



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**Programa de Posgrado en Ciencias de la Tierra**

***EVALUACIÓN DE DIFERENTES MATERIALES  
GEOLÓGICOS PARA EL TRATAMIENTO PASIVO DEL  
DRENAJE ÁCIDO DE MINAS, EN TAXCO-GUERRERO***

**QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE: DOCTOR EN GEOQUÍMICