (a excepción de pH ácidos) y tienen a acumularse en la parte biológicamente más activa para ponerse al alcance de los organismos que dependan de este, ya que algunos de ellos son nutrientes necesarios (Fig. 11). La mayoría de estos tienden a ser más móviles en pH ácidos ya que este parámetro afecta a la formación de especies químicas como hidróxidos o carbonatos. En medios con



**Figura 11.** Relación de pH con la disponibilidad de nutrientes en suelo, tomado de <http://www.hydroenv.com.mx>.

tendencia alcalina los metales pueden formar complejos con algunos hidróxidos y en pH moderadamente altos pueden precipitar en algunos hidróxidos (Cruz-Guzmán, 2007); por ejemplo, el  $Fe^{2+}$  tiene una solubilidad moderada, mientras que para  $Fe^{3+}$  es muy baja, se precipita como hidróxido de Fe cuando el pH es mayor a 3 estabilizándose al formar coloides o complejos con materia orgánica, por otro lado la solubilidad del Pb y el Cu es relativamente baja y está restringida por la adsorción en óxidos de Fe y Mn y la solubilidad del As en ambientes oxidantes es controlada por la coprecipitación de hidróxidos de Fe, pero en ambientes reductores o pobres en Fe puede ser relativamente móvil (Rose *et. al.*, 1990).

Se utilizaron las mismas proporciones sólido/líquido para obtener los elementos l geodisponibles (1:20), con la única variante de acidificar el agua empleando ácido nítrico ( $HNO_3$ ) hasta llegar al pH requerido, este caso 4 y 6.

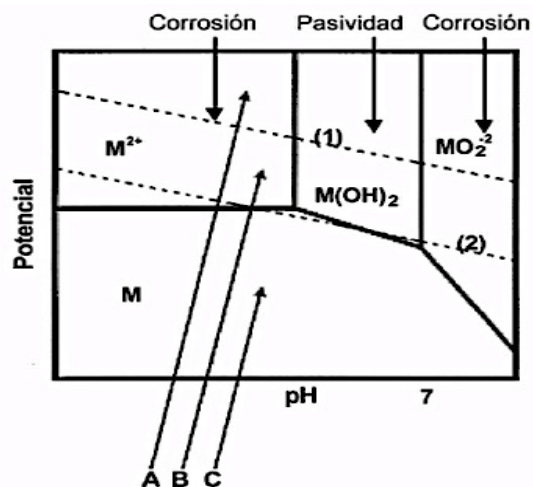
### Experimentación en un medio oxidable y uno reductor (medición de Eh)

El potencial de óxido-reducción es responsable del estado de los metales o metaloides ya que pueden producir un cambio directo en la valencia de ciertos metales (de  $\text{Fe}^{3+}$  a  $\text{Fe}^{2+}$ , siendo los iones reducidos los más móviles) y así influir directamente con su movilidad, por lo que se elaboraron los diagramas Eh-pH (Pourbaix) para observar el comportamiento de compuestos de metales pesados (Fig. 12) a un cambio de condiciones ambientales (Cruz-Guzmán, 2007). Se buscó lograr condiciones oxidantes por medio del uso de peróxido de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) y condiciones reductoras por medio de borohidruro de sodio ( $\text{NaBH}_4$ ) preparado

a 0.1 M en agua con hidróxido de sodio ( $\text{NaOH}$ ) 0.05 M, como agente reductor, siguiendo las proporciones de NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004 (viernes 2 de Marzo de 2007) para geodisponibles, 1:20 (exceptuando agitación en medio reductor, para no introducir oxígeno por medio de la aireación) para después medir su potencial redox ( $\text{Eh}^3$ ) y los contaminantes liberados.

### Digestión total con agua regia y agua regia inversa en horno de microondas<sup>4</sup>

El ácido clorhídrico tiene la capacidad de disolver minerales, carbonatos y algunos metales más activos que el hidrógeno (el zinc por ejemplo), en forma muy concentrada se convierte en un reductor suave que tiene la capacidad de disolver



**Figura 12.** Esquema de diagrama de Pourbaix. Donde i) Reacciones independientes del pH; ii) Líneas verticales: reacciones dependientes de pH pero independientes de Eh; iii) Líneas inclinadas: Reacciones con intercambio de  $e^-$  y cambio de pH. Por lo que zona M inmune a la corrosión, zonas  $\text{M}^{2+}$  y  $\text{MO}_2^{-2}$  de productos disueltos estables (insolubles, con dificultad de disolución). Donde A/1) reducción de los protones de agua; C/2) reducción del oxígeno disuelto y B donde el agua es termodinámicamente estable (Pancorbo, 2011).

<sup>3</sup> Profesional Plus. Professional Series. YSI.

<sup>4</sup> Horno de microondas Mars Xpress (Fig. 13).

los óxidos superiores del plomo y manganeso, a diferencia del ácido nítrico que tiene una acción oxidante muy fuerte por lo que ataca metales situados por debajo del hidrógeno como el mercurio, la plata, el cobre y el antimonio, incluso el hierro y el aluminio se “pasivan”. Este ácido se usa en la disolución de metales inactivos, aleaciones y sulfuros insolubles, CuS y PbS por ejemplo (Riaño, 2007). Es por eso que al combinarse (proporción HNO<sub>3</sub> 1:3 HCl para un agua regia normal y una proporción HNO<sub>3</sub> 3:1 HCl para agua regia inversa) se transforma en una solución altamente corrosiva y fumante de un color amarillo con tonos naranjas con la capacidad de poder disolver casi todos los metales, incluso el oro y el platino. Esta, no es muy estable, por lo que debe ser preparada en el momento en el que se utilizará, ya que conforme pasa el tiempo es más complicado su manejo. Las técnicas clásicas de digestión de



Figura 13. Horno de microondas marca Mars Xpress.

sólidos en ácido se basan en conducir energía térmica a través del recipiente al medio de reacción y a veces toda esa energía no es aprovechada de manera integral debido a la radiación y conducción a los alrededores, es por eso que la digestión por horno de microondas es distinta y altamente recomendada por su eficiencia (tiempo y pérdidas) ya que logra alcanzar altas temperaturas de manera focal en poco tiempo realizando una descomposición mejorada de las muestras (Villegas *et. al.*, 2006).

Para esta técnica se pesaron 0.5 g de muestra y se introdujeron en un recipiente cilíndrico al que se le agregaron paulatinamente 5 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y después 10 mL del agua regia para introducirlos en un programa establecido en el horno de microondas; al terminar se filtró (0.45 µm) y aforó a 50 mL para su análisis.

### **Elementos geodisponibles (NOM-147)**

Los elementos geodisponibles son compuestos muy solubles o débilmente adsorbidos en el complejo del suelo o del residuo sólido en este caso, y que presentan una fácil lixiviación y absorción (Fig. 14) (Ruda de Schenquer, 2004); su medición es muy importante ya que de esta forma podemos saber la facilidad con la que se pueden esparcir en el ambiente, con una lluvia por ejemplo, tomando en cuenta que esta extracción se da bajo condiciones ambientales y por esa razón está directamente ligada a la fracción biodisponible.

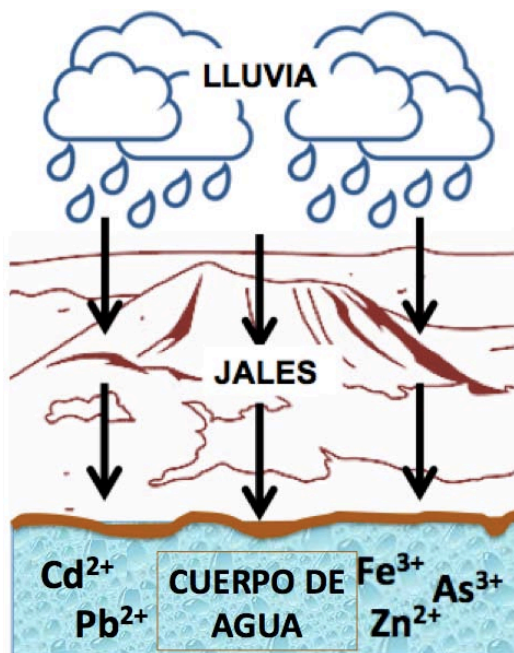


Figura 14. Esquema de lixiviación de elementos geodisponibles.

El método utilizado se basa en la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004 (viernes 2 de Marzo de 2007) basada en la ASTM D 3987-85 en la cual se modificó el extractante, ya que se buscó que el agua utilizada estuviera en equilibrio con  $CO_2$  (pH 5.5) o como la llaman comúnmente agua meteorizada.

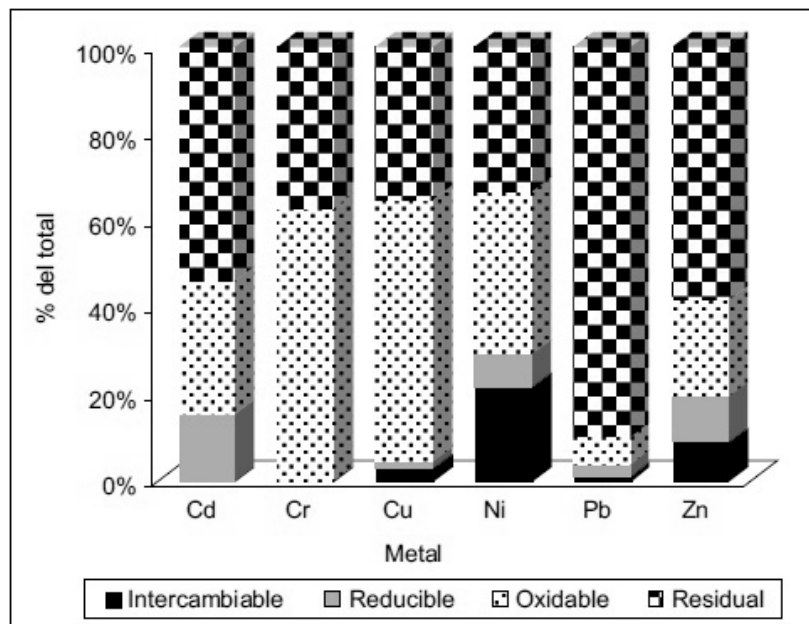
El material estaba previamente enjuagado con ácido nítrico al 0.5 M y con 3 enjuagues consecutivos de agua desionizada. Se utilizó la relación 1:20 (1 g de muestra por 20 ml de agua) y se colocó en agitación<sup>5</sup> por 18 horas a temperatura ambiente a 200 rpm para después pasado el tiempo filtrarlo en una membrana de 0.45  $\mu m$ . Ya filtrado se buscó no tardar más de 14 días para leer las concentraciones en absorción atómica ya que pierden sus propiedades y los resultados no son fiables.

<sup>5</sup> Agitador orbital Lab-Line.

### **BCR modificado (extracción secuencial)**

La extracción secuencial es una técnica empleada para el fraccionamiento de los elementos presentes en muestras sólidas, que permite obtener tres fracciones (en la modificada 4) que contienen (en proporción) una cantidad diferente de elementos entre ellas (Fig. 15), según sus características como composición, tipo de enlaces, etc.

La fracción intercambiable es también conocida como soluble, ya que rompe los enlaces más débiles y se le podría llamar la fracción más móvil, la reducible es la que está ligada a óxidos de hierro y magnesio (principalmente), la oxidable está ligada a materia orgánica y sulfuros; y por último la residual que es la parte menos móvil y se somete a un ambiente donde se afecta por completo su estructura mineral (ligada a estructuras cristalinas) para liberar los elementos.



**Figura 15.** Ejemplo de distribución porcentual en sus diferentes fracciones.

Se realizó el fraccionamiento geoquímico de acuerdo a BCR modificado según J. Environ Mont 1999 (Rauret, 1998) en el que cambiaron las condiciones de pH en algunos de los extractantes, temperatura y duración de la extracción respecto al BCR.



Se definieron las fracciones FX1 (intercambiable), FX2 (reducible), FX3 (oxidable), FX4 (residual) y se analizaron para Zn, Fe, Pb, Cd y As.

El procedimiento del método se describe a continuación:

- **FX1.** Se pesó aproximadamente 1 gramo de cada una de las muestras y se agregaron 40 mL de ácido acético ( $\text{CH}_3\text{-COOH}$ ) 0.11 M para colocarlo en constante agitación por 16 horas.
- **FX2.** En el residuo lavado se añadieron 40 mL de clorhidrato de hidroxilamina ( $\text{NH}_2\text{OH.HCl}$ ) 0.5 M, se resuspendió y dejó en agitación por 16 horas para posteriormente centrifugar a 10,000 rpm por alrededor de 20 minutos, filtrar el sobrenadante y se refrigeró hasta su lectura. Se enjuagó el residuo sólido.
- **FX3.** Al residuo de FX2 se le agregaron 10 mL de peróxido de hidrogeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) en un pH 2-3, por alícuotas para evitar una reacción violenta y se dejó en reposo una hora, para colocarlo a  $85^\circ\text{C}$  en baño María<sup>6</sup> 1 hora para después disminuir el volumen a 3 mL, se agregaron de nuevo 10 mL de peróxido de hidrogeno, se colocó a digestión 1 hora a  $85^\circ\text{C}$  y disminuir el volumen hasta 1 mL pero sin llegar a sequedad para dejar enfriar y agregar 50 mL de acetato de amonio y agitar por 16 horas para después centrifugar a 10,000 rpm por alrededor de 20 minutos, filtrar el sobrenadante y refrigerarlo hasta su lectura. Lavar el residuo sólido.
- **FX4.** Se colocó el residuo final en digestión con agua regia (y en horno de microondas) para tener la concentración total de los metales extraídos (FX1+FX2+FX3+FX4) y compararla con la digestión total de 1 g por separado como un control de calidad.

---

<sup>6</sup> Baño María Grant Instruments tipo JB5(L).

### Sulfatos (método turbidimétrico)

Los sulfatos son minerales cuya unidad estructural son los grupos  $(SO_4)^{2-}$  que pueden estar enlazados con otros cationes como aluminio, sodio, calcio, potasio y hierro, entre otros. El enfoque a su estudio se da porque su capacidad de unirse a otros elementos (Cuadro 3) los hace contaminantes en potencia, por ejemplo cuando hay piritita y se favorecen las condiciones oxidantes, el  $S^{2-}$  se oxida a  $SO_4^{4=}$  liberando  $H_2SO_4$  al suelo, acidificándolo fuertemente (Cruz-Guzmán, 2007).

El método analítico se fundamenta en la precipitación de los sulfatos presentes en un medio ácido usando el cloruro de bario, para así medir la absorbancia de los sulfatos suspendidos por medio de un espectrofotómetro, logrando los cálculos a través de la superposición de las lecturas con una curva estándar que puede ir de 0 (blanco), 10.0 a

| <b>SULFATOS DE:</b> |                   |                         |
|---------------------|-------------------|-------------------------|
| Hierro (Fe)         | <i>Ferroso</i>    | $FeSO_4$                |
|                     | <i>Férrico</i>    | $Fe_2(SO_4)_3$          |
| Plomo (Pb)          | <i>Anglesita</i>  | $PbSO_4$                |
| Zinc (Zn)           | <i>Goslarita</i>  | $ZnSO_4$                |
| Calcio (Ca)         | <i>Anhidrita</i>  | $CaSO_4$                |
|                     | <i>Yeso</i>       | $CaSO_4 \cdot 2H_2O$    |
| Sodio (Na)          | <i>Mirabilita</i> | $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ |
|                     | <i>Thenardita</i> | $Na_2SO_4$              |
|                     | <i>Glauberita</i> | $Na_2Ca(SO_4)_2$        |

Cuadro 3. Ejemplos de sulfatos minerales.

40.0 ml de 100 mg/L de sulfato preparada con  $Na_2SO_4$  ya que se considera que es el rango con comportamiento más satisfactorio (Armienta *et. al.* 1987).

Para el procedimiento se tomó una alícuota pequeña, donde se calcule aproximadamente entre 1.0>4.0 mg de  $SO_4$  y se llevó a un vaso de precipitados a 80 ml (aproximadamente) para después adicionar 5 ml de una solución acondicionadora (50 mL glicerol, 30 mL HCl, 30 mL  $H_2O$  destilada, 100 mL de etanol al 95% y 75 g de NaCl) después se le añaden 130 mg de  $BaCl_2$  y se agitó a velocidad constante por un minuto para después pasarlo rápidamente a un matraz aforado de 100 ml, homogeneizando para leer del minuto 2 al 4 (ya que en estos se encuentra la lectura máxima) a 420 nm.

## MÉTODOS DE ANÁLISIS

La forma de cuantificar la cantidad de cada elemento se realizó por medio de lecturas con espectrofotometría de absorción atómica<sup>7</sup> (Fig. 16); de forma general, es medir la cantidad de luz absorbida por los átomos del analito a la longitud de onda resonante (Armienta, *et. al.* 2009); es decir, exponer un conjunto de átomos a una fuente de energía electromagnética, un porcentaje menor (cerca del 1%, incluso en elementos que requieren temperaturas no tan altas) absorberá cierta cantidad de luz, lo que generará su excitación (Fuentes *et. al.* 1998) y nos basaremos en:

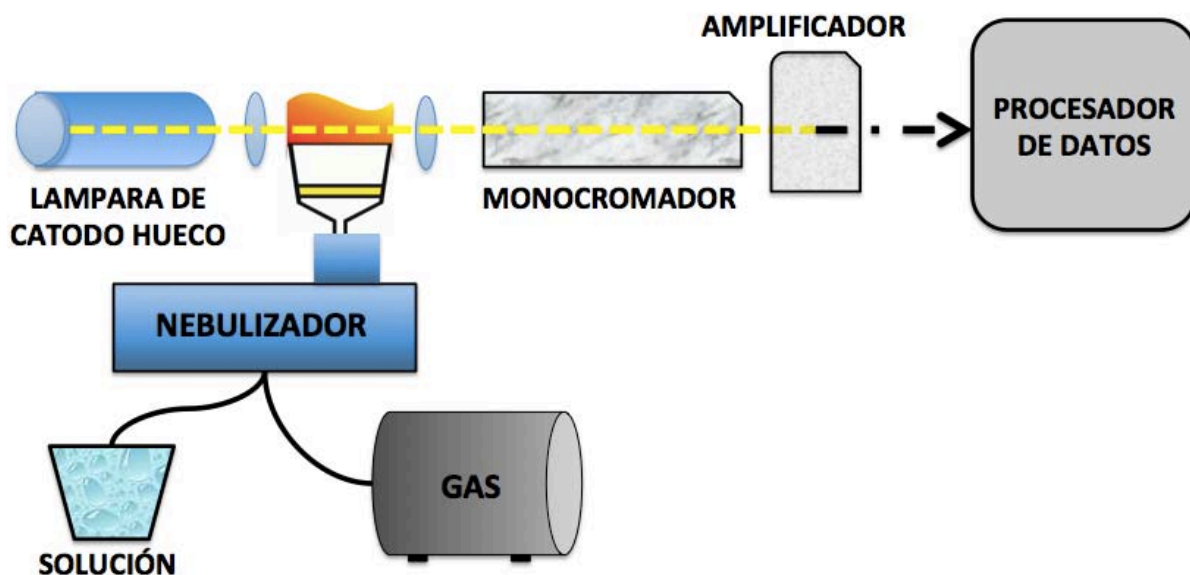


Figura 16. Esquema general de un aparato de espectrofotometría de absorción atómica.

### **-Flama (emisión)**

La espectroscopia de emisión por una llama o fometría de llama es una técnica analítica donde los átomos excitados del analito sirven como fuente de radiación, es decir, a diferencia de otros tipos de espectroscopia no se requiere fuente externa de radiación.

<sup>7</sup> Espectrómetro de absorción atómica Aanalyst 200 (Perkin Elmer).

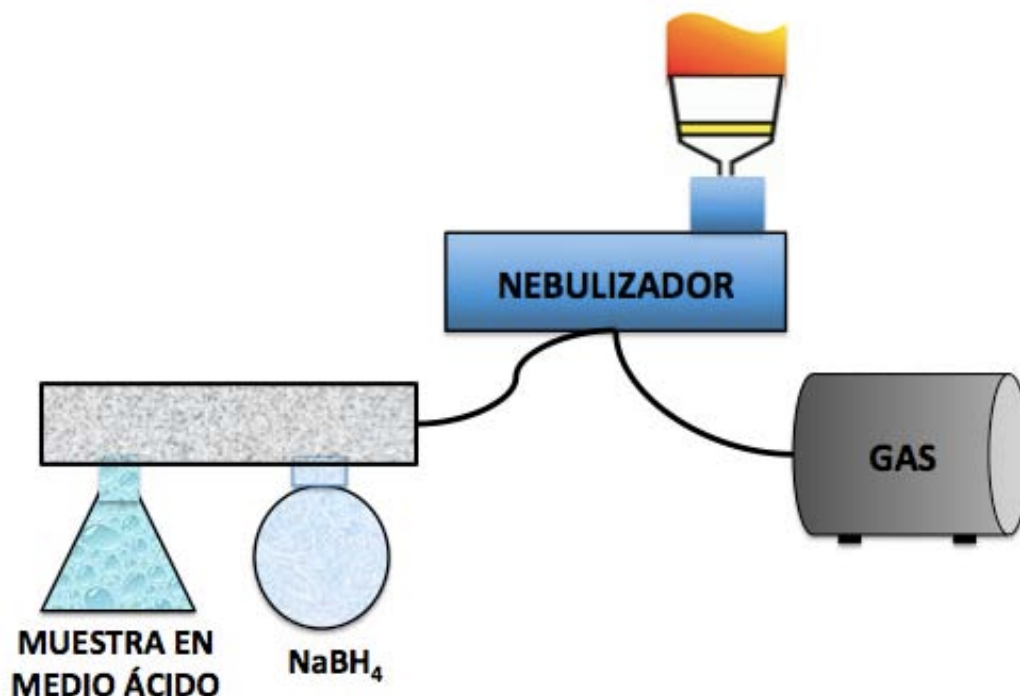
El desprendimiento de la radiación atraviesa el cono interior de la llama y pasa por un monocromador (o a veces un filtro de interferencia) y sube hasta un detector de radiación (por longitud de onda).

### **-Flama (absorción)**

En esta técnica la muestra se pulveriza dentro de la llama en forma de un aerosol generado por un nebulizador lo que hace posible introducir muestras sólidas y suspensiones directamente dentro de la llama. Existen dos tipos de llamas, las de combustión (acetileno, propano o hidrógeno) y las de difusión (comúnmente se usa gas inerte).

En el proceso de atomización el combustible, el oxidante y la muestra se mezclan en el nebulizador y se obtiene una fina niebla que es llevada a una cámara de burbujeo donde se forman pequeñas partículas que se suspenderán (aerosol) por un proceso de nebulización. El aerosol, el oxidante y el combustible pasan por un deflector (mezcla y elimina partículas mas grandes), este sube y pasa por las diferentes partes de la llama; zona de combustión primaria (evapora disolvente), región interconal (formación de átomos gaseosos y iones elementales) y la zona de combustión secundaria (procesos de oxidación) donde una vez atomizada los átomos absorben la radiación emitida por una lámpara (comúnmente de cátodo hueco y a veces de descarga sin electrodos) para después pasar por un monocromador donde se selecciona la longitud de onda en la cual absorbe el elemento que analizamos y mediante la ley de Lambert-Beer se calcula la concentración. La llama más utilizada es la de aire/acetileno ya que presenta características y temperaturas favorecedoras para gran diversidad de elementos como alcalinotérreos y metales nobles (Litter *et. al.* 2009).

**-Por generación de hidruros<sup>8</sup>**



**Figura 17.** Adaptación para generación de hidruros en la espectrofotometría de absorción atómica.

Esta técnica permite cuantificar ppb y/o ultratrazas de elementos como As, Se, Hg, Sn, Sb, Ge, Bi y Te, ya que tiene como propiedad formar el hidruro correspondiente (Armienta *et. al.*, 2009).

La muestra disuelta en ácido diluido se mezcla con un agente reductor (solución de cinc y ácido clorhídrico, cloruro de estaño, borohidruro de sodio) produciendo H atómico que al reaccionar con los elementos ya mencionados, forma hidruros volátiles (Fig. 17).

---

<sup>8</sup> Sistema de Hidruro de Mercurio MHS 15. Accesorio Espectrómetro de Absorción Atómica Analyst 200 (Perkin Elmer).

## Espectrofotómetro<sup>9</sup>

Esta describe la interacción entre la radiación (principalmente la electromagnética) y la materia (Fig. 18) a través de la caracterización de la longitud de onda ( $\lambda$ ), una frecuencia ( $\nu$ ) o una energía ( $E$ ) y la relación entre ellas a partir de la ecuación de Planck (Armienta *et. al.*, 2009):

$$E = h\nu = hc/\lambda \quad (3.1)$$

Donde:

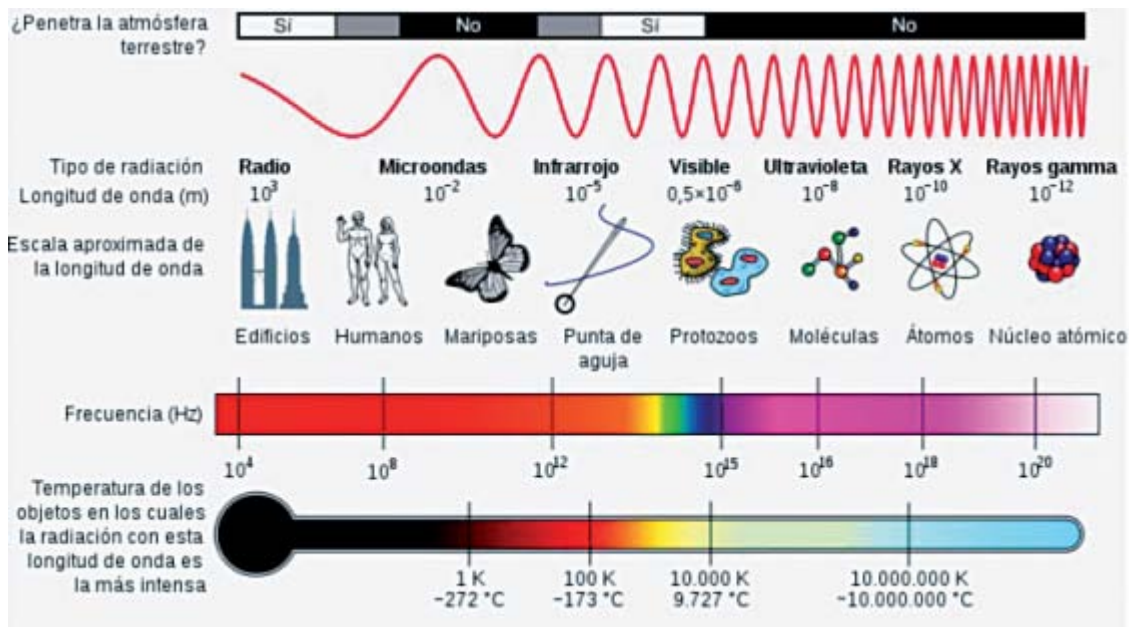
$E$  = energía transportada por cuanto de radiación o fotón [J fotón<sup>-1</sup>]

$h$  = constante de Planck ( $6,6256 \times 10^{-34}$  J s fotón<sup>-1</sup>)

$c$  = velocidad de la luz ( $2,9979 \times 10^8$  m s<sup>-1</sup>)

$\lambda$  = longitud de onda [m]

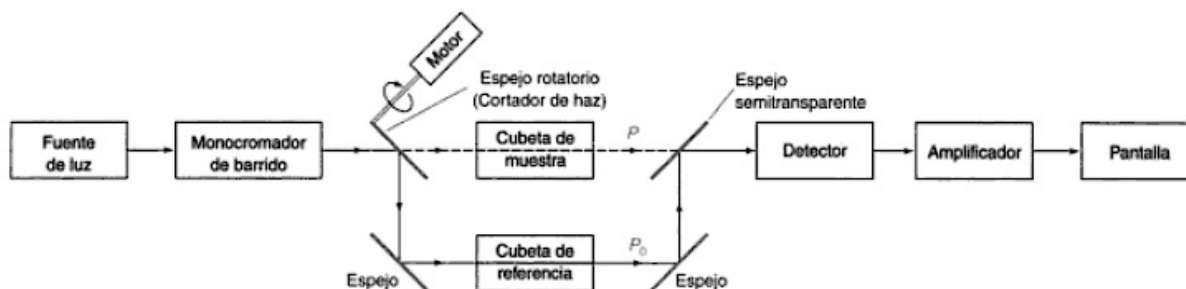
$\nu$  = frecuencia de la radiación [s<sup>-1</sup>]



**Figura 18.** Valores de frecuencia y longitud de onda de las distintas regiones del espectro electromagnético (Armienta *et. al.*, 2009).

<sup>9</sup> Espectrofotómetro de raíz de diodos. HP.

Su funcionamiento (Fig. 19) se basa en la luz que procede de una fuente, se aísla una banda estrecha de longitudes de onda con un monocromador, la cual pasa a través de una muestra y se mide mediante un detector, que primero detecta la “irradiancia” que llega al detector después de ser calibrado con una referencia (blanco y curva con concentraciones conocidas), a partir de la cual se sustituirá el valor de interés.



**Figura 19.** Diagrama esquemático de un espectrofotómetro de barrido de doble haz. El haz incidente pasa alternadamente a través de las cubetas de la muestra y la referencia mediante el giro del cortador de haz (Harris, 2003).

### **Medición por infrarrojo con previa calcinación (azufre<sup>10</sup>)**

El método de calcinación (Fig. 20) se refiere a una descomposición térmica o un cambio de estado en la constitución física o química del el objeto de estudio (jales mineros en este caso), donde el principio es combinarlos con el oxígeno para exponerlos a una acción simultánea de aire y calor (fuerte y prolongado) cambiando completamente su forma y naturaleza (se aplica principalmente a minerales).

Este método se basa en depositar el material en un crisol que se encontrará de forma “permanente” en el interior del horno con una temperatura controlada (1400°C en este caso). El azufre al reaccionar con el oxígeno forma SO<sub>2</sub> y en el equipo se mide su absorbancia en el infrarrojo. Para la cuantificación se elabora una curva de calibración de cantidad de azufre vs absorbancia.

<sup>10</sup> LECO S-144DR.

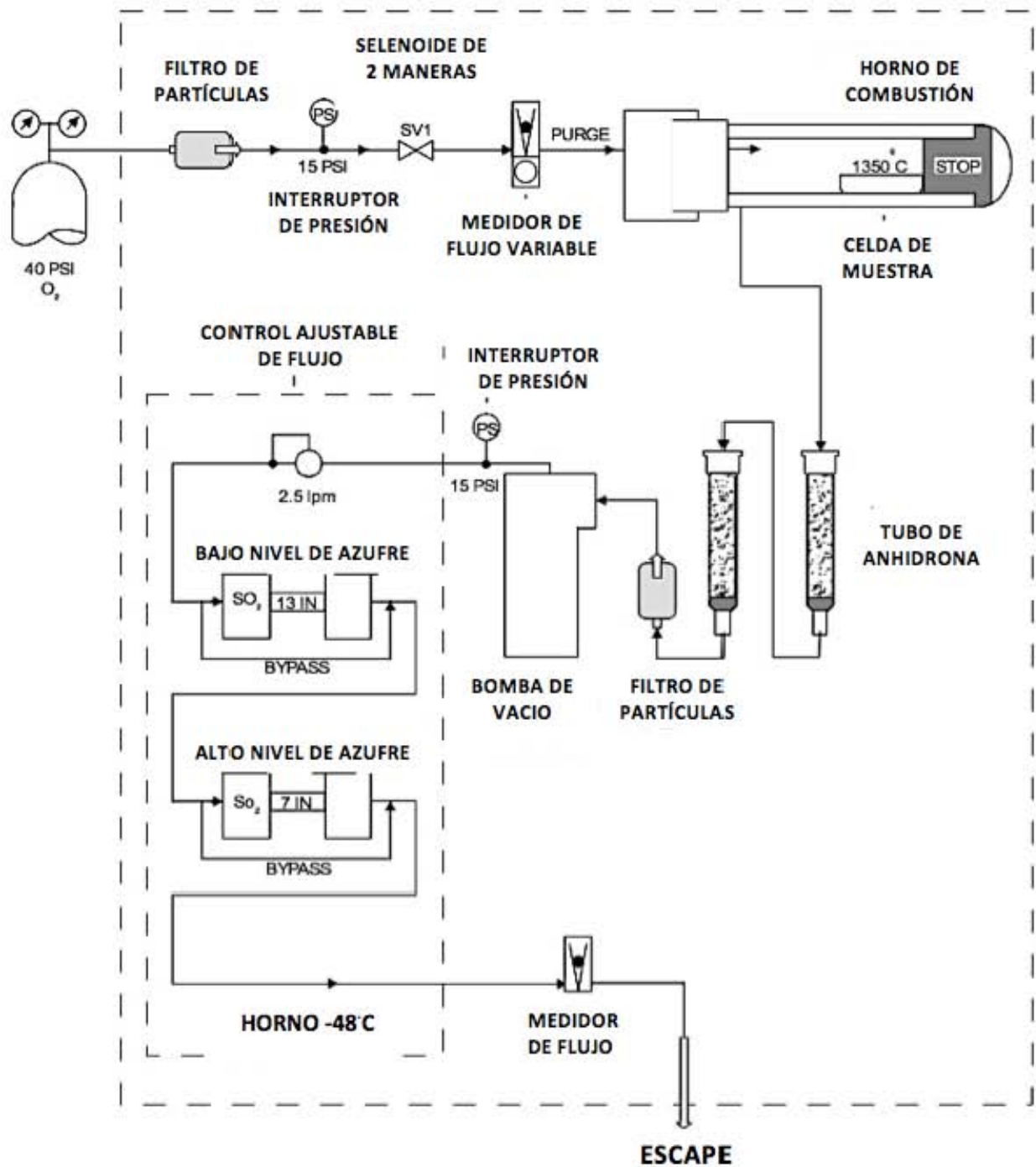


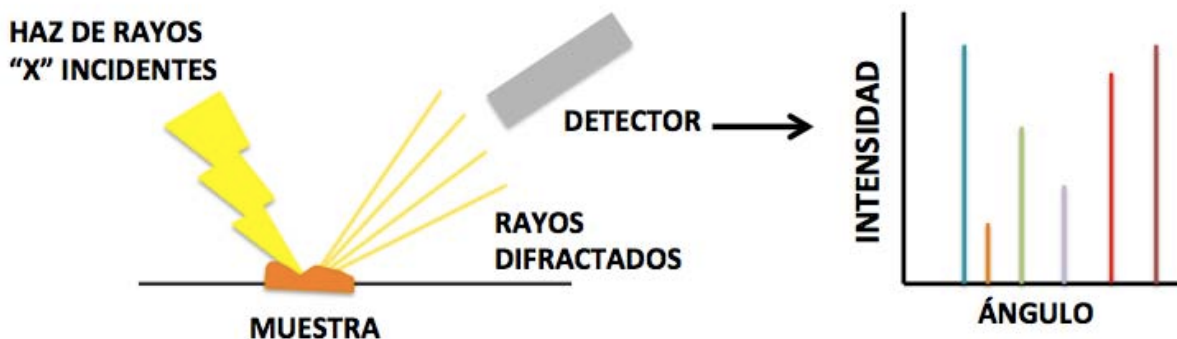
Figura 20. Diagrama de flujo analítico (Manual LECO S-144DR).



## Difracción de rayos X<sup>11</sup>

Usado para poder identificar y caracterizar minerales por su forma o estructura cristalina (arreglo espacial de sus átomos) de una forma no destructiva en materiales sólidos (Fig. 21); muy utilizada para la identificación de muestras naturales de minerales y rocas así como de fases producidas por reacciones experimentales.

El método está basado en la interacción de la radiación electromagnética con los átomos de la muestra, es decir, al ser bombardeada (muestra) por el haz de rayos X estos se ven difractados y al mismo tiempo refleja la estructura cristalina que interfiere con el paso del mismo haz (Armienta *et. al.*, 2009) que se nombra fenómeno de interferencia. En el espectro resultante aparecen picos agudos de alta intensidad que tienen origen en la interacción de electrones incidentes con los electrones de las capas internas de los átomos, donde el choque expulsa un electrón y otro de mayor energía desciende al espacio dejado por el anterior, liberando el exceso de energía como un fotón de rayos X. A partir del espectro se determina el arreglo geométrico interno (medio cristalino), la geometría y las dimensiones de la celda, el sistema cristalino y se identifica el mineral correspondiente (Cortés *et. al.*, 2006).



**Figura 21.** Detección, lectura e interpretación.

<sup>11</sup> SIEMENS D-5000 con intervalo angular de 4-70°.

## ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

### Mineralogía

Los resultados de los difractogramas (Anexo 1) obtenidos se introdujeron en un programa llamado *TRACES B6* (información de cada tarjeta de difracción de cada mineral) para la identificación de los minerales (Anexo 2) de cada jal (Cuadro 4) en partículas <63 micras y se encontraron los resultados siguientes:

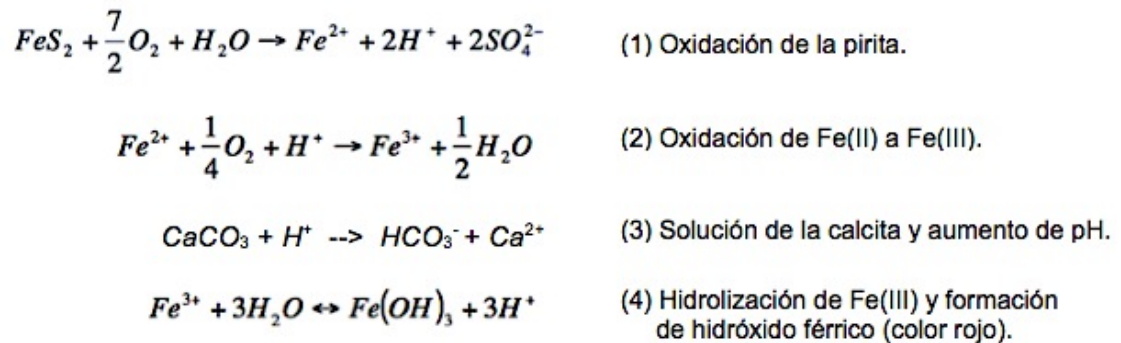
| JAL   | MINERALES QUE CONTIENE   |
|-------|--|
| AMA   | Jarosita, ortoclasa, yeso, plumbojarosita, beudantita.   |
| AMG   | Jarosita, ortoclasa, plumbojarosita, yeso, cuarzo, arsenopirita.   |
| SMV-1 | Esfalerita ferrosa, calcita, pirrotita, sulvanita, loenlilita, makovickita, gefroyita, troilita, pirita, cuarzo, clinomimetita, anglesita, arsenopirita. |
| SMV-2 | Galena, pirita, loellingita, cuarzo, argentopirita, arsenopirita, enargita, ortoclasa, yeso.   |

**Cuadro 4.** Resultados de los análisis realizados a las muestras de jales por medio de difracción de rayos X.

Los minerales primarios presentes son el cuarzo, ortoclasa y calcita; el cuarzo se encuentra en tres de los cuatro jales, en el caso de SMV-1 podrían participar en algún proceso de acidez una vez que la calcita presente sea consumida, y en SMV-2 y AMG hubiera alguna proporción de cuarzo secundario si estos silicatos estuvieran alterados.

La abundancia de minerales secundarios (posiblemente algunos terciarios) como lo son la jarosita y la plumbojarosita en AMA y AMG sugieren que el plomo puede intercambiarse por el potasio en la K-jarosita o bien mantenerse estable en plumbojarosita (Baron y Palmer, 1996). La mineralogía, aunado a su pH muy ácido (2.35-2.4), así como la presencia de yeso (indicativo del proceso de oxidación de los sulfuros en presencia de calizas) nos dan como resultados jales que muestran altos indicios de intemperización.

En SMV-1 se encontró calcita y no yeso (probablemente exista, pero en esta difracción no la pudo determinar), a pesar de ser notable su proceso de oxidación (color rojizo). Este color puede deberse a que la oxidación de la pirita genera  $Fe^{3+}$  que en presencia de agua y un pH mayor a 3.5 (alcalinidad por solución de calcita) permite la precipitación de hidróxidos de hierro (Fig. 22); también se encontró la anglesita, que es asociada directamente con la galena (presente en SMV-2) y en zonas que presentan oxidación, makovikyta que es un derivado de la misma, lo que nos confirma la importancia de haber colectado dos muestras de la misma área pero con diferente aspecto (Fig. 23).



**Figura 22.** Proceso de oxidación de la pirita.

Es posible que exista algún mineral terciario, pero no se asegura, ya que se requerirían más determinaciones, como identificación de texturas, zonas de disolución, reemplazamiento en minerales secundarios, entre otros análisis.



**Figura 23.** Zona de muestreo de SMV-1 (área roia) v SMV-2 (área gris).

### Concentración de elementos (totales)

El análisis de las concentraciones totales de los elementos (Cd, Pb, Fe, Zn y As) por digestión con agua regia (HNO<sub>3</sub> 1:3 HCl) y agua regia inversa (HNO<sub>3</sub> 3:1 HCl) se lograron gracias a las lecturas por medio de espectrofotometría de absorción atómica (Cuadro 5).

El mejor resultado (marcado en rojo) de las digestiones, fue el que se llevo a cabo con el agua regia inversa, al ser el ácido nítrico un fuerte oxidante, logro liberar de sus matrices mayor cantidad de elementos; en cambio en SMV-1 la mejor digestión se dio con el agua regia normal, probablemente porque el jal estaba oxidado y el ácido clorhídrico tuvo la capacidad de disolver los óxidos superiores que lo conformaban.

Los elementos más abundantes en las 4 muestras son hierro y arsénico, seguidos del zinc y plomo, para tener al final como elemento menos abundante al cadmio, lo que en resumen sería **Fe>As>Zn>Pb>Cd**.

Las concentraciones de Cd son menores respecto a las de Fe, Pb, As y Zn debido a que es, por lo general, un metal accesorio encontrado en algunos minerales.

| ELEMENTOS | AMA<br>(mg/Kg) |                | AMG<br>(mg/Kg) |               | SMV-1<br>(mg/Kg) |              | SMV-2<br>(mg/Kg) |                |
|-----------|----------------|----------------|----------------|---------------|------------------|--------------|------------------|----------------|
|           | 1:3            | 3:1            | 1:3            | 3:1           | 1:3              | 3:1          | 1:3              | 3:1            |
| <b>Pb</b> | 8,150          | <b>10,000</b>  | 2,550          | <b>3,810</b>  | 4,410            | <b>6,750</b> | 4,920            | <b>7,600</b>   |
| <b>Zn</b> | 2,300          | <b>3,025</b>   | 1,050          | <b>1,325</b>  | <b>14,000</b>    | 6,750        | 21,500           | <b>30,625</b>  |
| <b>Fe</b> | 114,000        | <b>142,000</b> | <b>213,750</b> | 194,000       | <b>106,000</b>   | 100,000      | 110,000          | <b>157,000</b> |
| <b>Cd</b> | 22             | <b>28</b>      | 13             | <b>16</b>     | <b>1,425</b>     | 200          | 186              | <b>256</b>     |
| <b>As</b> | 3,344          | <b>8,397</b>   | 10,906         | <b>13,287</b> | <b>74,563</b>    | 41,144       | 68,578           | <b>107,649</b> |

**Cuadro 5.** Concentraciones totales.

Lo que se observa (de manera general) en cuanto a proporción en cantidad de los elementos es que **SMV-2>SMV-1>AMG>AMA**.

### Geodisponibles

Este tratamiento indica aquellos elementos que se hacen disponibles ante el flujo de agua en el jal; es el lixiviado más importante ya que es un modelo aproximado a lo que sucede en un ambiente real.

Los resultados generales (Cuadro 6) muestran que los jales AMA y AMG presentan una gran movilidad de sus elementos en agua, es decir, son los más “peligrosos” ya que los lixiviados promovidos por lluvias están en contacto directo con el medio ambiente produciendo una contaminación inminente, de acuerdo con diversas normas (Anexo 3).

El elemento con mayor liberación es el hierro, lo que otorga al jal un gran potencial de acidificación y de saturación en el espacio poroso, e incluso puede resultar en la formación de capas de óxidos en los mantos acuíferos a los que se está infiltrando, al igual que el zinc, pero con la diferencia del que hierro es más persistente en el ambiente. El hierro solo es normado en el agua para consumo humano por su abundancia en la naturaleza, y si se usa como parámetro el límite permisible en agua potable (0.30 mg/L), ya que el agua filtrada va hacia las norias cercanas; se observa que no sería recomendable su consumo; para el zinc, AMA y AMG violan la norma tanto para descargas industriales (10-20 mg/L) como para agua de consumo humano.

Seguidos de estos está el arsénico, que no es de menor importancia, ya que la cantidad liberada al ambiente sobrepasa incluso la norma para suelo de uso industrial (para el jal AMA), elementos solubles, biosólidos, descargas de aguas industriales, residuos peligrosos y agua de consumo humano, lo que recalca la importancia de su estudio.

Para cadmio se sobrepasan los valores en la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004 (02/03/07) para elementos solubles, la NOM-001-ECOL-1996 (24/06/96) para descargas industriales, NOM-052-SEMARNAT-2005 (23/06/06) para el PEC de residuos peligrosos y la NOM-127-SSA1-1994 (22/11/2000) para agua de consumo humano; y para plomo solo AMG viola las normas de elementos

solubles, descargas industriales y agua de consumo humano. Esto aun siendo elementos poco solubles en agua.

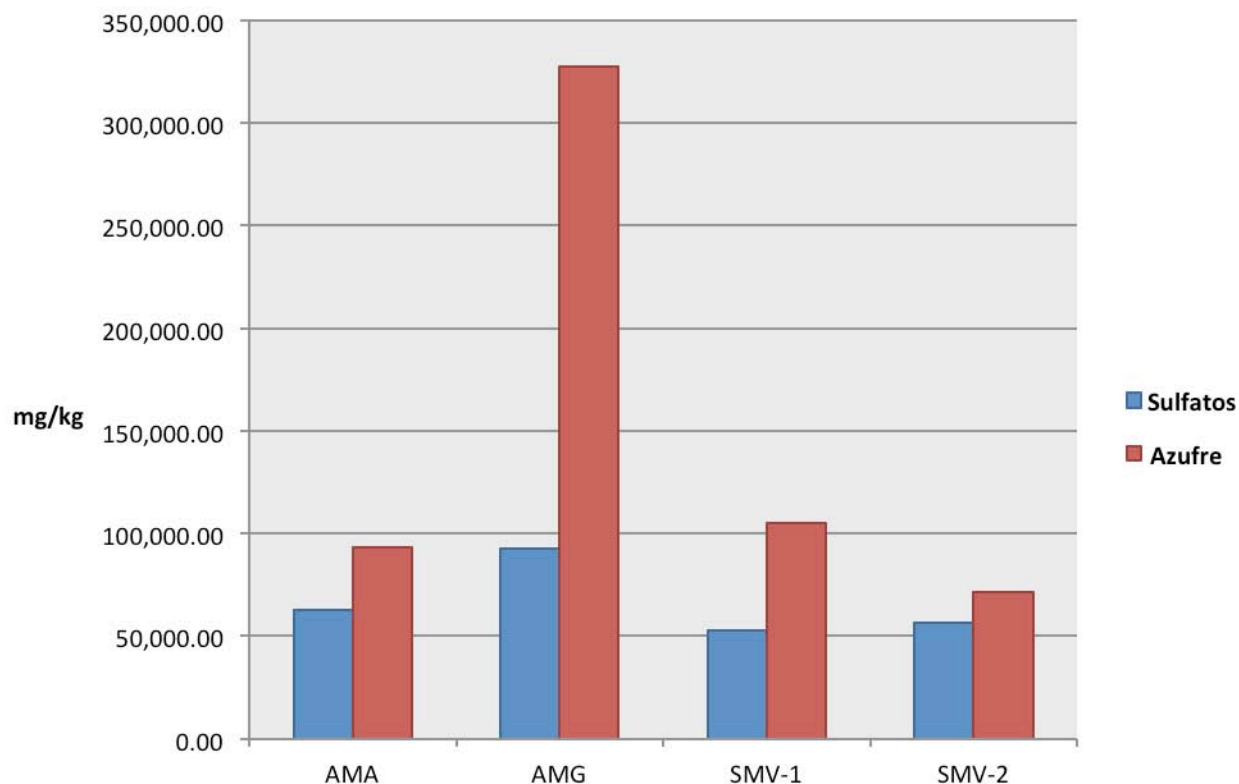
Los jales SMV-1 y SMV-2 muestran que no contienen elementos muy solubles, y que las matrices en las que se encuentran los contaminantes no son tan “frágiles” como para liberarlos.

| ELEMENTOS | AMA   | AMG  | SMV-1     | SMV-2     |
|-----------|-------|------|-----------|-----------|
| <b>Pb</b> | 0.12  | 1.83 | 0.05      | <b>ND</b> |
| <b>Zn</b> | 120   | 50   | 0.45      | 3.5       |
| <b>Fe</b> | 522.5 | 640  | <b>ND</b> | <b>ND</b> |
| <b>Cd</b> | 0.97  | 0.45 | 0.03      | 0.13      |
| <b>As</b> | 21.53 | 5.22 | <b>ND</b> | 0.1117    |

**Cuadro 6.** Elementos geodisponibles en mg/L.

### Azufre y sulfatos

Los resultados de azufre total y sulfatos (Cuadro 7) muestra que el contenido de azufre total es mayor que los sulfatos, por los cálculos elaborados y ya convertido a las mismas unidades (Anexo 4); la diferencia es más notoria en AMG que en AMA, donde se supone que el azufre en forma de sulfatos disueltos o solubles ya han sido liberados en su mayoría y dieron paso a la formación de otro tipo de minerales que no son tan solubles, ya que se han comenzado a cristalizar por procesos de drenaje y secado del jal; pero de manera general y no visto desde su comportamiento, si no desde las cantidades, todos los jales presentan un riesgo ambiental importante en cuanto a la cantidad de sulfatos, aun incluso si la cantidad de azufre en otras especies lo supera de manera importante, y en caso de que el contenido de sulfatos se filtrara a un pozo de agua de consumo humano, sería un elementos de preocupación, ya que se considera un contaminante importante según la NOM-127-SSA1-1994 (22/11/2000).



**Cuadro 7.** Relación de la cantidad de sulfatos respecto a la lectura de azufre total.

#### Extracción secuencial (BCR modificado)

En términos generales, el fraccionamiento de los elementos en los 4 jales estudiados mostró diferencias significativas entre ellos (Anexo 5).

La fracción intercambiable (especies solubles, carbonatos, sitios de intercambio catiónico) muestra niveles altos, especialmente en zinc y cadmio. En AMA supera el 70% del total, en AMG el 50% y en SMV-2 el 40%, lo que nos muestra que la mayor parte de estos contaminantes están en la fracción menos estable, lo que los coloca como los más disponibles (móviles).

En la fracción reducible (unidos a Fe, Mn y oxihidróxidos) no se mostraron los porcentajes más altos en ninguno de los jales estudiados, el más soluble en esta fracción fue el plomo apenas superando entre el 20% y 30% del total en AMG, SMV-1 y SMV-2.

La fracción oxidable (materia orgánica y sulfuros) muestra valores menores al 30% tanto en AMA como en AMG (excepto para el Fe, donde constituye el 93% del total), a diferencia de SMV-1 donde se encuentran más de 45% de todos los elementos analizados (excepto el Fe con un 31.66%) y SMV-2 donde se observa más del 90% para hierro y arsénico y un 57.23% para plomo.

En la fracción residual se suelen encontrar los elementos que difícilmente se liberaran al ambiente, que necesitan condiciones muy extremas y en este caso solo se mostraron niveles altos en plomo, hierro y arsénico para AMA y solo para arsénico en AMG. Para SMV-1 llegaron a un intervalo de 3.3% a 24.74% y para SMV-2 apenas alcanzaron valores entre 1.11% y 3.7%.

### Cambio de pH

En cuanto a su pH de origen (Cuadro 8), los jales SMV-1 y SMV-2 son los más “cercaños” a la neutralidad o ligeramente ácidos lo cual se puede atribuir a la presencia de calcita; contrario con AMA y AMG que están en un nivel muy ácido, lo que los convierte en los jales con mas tendencia a contaminar la zona donde se encuentren por la generación de drenaje acido de mina (DAM), así como un indicador de procesos de intemperización avanzados.

| <b>JAL</b> | <b>pH (acuoso)</b> |
|------------|--------------------|
| AMA        | 2.35               |
| AMG        | 2.4                |
| SMV-1      | 5.99               |
| SMV-2      | 6.12               |

**Cuadro 8.** pH de origen.

Los experimentos modificando el pH del agua (4 y 6) con el empleo de ácido nítrico concentrado (HNO<sub>3</sub>), mostraron un cambio significativo entre la movilidad de los elementos con el pH (Anexo 6).



Para zinc la movilidad aumento entre mil y ocho mil veces en pH 4 (excepto en AMG); para arsénico aumento entre mil y dos mil (excepto en SMV-1), pero para SMV-2 no fue mil veces mayor, si no cerca de veintitrés mil, lo que muestra un riesgo importante. En cuanto a cadmio y plomo, se sigue el mismo patrón de aumento en la concentración con pH 4 (solo que en menor cantidad), en cambio para hierro solo AMA y AMG muestran diferencias significativas (entre siete mil y diez mil veces mayor) a diferencia de SMV-1 y SMV-2 donde no presentan diferencias significativas.

Es decir que el pH es un factor importante sobre la movilidad de estos elementos.

#### Ambiente oxidante y ambiente reductor

Las tablas de concentraciones de los elementos (Anexo 7) nos muestran a grosso modo una constante importante, la movilidad de los elementos es mayor en un ambiente donde los procesos de oxidación se favorecen en comparación con un ambiente reductor (Anexo 8).

Para el plomo, la movilidad es mayor en el ambiente oxidable, pero sin tener diferencias muy grandes con el ambiente reductor, excepto para la muestra AMG, donde aumenta casi 160 veces respecto a uno del otro (oxidable>reductor), un comportamiento muy similar al del hierro, solo que para este no se logro una lectura en ambientes reductores y las cantidades en ambientes oxidantes fueron muy variables, para AMA se obtuvo un valor de 11,400 mg/kg, para AMG 90,500 mg/kg, valores muy altos en comparación con SMV-1 (14.8 mg/kg) y SMV-2 (6.2 mg/kg).

Para el cadmio la diferencia es más notoria, ya que su movilidad en ambientes reductores ni siquiera pudo ser detectada por el equipo, a diferencia del ambiente oxidable, donde su movilidad se vio favorecida de manera visible en AMA, AMG y SMV-1, para SMV-2, la movilidad se mostro por encima de las demás, llegando a casi 95 mg/Kg; una movilidad similar fue la del zinc (en diferentes cantidades), para AMA y AMG en ambiente reductores no mostro movilidad (no detectable), para SMV-1 fue mínima y en SMV-2 presento su valor más alto con 52 mg/kg; a

diferencia de la movilidad en ambiente oxidante, donde presento vales desde 960 mg/kg (en AMG) hasta 6,300 mg/kg (para SMV-2), el valor mínimo se obtuvo para SMV-1 donde no supero los 40 mg/kg.

Las determinaciones de arsénico, ya que no fue posible hacerlas en nuestro laboratorio por problemas en los equipos, se efectuaron en los laboratorios ABC (certificados). Estos resultados nos muestran que para AMA y AMG la diferencia entre la movilidad de arsénico en ambientes oxidantes es muchísimo mayor (667 mg/kg para AMA y 2,388 mg/kg para AMG) que en ambientes reductores (4.8 mg/kg para AMA y 5.2 mg/kg para AMG), a diferencia de los resultados para SMV-1 y SMV-2, donde paso todo lo contrario, en ambientes reductores se obtuvo una mayor movilidad (2.1 mg/kg para SMV-1 y 4.4 mg/kg para SMV-2) que en ambientes oxidantes (0.6 mg/kg para SMV-1 y 0.3 mg/kg para SMV-2), pero aun así, no son cantidades preocupantes como en los jales rojos.

## CONCLUSIONES

Se eligieron dos jales de los cuales se obtuvieron cuatro muestras. Dos de estas se colectaron en un residuo de color rojo con presencia de lixiviado a su alrededor (jales rojos); las otras dos fueron colectadas en una zona que presentaba una marcada diferencia en su aspecto; de un residuo predominantemente gris, una de ellas de una veta rojiza y la otra de la zona gris para analizar la diferencia en su evolución.

Los jales rojos (AMA y AMG) presentaron minerales secundarios y una alta cantidad de azufre; para AMA 93,477 mg/kg de azufre en otras especies respecto a 62,793 mg/kg en sulfatos y para AMG 327,406 mg/kg de azufre en otras especies, respecto a 92,693 mg/kg en sulfatos; así como un alta cantidad de metales pesados y arsénico. Estas características aunadas a su bajo pH indican el desarrollo de procesos de oxidación de los sulfuros y producción de drenaje ácido de mina. Las muestras también presentan una gran movilidad en condiciones “naturales” (geodisponibles), ya que al medir la concentración que hay en las muestras dan altos niveles de metales pesados, en especial los niveles de hierro, que podrían ser un factor acidificante, lo que genera gran preocupación ya que en la experimentación con pH 4, todos sus elementos se vieron favorecidos, al igual que en ambientes con buena oxigenación. En cuanto a su fase más importante, sería la intercambiable, ya que para AMA la distribución de zinc, hierro y cadmio presentan un porcentaje importante del total y para AMG el plomo, el zinc y el cadmio; esto es importante ya que la fracción intercambiable es la más endeble de todas las analizadas, es decir, la movilidad de estos elementos ante cualquier cambio se verá beneficiada.

En cuanto a los jales grises; ambos presentaron principalmente minerales primarios. Sin embargo, al compararlos se observó que en SMV-1 el color puede darse por una reacción mineralógica importante entre la pirita y la calcita, como lo es la precipitación de hidróxido férrico. La presencia de este óxido explica por qué la digestión en agua regia normal ( $\text{HNO}_3$  1:3 HCl) funcionó mejor que la inversa, lo que ya era un buen indicador de un alta presencia de óxidos superiores, al

contrario de SMV-2. Las dos muestras (SMV-1 y SMV-2) tienen una alta concentración de elementos contaminantes que no están muy disponibles al ambiente de manera natural (geodisponibles), pero cuando el pH se acidifica, el arsénico, el zinc y el cadmio aumentan su movilidad de manera significativa. Por otro lado si se afectan o incrementan los procesos de oxidación, los elementos unidos a materia orgánica y sulfuros podrían liberarse, ya que en esta fase se encuentran más del 45% de cada uno (fase oxidable BCR), aunque si el ambiente es más oxidante que reductor en cuanto al arsénico, no se verán tan beneficiados.

De manera general, el tiempo, las circunstancias meteorológicas y la mineralogía de los jales son factores determinantes en la capacidad de contaminar el ambiente, ya que cada uno de estos se convierte en pieza clave, como se observa en los jales rojos (los más antiguos), ya que el tiempo que han estado a la intemperie los han transformado tanto, que su potencial impacto ecológico ha aumentado. Por otro lado, los jales grises pueden transformarse en una fuente importante de contaminación lo cual dependerá de estos mismos factores, ya que éste como otros jales de la zona han sido confinados al olvido sin ningún tratamiento que evite la liberación de los contaminantes al ambiente.

La problemática principal son todas las consecuencias que podrían presentarse a largo plazo en la biosfera que habita en las cercanías de zonas mineras, ya que se pueden contaminar los cuerpos de agua cercanos (ríos, mantos subterráneos), el suelo de los alrededores, etc.; de ahí nace la importancia de darle seguimiento a los jales mineros y a los procesos a los que están expuestos.

## BIBLIOGRAFÍA

1. Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades (ATSDR). (2007, 2012). División de toxicología y medicina ambiental. Fecha de recuperación 22/09/14 URL: <http://www.atsdr.cdc.gov/es>
2. Armienta M. A., Litter M. I. Y Farías S. S. (2009). *Iberoarsen: Metodologías analíticas para la determinación y especiación de arsénico en aguas y suelos*. CYTED. Argentina.
3. Armienta M. A., Ongley L. K., Rodríguez R., Cruz O., mango H. y Villaseñor G. (2008). *Arsenic distribution in mesquite (*Prosopis laevigata*) and huizache (*Acacia farnesiana*) in the Zimapán mining area, México*. *Geochem.: Explo., Environ., Anal.* Pp. 8, 1-7.
4. Armienta M.A., R. Rodríguez, A. Aguayo, N. Cenicerros, G. Villaseño (1997), *Arsenic Contamination of Groundwater at Zimapán, México*. *Hydrogeology Journal*, Hannover, V.5, No.2, pp 39-46, 1997.
5. Armienta M.A., Rodríguez Castillo R., Villaseñor G. (1993). *Estudio de reconocimiento de la contaminación por arsénico en la zona de Zimapán, Hidalgo*. Instituto de Geofísica, departamento de Recursos Naturales, UNAM. México.
6. Armienta M. A., Zamora V. y Juárez F. (1987). *Manual para el análisis químico de aguas naturales, en el campo y en el laboratorio*. Serie docencia y divulgación. Instituto de geofísica UNAM.
7. Baron D. y Palmer C. D. (1996). Solubility of jarosite at 4-35 °C. *Geochimica et cosmochimica acta*, 60, 2. Pp. 185-195.
8. Bautista Zúñiga F. (1999). *Introducción al estudio de contaminación del suelo por metales pesados*. Universidad Autónoma de Yucatán.
9. Blowes D. W., C.J. Ptacek, J. Jurjover (2003). *Mill tailings: Hydrogeology and geochemistry in enviromental aspects of mine waste*. J. L. Jambor. D. W. Blowes and A. I. M. Ritchie. Shor Course Series. Vol. 31. Mineralogical association of Canada, Vanouver British Columbia. Series Editos Robert Raeside.
10. Bradl, H. B. (2005). *Sources and Origins of Heavy Metals*. In Bradl, H. B. (ed). *Heavu Metals in the Environments: Origin, Interaction and Remediation*. Elsevier Academic Press. 1-27.
11. Brantley, S.I.; Goldhaber. M.B. & Ragnarsdottir, K.V. (2007). *Crossing Disciplines and scales to understand the critical zone*. *Elements* 3. 307-314.

12. Callender, E. (2004). *Heavy Metals in the Environment-Historical Trends*. In: Hollans, H. D. And Turekian K. K. (eds). *Treatise of Geochemistry. Environmental Geochemistry*. Vol. 9.
13. Centros para el Control y la Prevención de Enfermedades (CDC). (2011). Fecha de recuperación: 25/09/14 URL: <http://www.cdc.gov/spanish/especialesCDC/Hemocromatosis/>
14. Connell D. W. and Miller G. J. (1984). *Chemistry and Ecotoxicology of Pollution*. John Wiley & Sons.
15. Cortes H. H., Martínez Yepes P. N. y Valencia H. A. (2006). *Fundamentos de cristalografía*. Elizcom. Colombia.
16. Cortinas de nava C. (2004). *Manejo Ambiental de los Relaves o Jales Mineros*. Fecha de recuperación 21/07/2014. [http://www.ine.gob.mx/ueajei/publicaciones/gacetas/iss/cortinas.html/id\\_pub=155](http://www.ine.gob.mx/ueajei/publicaciones/gacetas/iss/cortinas.html/id_pub=155) .
17. Cruz-Guzmán Alcalá M. (2007). *La contaminación de suelos y aguas. Su prevención con nuevas sustancias naturales*. Ciencias N° 74. Universidad de Sevilla. España.
18. Dótor Almazán A. (2007). *Fraccionamiento geoquímico de Zn, Cu, Fe, Pb y As en sedimentos del río Cacalotenango en el Distrito Minero de Taxco Guerrero*. Tesis de maestría. Instituto de Geofísica UNAM.
19. EPA. Environmental Protection Agency. Safe water standars. NPDWR: U.S.A. 1997: disponible en URL: <http://www.epa.gov>.
20. Evans A. M. (1993). *Ore Geology and Industrial Minerals*. 3rd ed. Blackwell Publishing. Uk.
21. Faber S., Zinn G. M., Kern J. C. 2nd. and Kingston H. M. (2009). *The plasma Zinc/serum copper ratio as biomarker in children with autism spectrum disorders*. US. PubMed. Biomarkers, Vol. 14, No. 3. Pp. 171-180.
22. Galán Huertos E. y Romero Baena A. (2008). *Contaminación 2009) n de suelos por metales pesados*. Revista de la sociedad española de mineralogía. N° 10. 48-60.
23. García-Sánchez G. y Querol-Suñe F. (1988). *Descripción de algunos yacimientos del distrito Zimapán, Hgo.*, en Salas G. P.: *Geología económica de México*. Fondo de Cultura Económica, México.
24. Goyo Rivas J. de J., Burguera M., Burguera J. L. (1985). *Hipercincemia en pacientes con síndrome de Chediak-Higadashi*. Boletín medico del hospital infantil de México, Vol. 42, No. 12. Pp. 735.738.
25. Harris D.C. (2003). *Análisis químico cuantitativo*. 3ª Ed. Reverte. España.
26. Hydro Environment. La importancia de monitorear y regular el pH. URL: [http://www.hydroenv.com.mx/catalogo/index.php?main\\_page=page&id=34](http://www.hydroenv.com.mx/catalogo/index.php?main_page=page&id=34)  
Fecha de recuperación 06/10/14.

27. Instituto Tecnológico GeoMinero de España (1991). *Minería Química*. Artes Gráficas MV, S. A. España.
28. Jambor J. L. and D. W. Blowes (1994). *Short Course Handbook on Environmental Geochemistry of Sulfide Mine Wastes*. Mineralogical Association of Canada. Chapter 3, 4, 9 y 10. Pp. 58-292.
29. Jiménez M. (1840). *Tratado de farmacia experimental*. Tomo 1. Universidad Complutense. Imprenta de Don Narciso Sanchiz. España.
30. Juárez Badillo, Rodríguez Rico (2005). *Mecánica de suelos*. Tomo 1. Fundamentos de la mecánica de suelos. México. Limusa, Noriega Editores.
31. Lottermoser B. G. (2010). *Mine Wastes: Characterization, Treatment and Environmental Impacts*. 3ed. Springer. Australia.
32. Manahan S. E. (2007). *Introducción a la química ambiental*. Reverte. UNAM. México.
33. Méndez M. y Armienta M. A. (2003). *Arsenic Phase Distribution In Zimapán Mine Tailings*. Geofísica Internacional. Vol. 42, pp. 131-140. México.
34. Méndez-Ramírez y Armienta Hernández M. A. (2012). *Distribución de Fe, Zn, Pb, Cu, Cd y As originada por residuos mineros y aguas residuales en un transecto del río de Taxco en Guerrero, México*. Revista Mexicana de Ciencias Geológicas, v. 29, N° 2, pp. 450-462. México.
35. Mendoza-Amézquita E., Armienta Hernández M. A., Ayora C., Soler A. y Ramos Ramírez E. (2006). *Potencial lixiviación de elementos traza en jales de las minas "La Asunción" y "Las Torres", en el Distrito Minero de Guanajuato, México*. Revista Mexicana de Ciencias Geológicas, v. 23, núm. 1. Pp. 75-78.
36. National Research Council (2001). *Basic Research Opportunities in Earth Science*. National Academic Press. Washington, D.C.
37. Nava Ruíz C., Méndez Armienta M. (2011). *Efectos neurotóxicos de metales pesados (cadmio, plomo, arsenic y talio)*. Arch Neurocién (Mex), Vol. 16, No. 3. Pp. 140-147.
38. NOM-001-ECOL-1996 (24/06/96). Carabias Lillo J. *Que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas en aguas residuales en aguas y bienes nacionales*.
39. NOM-052-SEMARNAT-2005 (23/06/06). Ardavin Ituarte J. R. *Que establece las características, el procedimiento de identificación, clasificación y los listados de los residuos peligrosos (en este caso PECT)*.
40. NOM-127-SSA1-1994 (22/11/2000). Castellanos Coutiño J. *Agua para uso y consumo humano. Límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización*.
41. NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004 (02/03/07). Ardavin Ituarte J. R. y García Villa J. A. *Criterios para determinar las concentraciones de*

*remediación de suelos contaminados por As, Ba, Be, Cd, Cr<sup>6+</sup>, Hg, Ni, Ag, Pb, Se, Tl y/o V.*

42. Olivares M. O., Castillo Duran C., Arredondo Olguín M. y Uauy Dagach-Imbarack R. (2010). *Cobre y Zinc en Nutrición humana*. En: Gil A., editor. *Tratado de nutrición*. 2a Ed. Madrid: Editorial Médica Panamericana. Vol. 1.
43. Pancorbo Floristán F. J. (2011). *Corrosión, degradación y envejecimiento de los materiales empleados en la edificación*. Marcombo. España.
44. Panczer William David (1938). *Minerals of México*. Van Nostrad Reinhold Company Inc. New York.
45. Perez Martínez Isabel (2005). *Procesos de oxidación en una presa de jales en el distrito minero de Zimapán, Hidalgo*. Tesis de maestría en Ciencias (geoquímica). Instituto de geofísica. UNAM.
46. Rauret G., Lopez Sanchez J. F., Sahuquillo A., Rubio R., Davidson C., Ure A. and Quevanviller Pb. (1998). *Improvement of the BCR three step sequential extraccion procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials*. J. Environ. Monit. 1999, 1, 57-61.
47. Riaño Cabrera Néstor (2007). *Fundamentos de química analítica básica: Análisis cuantitativo*. Colombia. Universidad de Caldas.
48. Rodríguez Córdova Roberto (2002). *Economía y recursos naturales: Una visión ambiental de Cuba*. Universidad Autónoma de Barcelona.
49. Rodríguez R., Ramos J. A., Armienta A. (2004). *Groundwater Arsenic Variations: The role of local geology and rainfall*. Applied geochemistry. 19, pp. 245-250.
50. Rose a. W., Herbert e. H. And John S. W. (1990). *Geochemistry in mineral exploration*. Academic Press.
51. Ruda de Schenquer E. E.; Mongiello A.; Acosta A. (2004). *Contaminación y salud del suelo*. Centro de Tecnología Educativa Aplicada facultad de Ingeniería Química. Argentina. UNL.
52. Ruiz Huerta E. A. y Armienta Hernández M. A. (2012). *Acumulación de arsénico y metales pesado en maíz en suelos cercanos a jales o residuos mineros*. Rev. Int. Contam. Ambie. 20 (2). Pp. 103-117.
53. Seal Robert R. II And Hammarstrom Jane M (2003). *Geoenvironmental Models of Mineral Deposits: Examples from Massive Sulfide and Gold Deposits in enviromental Aspects of Mine Waste*. J. L: Jambor, D. W. Blowes and A. I. M. Ritchie. Short Course Series Vol. 31. Mineralogical Association of Canada. Vancouver British Columbia. Series Editos Robert Raeside. Pp. 11-50.
54. Sepúlveda V. T. et al. (2005). *Suelos contaminados por metales y metaloides: muestreo y alternativas para su remediación*. SEMARNAT. INE.

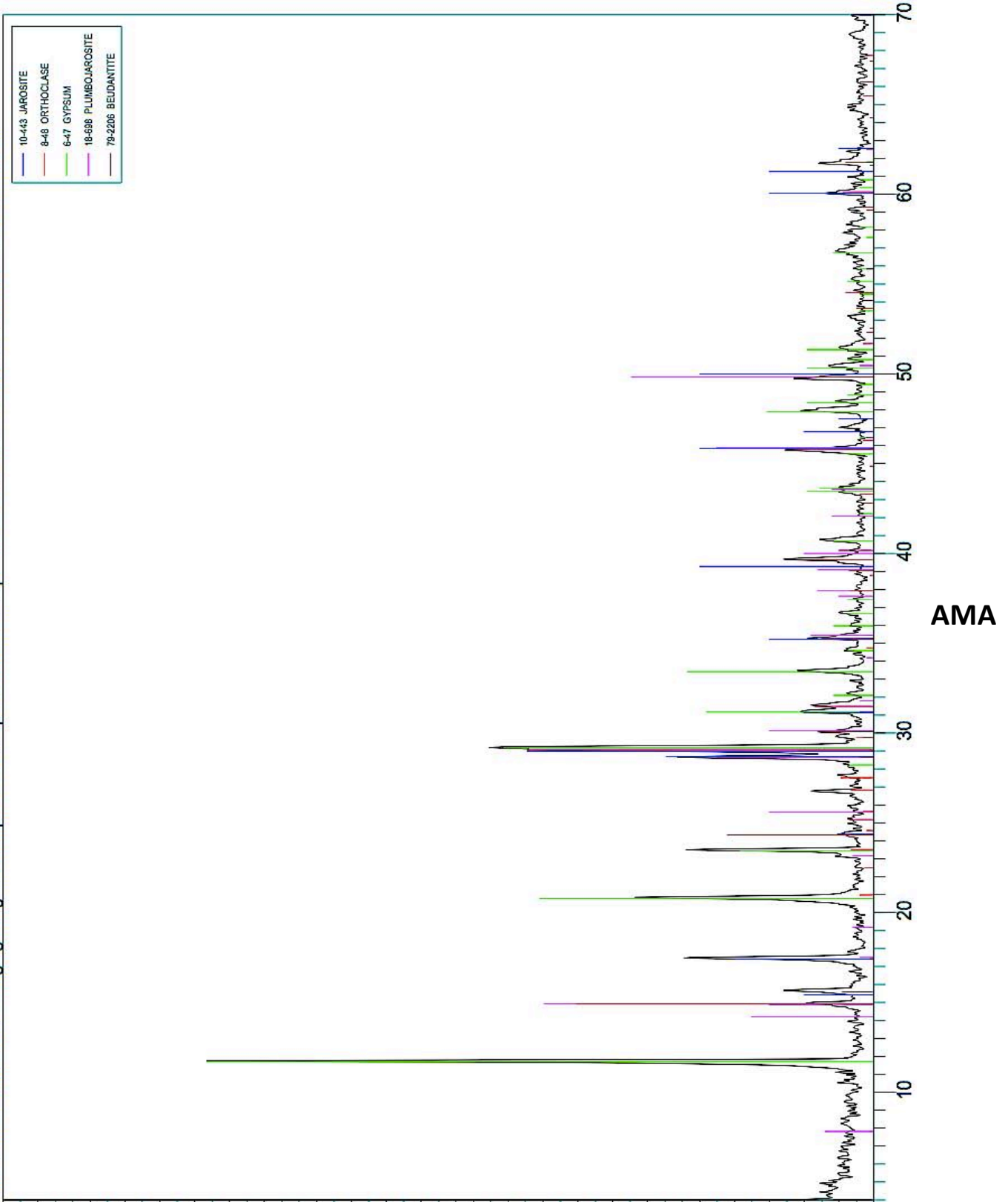


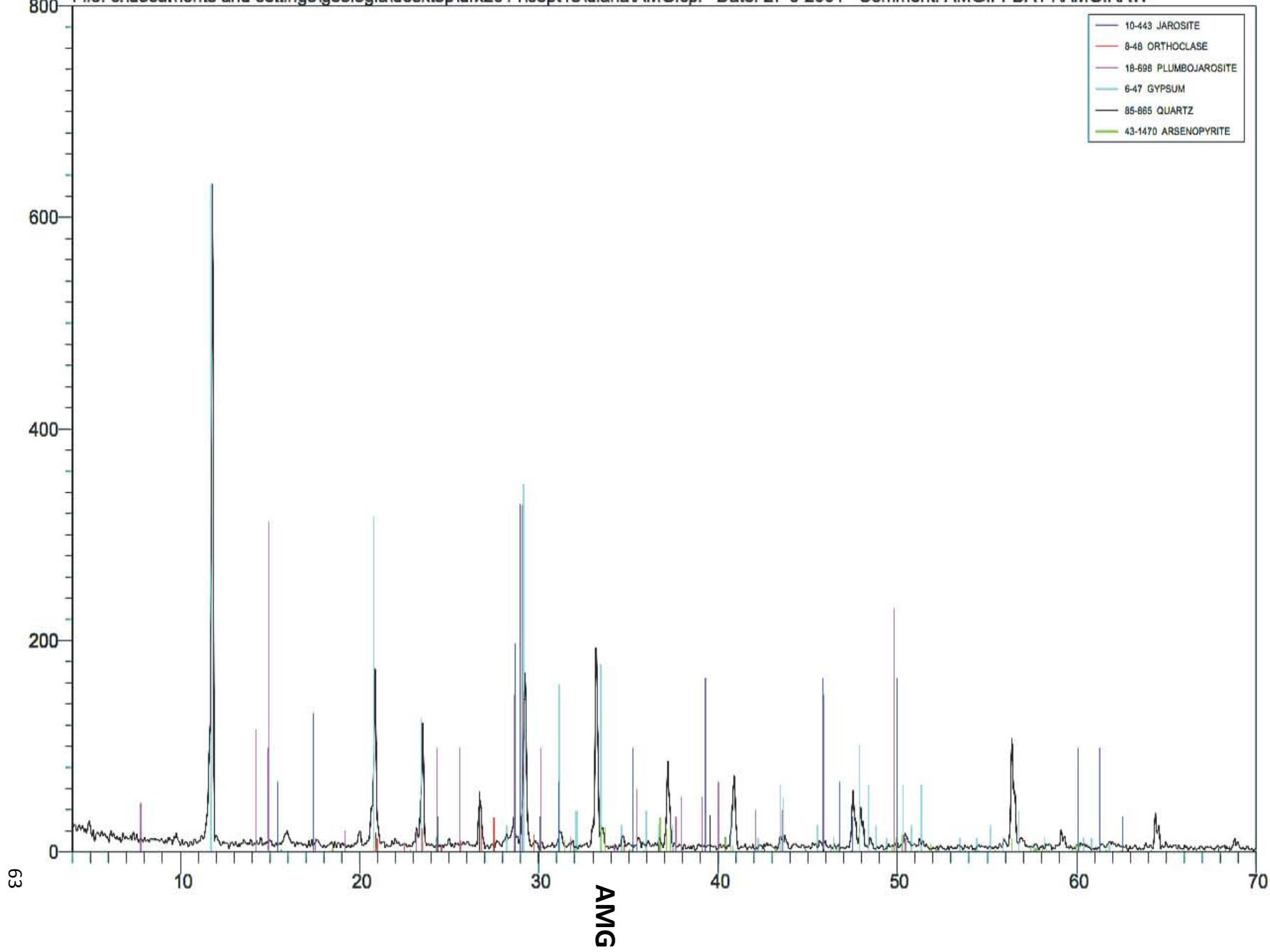
55. Souza F. J., Dolder H. y Cortelazzo A. L. (2005). *Effect of excess cadmium and zinc ion son roots and shoots of maize seedlings*. J. Plant Nutr. 28. Pp. 1923-1931.
56. Sposito G. (1989). *The Chemistry of Soils*. New York, Oxford: Oxford University Press.
57. Trejo Medina J. (Agosto, 2007). Trabajo Monográfico del municipio de Zimapán Hidalgo. Tesis de la UAEH.
58. Toxqui T., De Piero A., Courtois V., Bastida S., Sánchez Muniz F. J. y Vaquero M. P. (2010). *Deficiencia y sobrecarga de hierro; implicaciones en el estado oxidativo y la salud cardiovascular*. Nutr Hosp. 2010; 25(3). España. Pp. 350-365.
59. United States Enviroment Protection Agency "EPA" (2004). Revisión 4. Noviembre.  
<http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/sw846/pdfs/9045d.pdf>
60. Universidad Nacional Experimental Sur "UNESUR" (2004). *Factores naturales de la producción agropecuaria*.
61. Villegas Casares W. A., Acereto Escoffié P. O., Vargas Quiñones M. E. (2006). *Análisis ultravioleta-visible: La teoría y la práctica en el ejercicio profesional*. México. Universidad Autónoma de Yucatán.
62. X. Fuentes Arderiu, M. J. Castiñeiras Lacambra, J. M. Queraltó Compañó (1998). *Bioquímica clínica y patología molecular*. Vol. 1. 2a edición. Reverté.

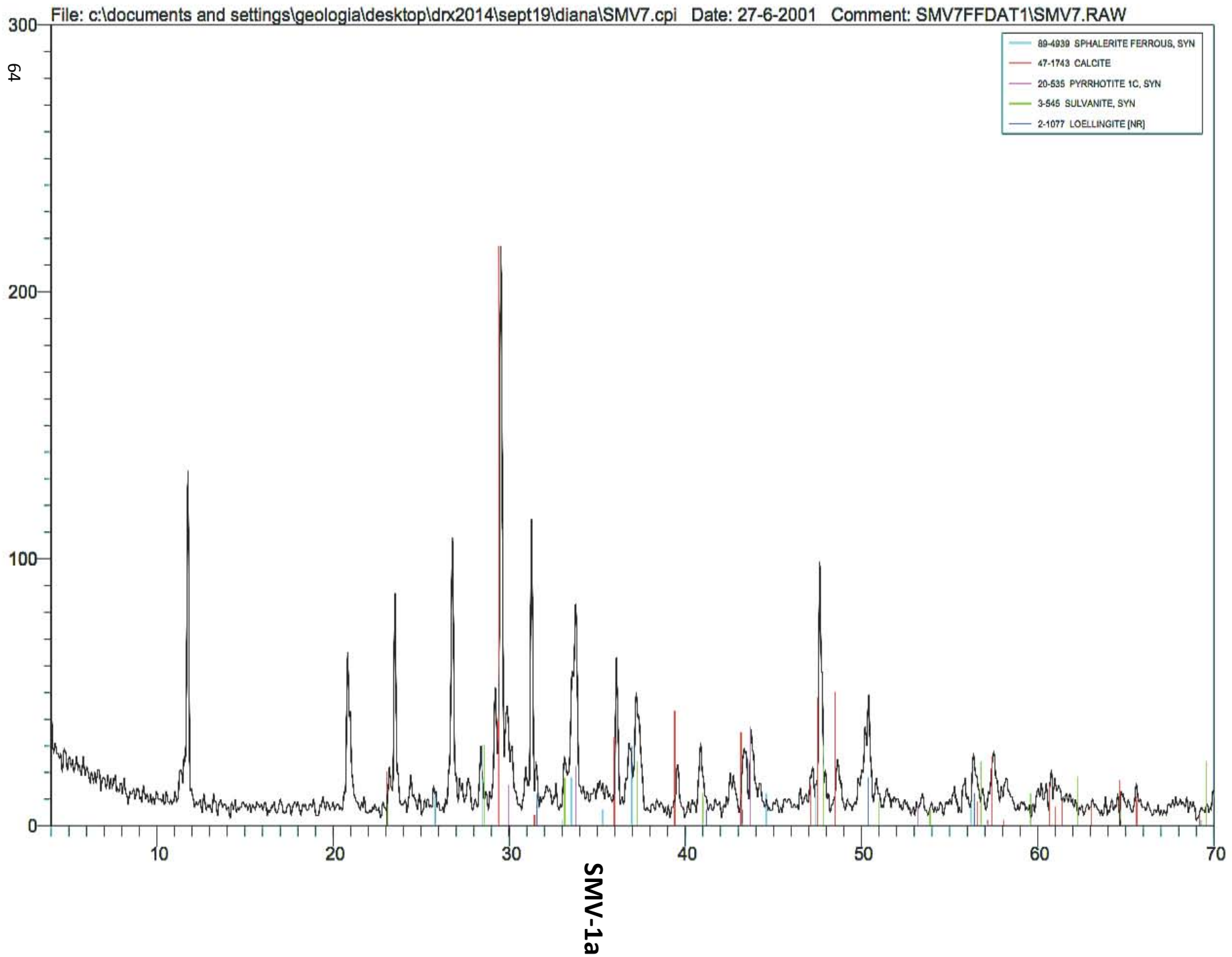
# ANEXOS

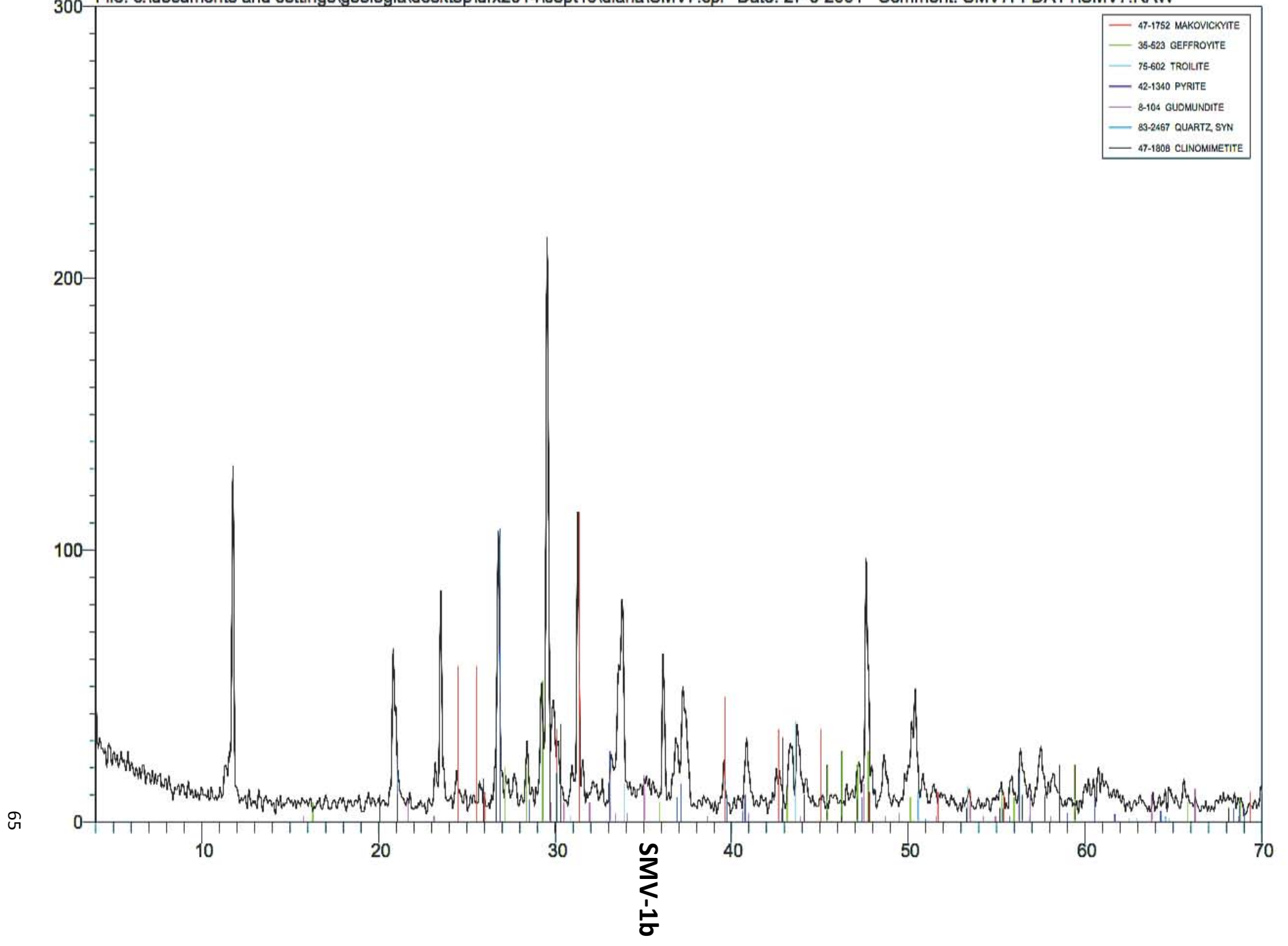
## Anexo 1: Difractogramas.

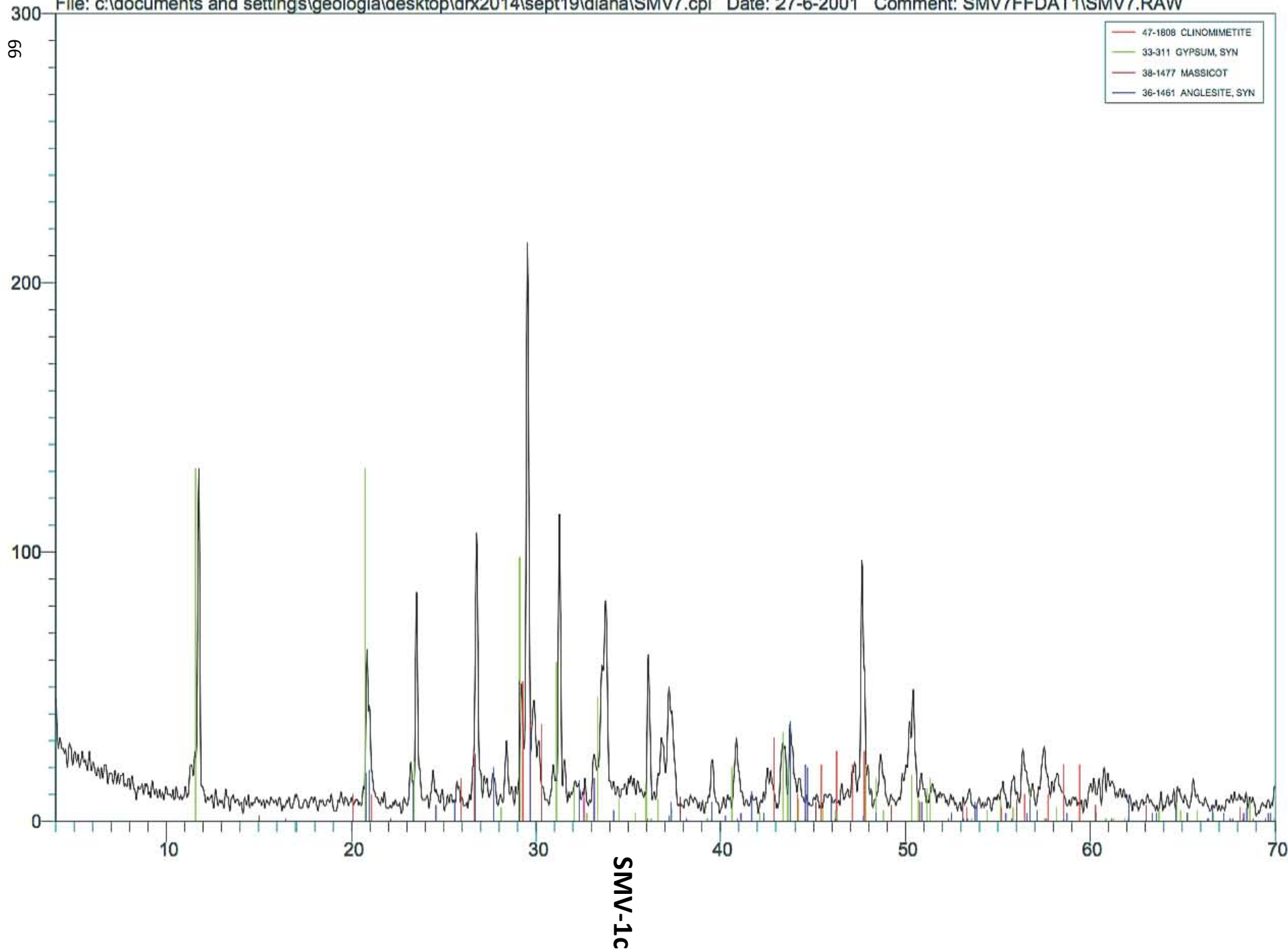
File: c:\documents and settings\geologia\desktop\drx2014\sept19\diana\AMA.cpi Date: 27-6-2001 Comment: AMAIFFDAT1\AMA.RAW

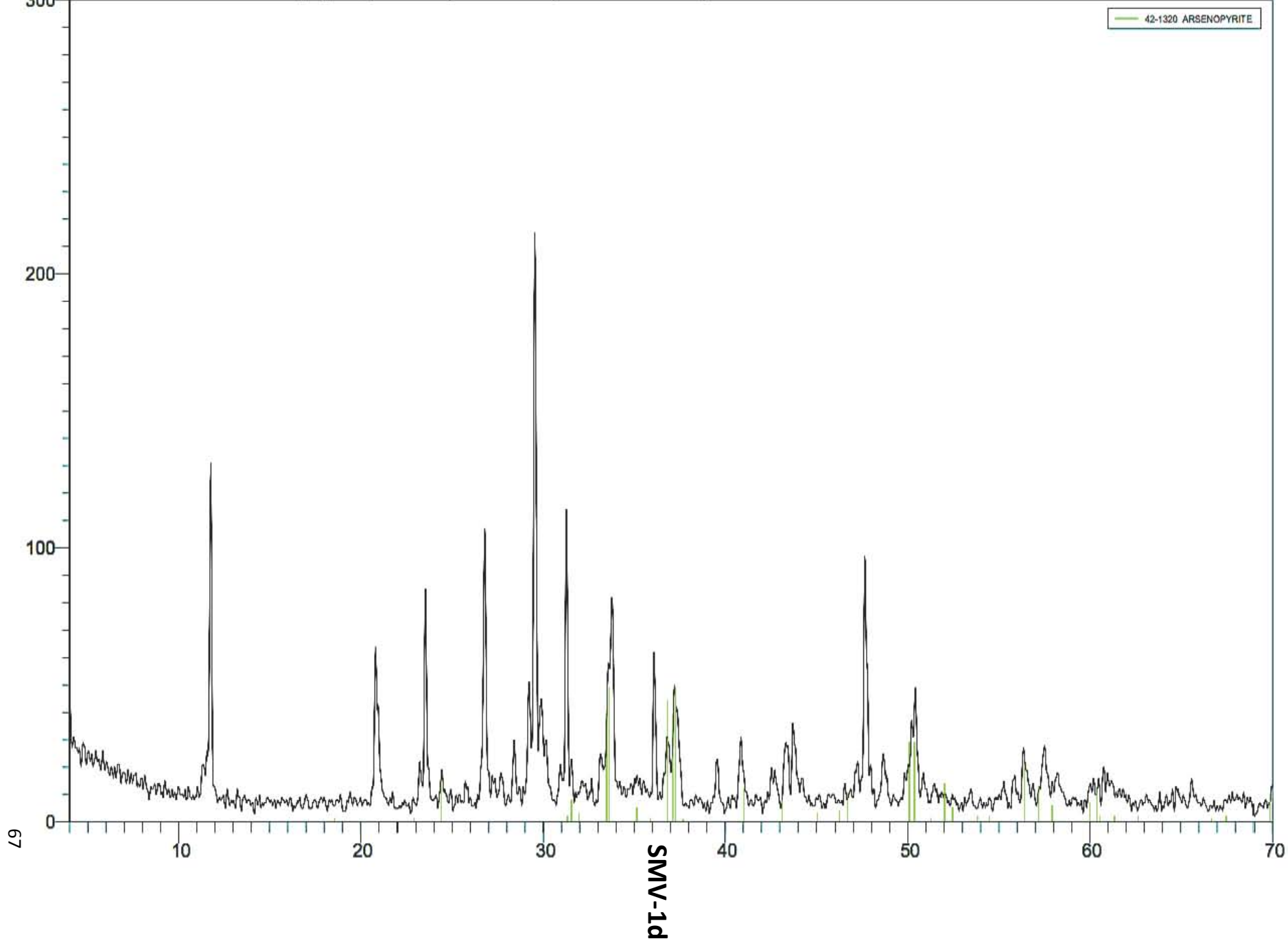


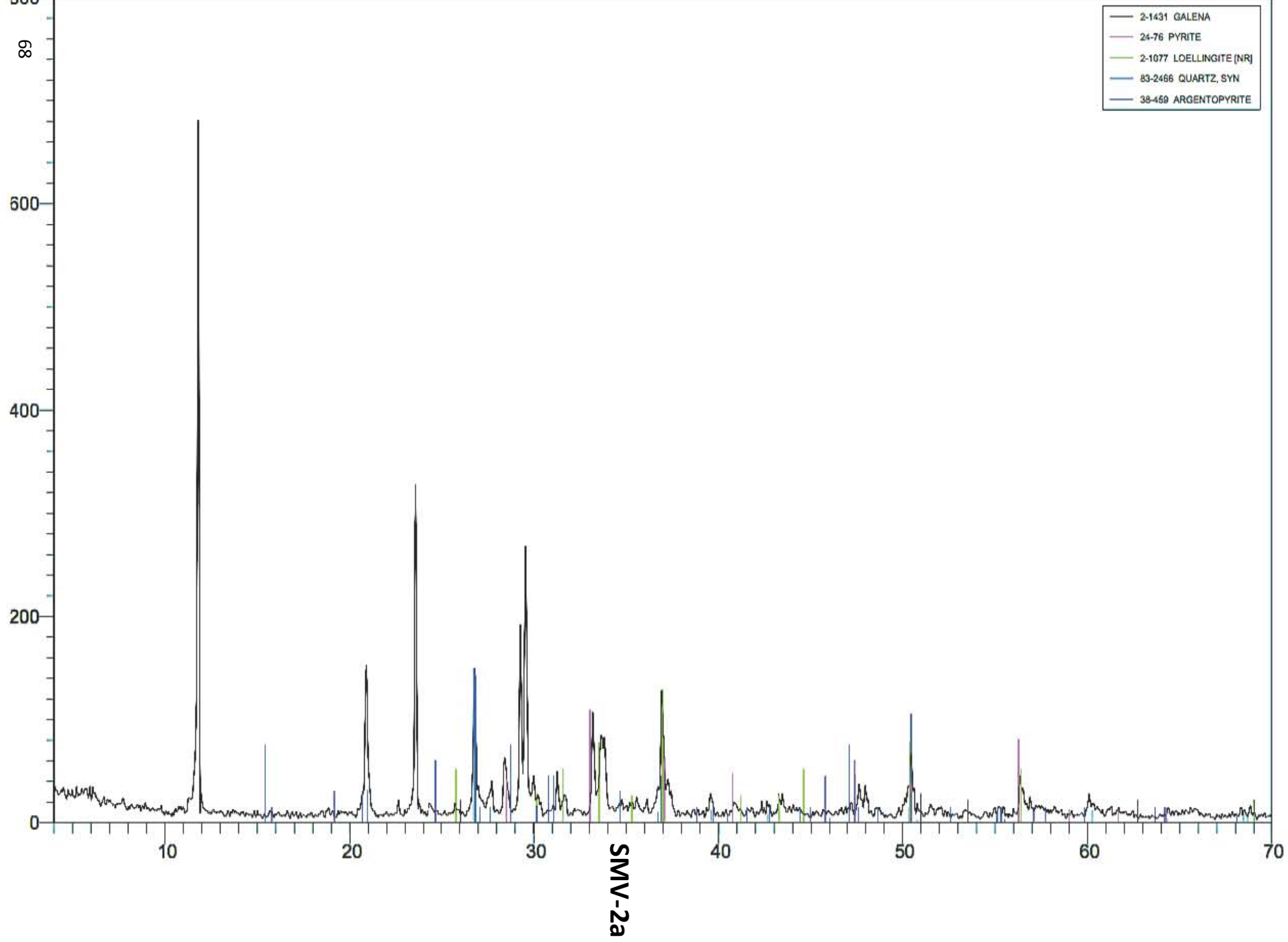




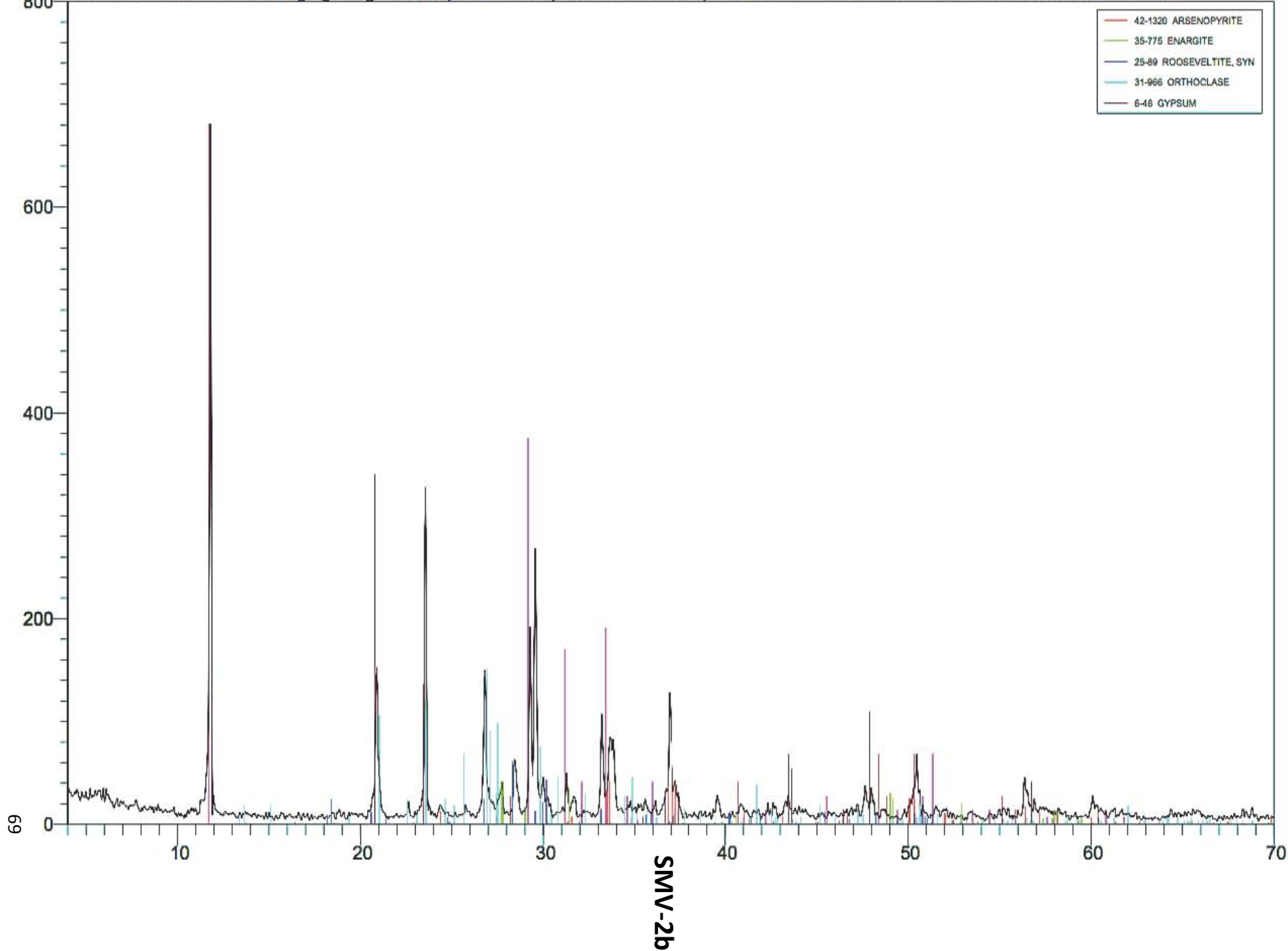












Anexo 2: Listado de minerales y algunas de sus características.

| MINERAL            | COMPOSICION   | CARACTERÍSTICAS   |
|--------------------|---|---|
| <b>PRIMARIOS</b>   |   |   |
| Cuarzo             | SiO <sub>2</sub>  | -Mineral compuesto por sílice y oxígeno.<br>-Presente en rocas ígneas, metamórficas y sedimentarias.<br>-Resistente a la meteorización.   |
| Ortoclasa          | KAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>   | -Del grupo de los silicatos.<br>-Puede presentar inclusiones.<br>-Asociado a minerales que forman el granito (cuarzo, mica, epidota, berilo, etc.).   |
| Calcita            | CaCO <sub>3</sub>   | -Mineral mas estable del carbonato de calcio.<br>-Efervescencia con ácidos (incluso los débiles).<br>-Presente en depósitos sedimentarios geológicos (calizas) y asociada al cuarzo, pirita, fluorita, dolomita, entre otros.   |
| <b>SECUNDARIOS</b> |   |   |
| Anglesita          | PbSO <sub>4</sub>   | -Asociada frecuentemente a la galena y óxidos de hierro, no se disuelve con efervescencia en HNO <sub>3</sub> .<br>-Se encuentra en partes oxidadas de filones de plomo por la oxidación de la galena, ya sea a sulfato o por modificación directa.<br>-Mena secundaria de plomo. |
| Argentopirita      | AgFe <sub>2</sub> S <sub>3</sub>  | -Del grupo de los sulfuros.<br>-Relacionado a esfalerita, calcopirita, geffroyita, entre otros.   |
| Arsenopirita       | FeAsS   | -46% de arsénico, 19% de azufre y 34% de hierro.<br>-Del grupo de los sulfuros.<br>-Asociada a menas de wolframio, estaño, en vetas de cuarzo y oro, gravas sedimentarias y terrenos metamórficos.  |
| Beudantita         | Pb(Fe <sup>3+</sup> ) <sub>3</sub> (AsO <sub>4</sub> )(SO <sub>4</sub> )(OH) <sub>6</sub> | -Arseniato hidróxilado de plomo y hierro con aniones adicionales de sulfato.<br>-Mineral secundario en zonas de oxidación de depósitos polimetálicos.<br>-Suele encontrarse asociado a minerales como la anglesita, olivenita, mimetita, entre otros.                             |
| Enargita           | Cu <sub>3</sub> AsS <sub>4</sub>  | -Sulfuro de arsénico y cobre.<br>-Asociado a cuarzo, galena, esfalerita, pirita, entre otros.   |
| Esfalerita         | ZnS   | -Asociado a pirita, marcasita y galena.<br>-Principal mineral del zinc.<br>-Del grupo de los sulfuros.  |
| Esfalerita ferrosa |   |   |
| Galena             | PbS   | -Del grupo de los sulfuros.<br>-puede tener cantidades variables de impurezas, incluso tener un 1% de plata.<br>-Asociado a minerales de cobre, rocas calizas y dolomitas.  |
| Geffroyite         | (Cu,Fe,Ag) <sub>9</sub> (Se,S) <sub>8</sub>   | -Residuo final de los depósitos de granito.   |

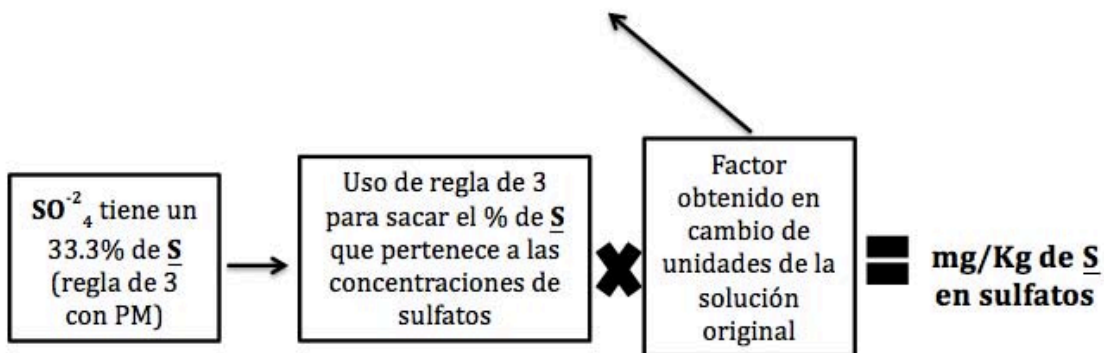
|                           |   |  |
|---------------------------|---|--|
|                           |   | -Asociado a argentopirita entre otros.   |
| Loellingita               | $\text{FeAs}_2$                                   | -Del grupo de los sulfuros.<br>-Asociado a la pirita, arsenopirita, cobaltita, entre otros.  |
| Makovickyite              | $\text{Ag}_{1.5} \text{Bi}_{5.5} \text{S}_9$      | -Grupo de los sulfuros.<br>-Relacionado a sulfuros, sulfosales y como derivado de la galena.   |
| Pirita                    | $\text{FeS}_2$                                    | -Del grupo de los sulfuros.<br>-Común en todo tipo de yacimiento.<br>-Propiedades acidificantes en presencia de oxígeno.   |
| Pirrotita                 | $\text{Fe}_{(1-x)}\text{S}$ ( $x = 0 - 0,2$ )     | -Grupo de los sulfuros.<br>-Asociado a la pirita, marcasita y magnetita.   |
| Sulvanita                 | $\text{Cu}_3\text{VS}_4$                          | -Grupo de los sulfuros.<br>-Suele tener impurezas, como arsénico, zinc y cobre.<br>-Asociado a calcopirita, yeso, esfalerita o fluorita.   |
| Troilita                  | $\text{FeS}$                                      | -Grupo de los sulfuros.<br>-Asociado con la pirrotita.<br>-Insoluble en agua y soluble en ácidos (formación de sulfhídrico $\text{SH}_2$ ).<br>-DAM.   |
| Yeso                      | $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$         | -Roca sedimentaria de origen químico de color variable según sus asociaciones (arcillas, óxidos, sílice, caliza, etc.) usada en procesos de construcción.<br>-Los depósitos de este se dan por la evaporación de disoluciones acuosas sobresaturadas en lagos o mares de poca profundidad. |
| <b>POSIBLES TERCARIOS</b> |   |  |
| Plumbojarosita            | $\text{PbFe}^{3+}_6(\text{SO}_4)(\text{OH})_{12}$ | -Grupo de los sulfatos.<br>-Asociado a jarosita, anglesita, argentojarosita, entre otros.<br>-Lentamente soluble en ácidos.  |
| Jarosita                  | $\text{KFe}^{3+}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$   | -Del grupo de los sulfatos.<br>-Formación en depósitos por la oxidación de sulfuros de hierro.<br>-Asociado al proceso de purificación y refinado del zinc y al DAM.   |

Anexo 3: Valores normados de los elementos analizados.

| CONCENTRACIONES MAXIMAS PERMISIBLES |  |            |                                   |                            |        |   |                |               |   |                                       |
|-------------------------------------|--|------------|-----------------------------------|----------------------------|--------|---|----------------|---------------|---|---------------------------------------|
|                                     | POR TIPO DE USO DE SUELO NOM-147 (mg/kg) |            | ELEMENTOS SOLUBLES (mg/L) NOM-147 | BIOSOLIDOS (mg/kg) NOM-004 |        | DESCARGAS DE AGUAS INDUSTRIALES (mg/L) P. Diario/P. Mensual NOM-001 |                |               | RESIDUOS PELIGROSOS PECT (mg/L) NOM-052 | AGUA DE CONSUMO HUMANO (mg/L) NOM-127 |
|                                     | Agrícola Residencial Comercial           | Industrial |                                   | Excelentes                 | Buenos | Agrícola  | Publico urbano | Vida acuática |   |                                       |
| Arsénico (As)                       | 22                                       | 260        | 0.50                              | 41                         | 75     | 0.2/0.4   | 0.1/0.2        | 0.1/0.2       | 0.5                                     | 0.05                                  |
| Cadmio (Cd)                         | 37                                       | 450        | 0.10                              | 39                         | 85     | 0.2/0.4   | 0.1/0.2        | 0.1/0.2       | 1.0                                     | 0.005                                 |
| Hierro (Fe)                         |  |            |                                   |                            |        |   |                |               |   | 0.30                                  |
| Plomo (Pb)                          | 400                                      | 800        | 0.50                              | 300                        | 840    | 0.5/1.0   | 0.2/0.4        | 0.2/0.4       | 5.0                                     | 0.01                                  |
| Zinc (Zn)                           |  |            |                                   | 2,800                      | 7,500  | 10/20   | 10/20          | 10/20         |   |                                       |
| Sulfatos                            |  |            |                                   |                            |        |   |                |               |   | 400.0                                 |

Anexo 4: Proceso de conversión estequiométrica de sulfatos y valores de azufre (mg/Kg).

$$[\text{Concentración (mg/L)}] \times \left[ \frac{\text{Aforo o vol. mL} \times (1 \text{ L}/1000\text{mL})}{\text{Peso g} \times (1\text{kg}/1000\text{g})} \right] = \text{mg/Kg}$$

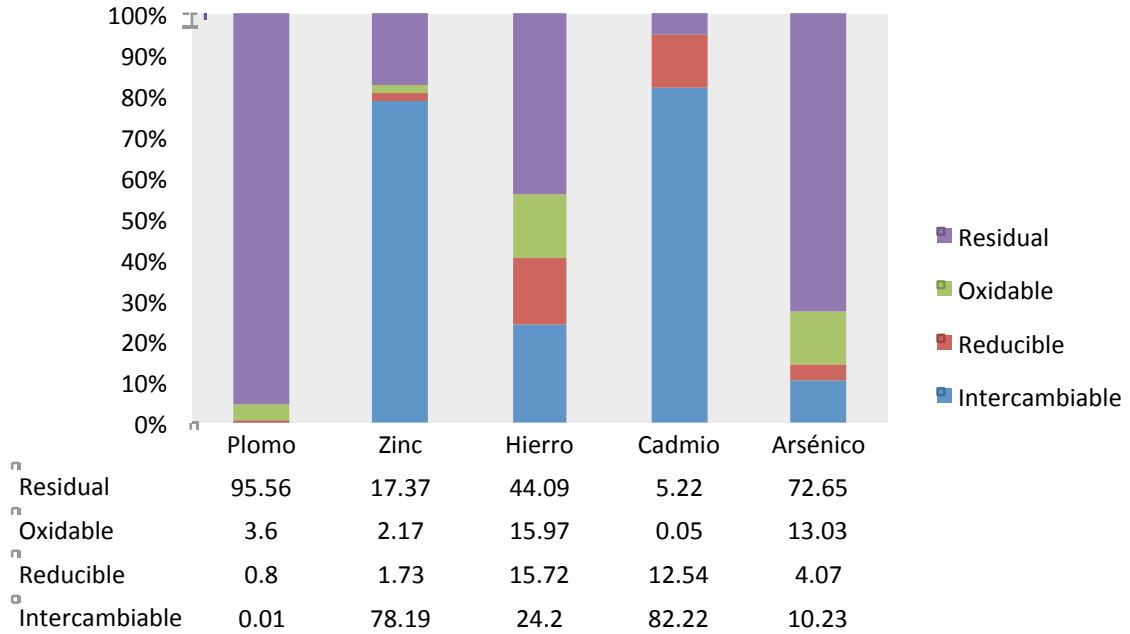


$$(\% \text{ de } \underline{\text{S}} \text{ total} / 100\text{g}) \times (1,000,000 \text{ ppm}) = \text{mg/Kg}$$

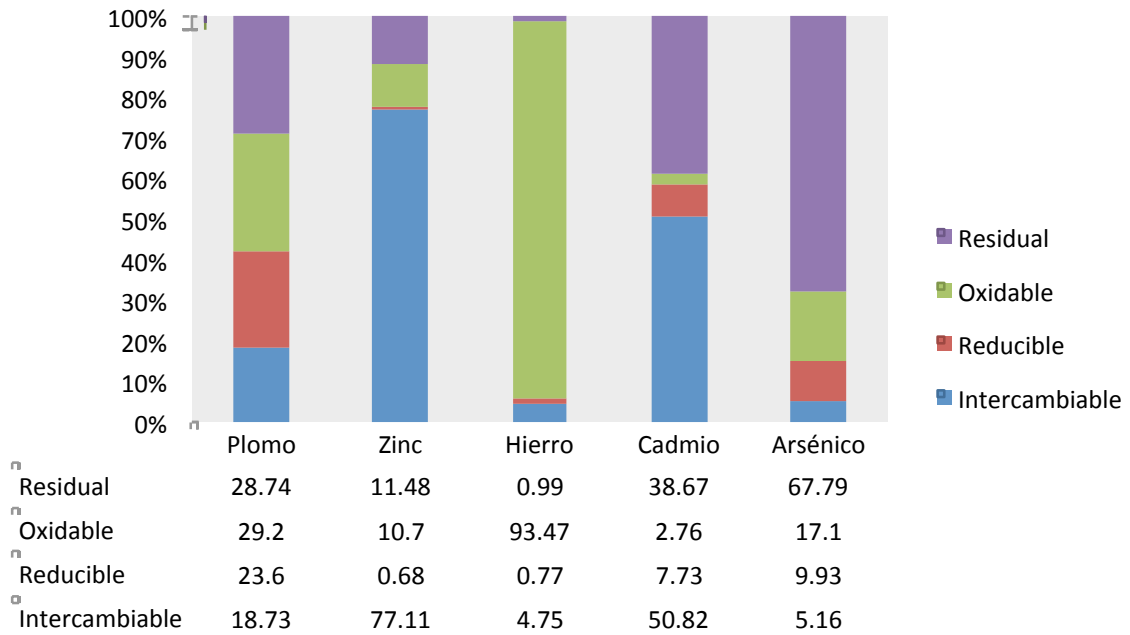
$$\underline{\text{S}} \text{ total} - \underline{\text{S}} \text{ en sulfatos} = \text{otras especies de } \underline{\text{S}}$$

Anexo 5: Gráficas de valor en cada fracción por cada jal analizado (mg/Kg).

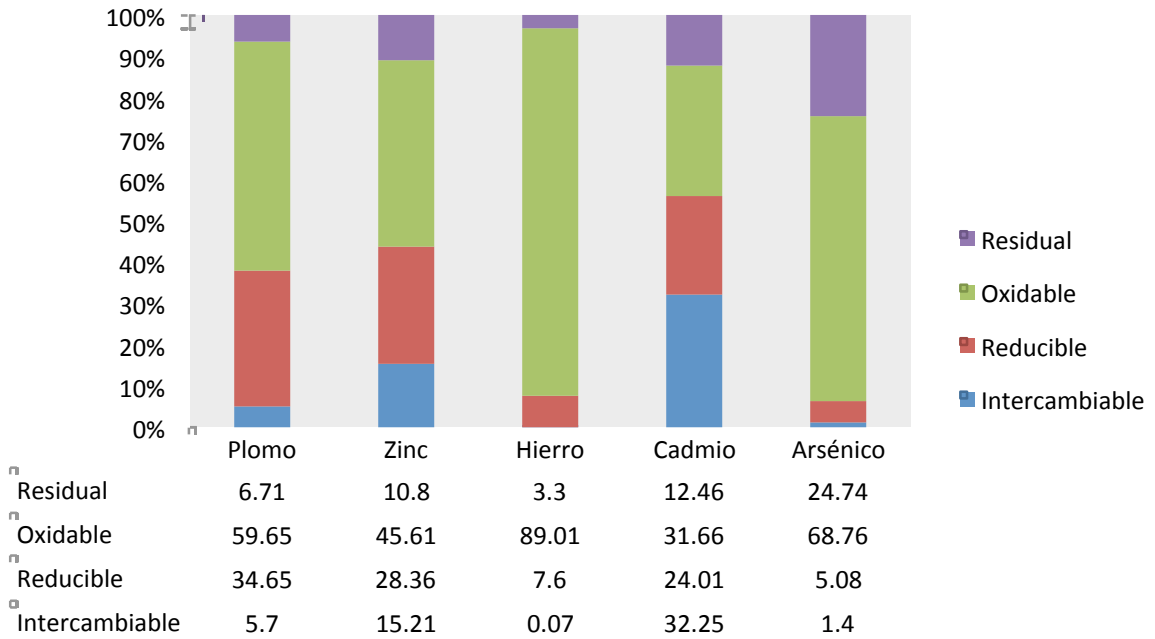
### AMA



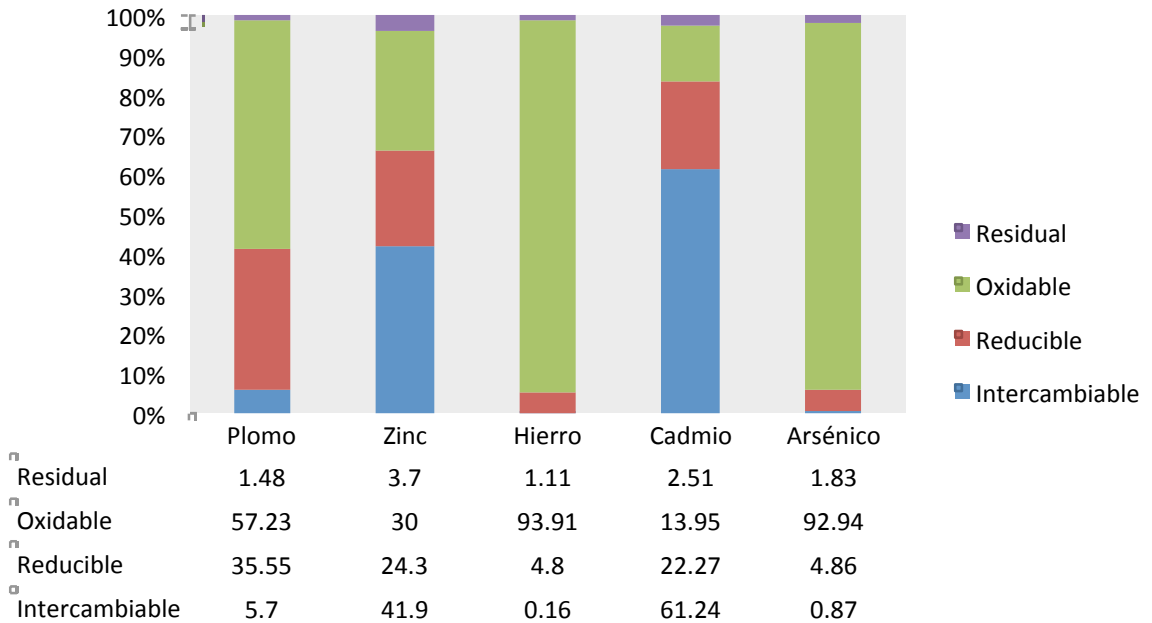
### AMG



## SMV-1



## SMV-2

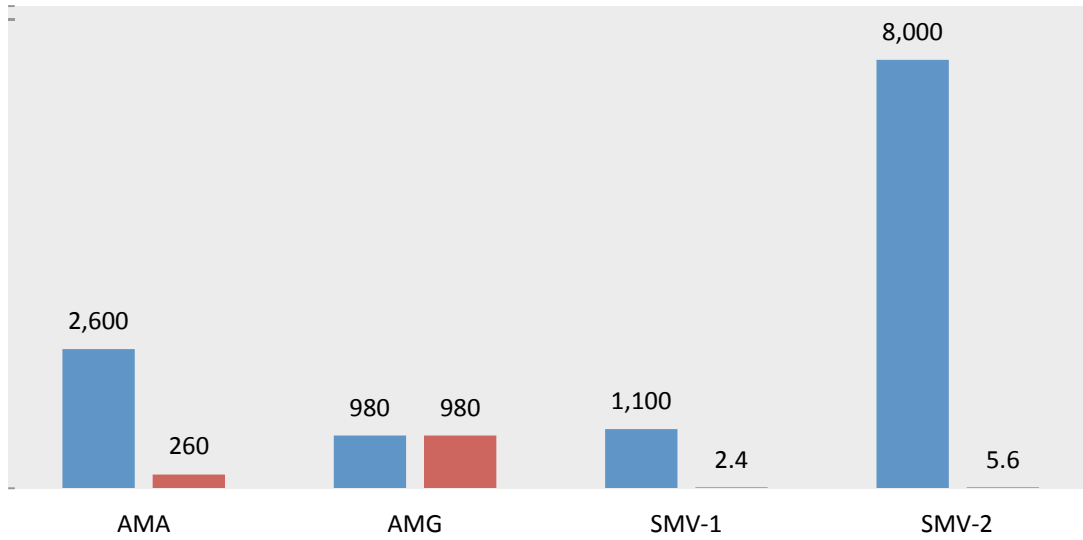


Anexo 6: Graficas de movilidad de los elementos ante un cambio de pH.

□

### Zinc (mg/Kg)

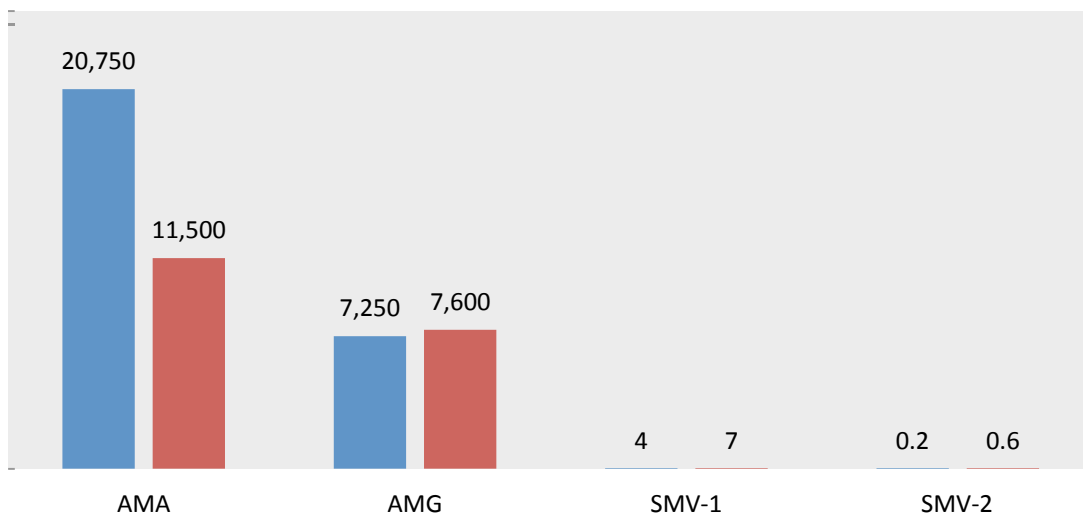
■ pH 4 ■ pH 6



□

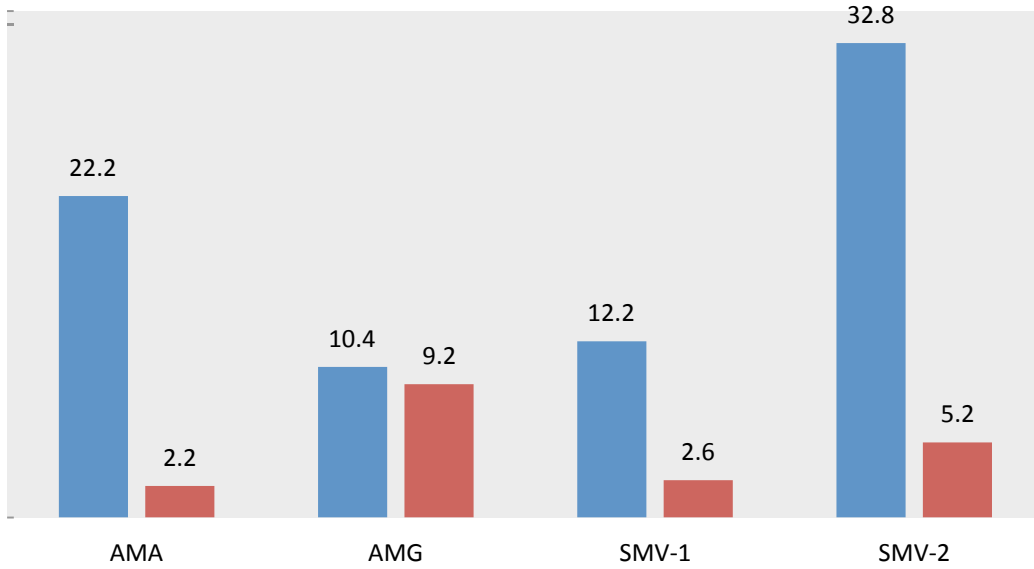
### Hierro (mg/Kg)

■ pH 4 ■ pH 6



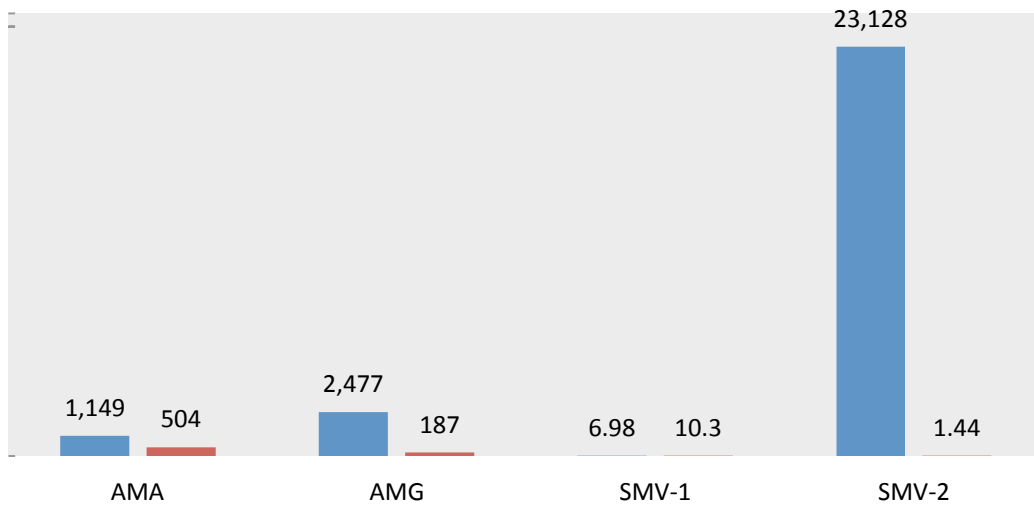
## Cadmio (mg/Kg)

pH 4 pH 6



## Arsénico (mg/Kg)

pH 4 pH 6

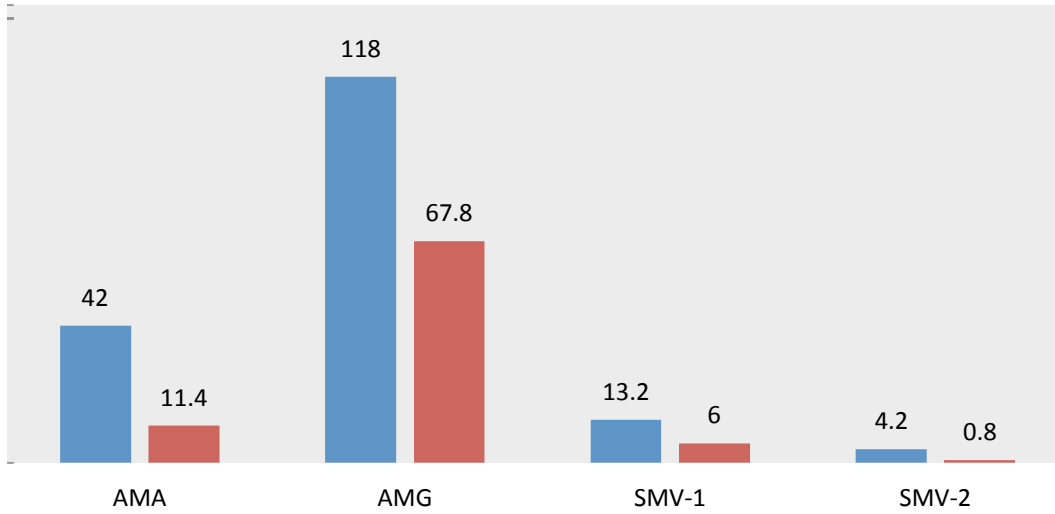




□

## Plomo (mg/Kg)

■ pH 4 ■ pH 6

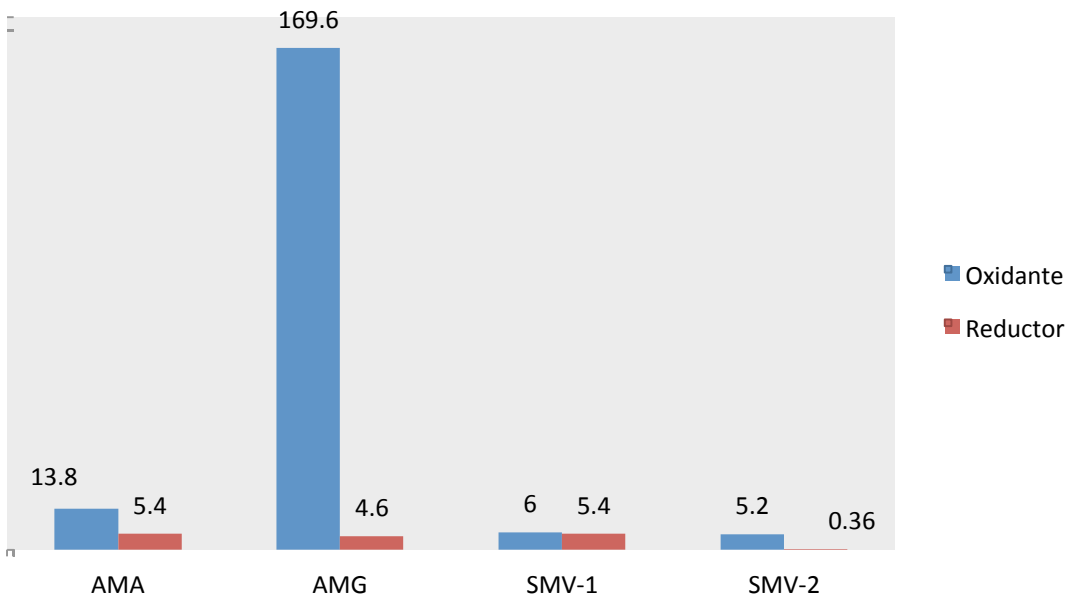


Anexo 7: Graficas de movilidad en un ambiente oxidante y uno reductor.

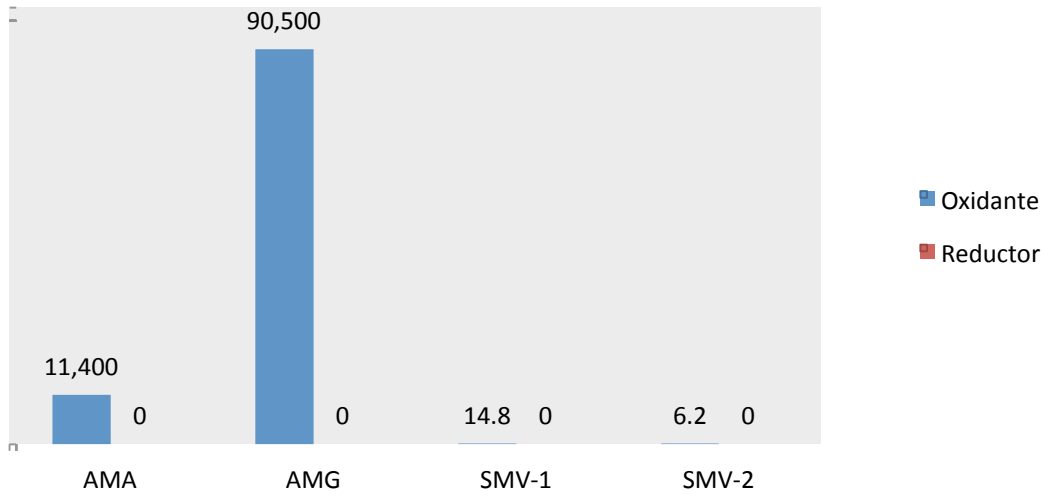
□

## Movilidad del Pb

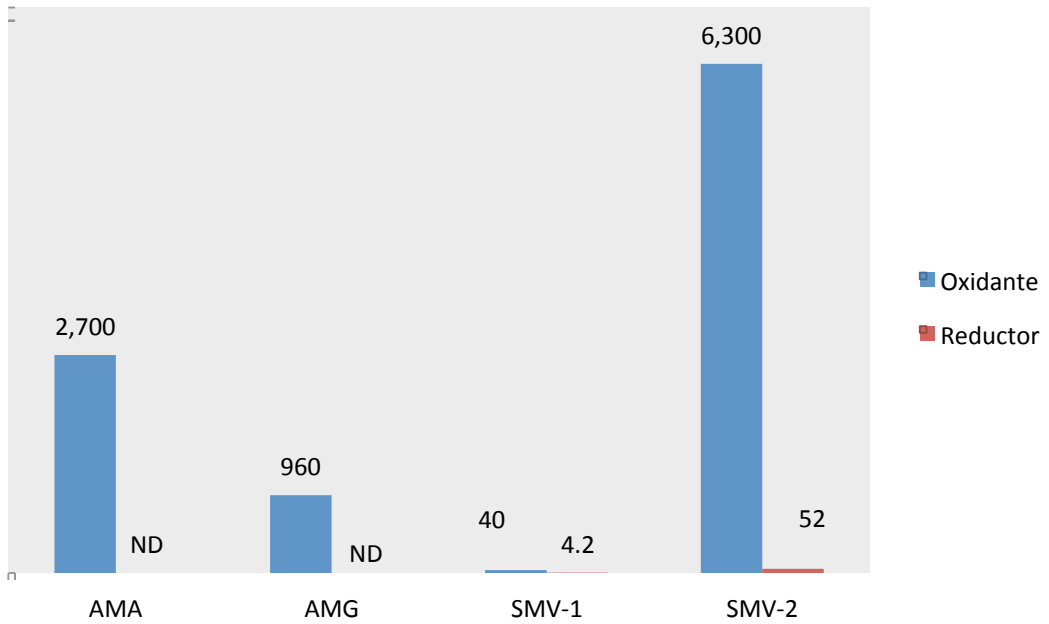
■ Oxidante ■ Reductor



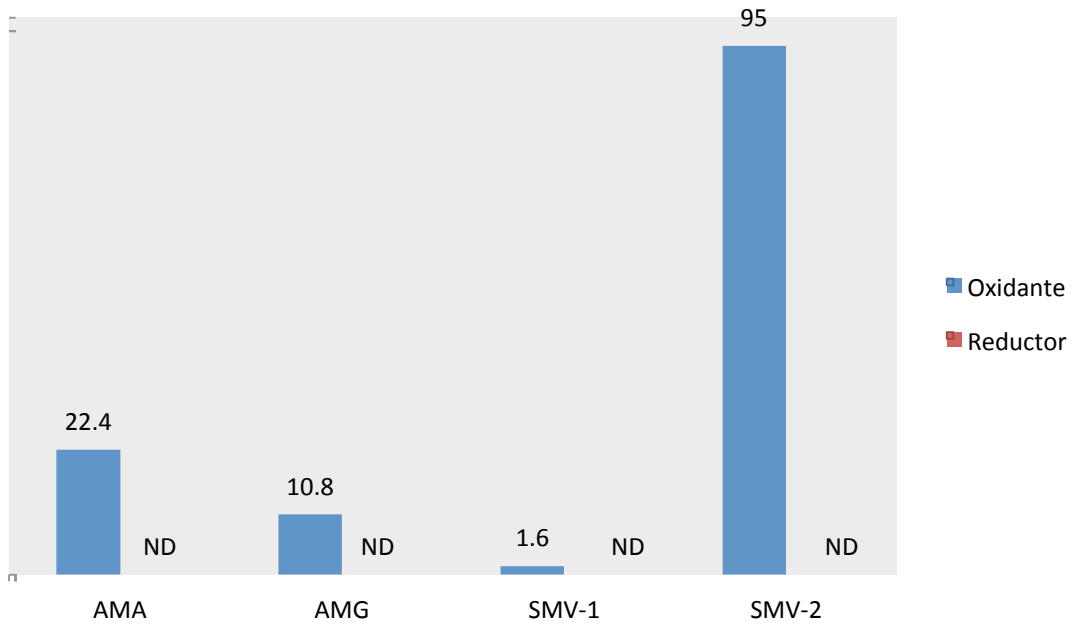
## Movilidad del Fe



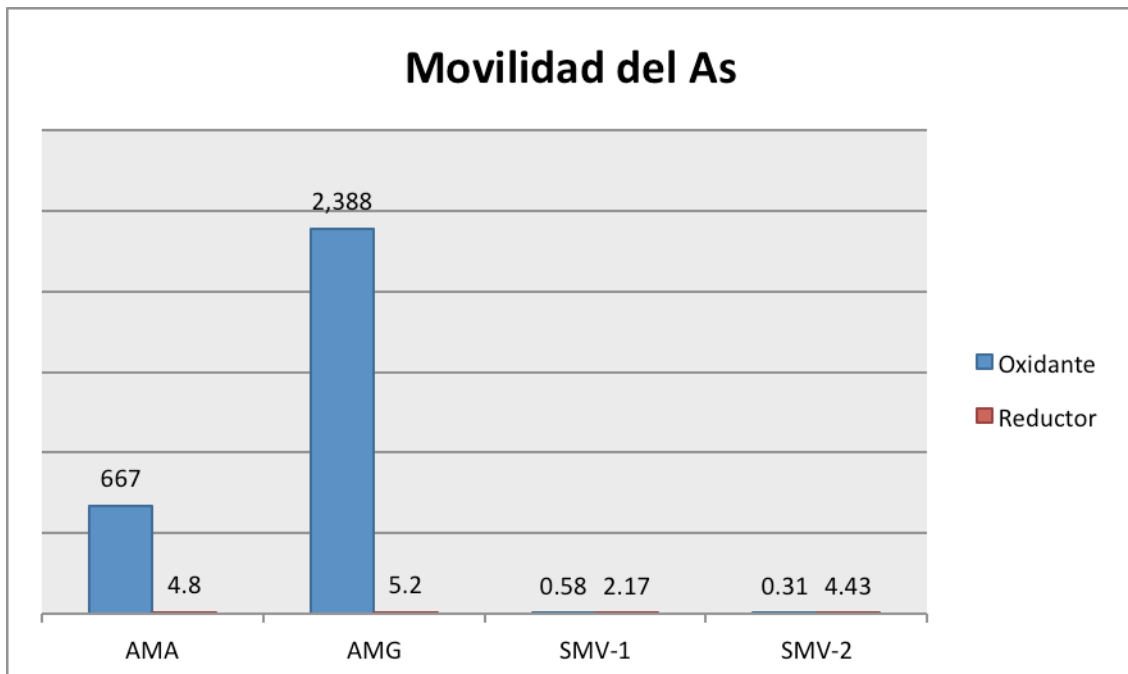
## Movilidad del Zn



## Movilidad del Cd



## Movilidad del As



*Anexo 8:* Tabla de valores de pH y Eh para comprobar la capacidad del ambiente en el que se introdujeron.

| <b>MUESTRA</b> | <b>AMBIENTE OXIDANTE</b> |           | <b>AMBIENTE REDUCTOR</b> |           |
|----------------|--------------------------|-----------|--------------------------|-----------|
|                | <b>Eh (mV)</b>           | <b>pH</b> | <b>Eh</b>                | <b>pH</b> |
| <b>AMA</b>     | 560.2                    | 2.11      | -143.7                   | 9.35      |
| <b>AMG</b>     | 530.1                    | 1.34      | -538.7                   | 11.78     |
| <b>SMV-1</b>   | 249.4                    | 6.52      | -485                     | 12.16     |
| <b>SMV-2</b>   | 314.3                    | 5.47      | -462.3                   | 12.15     |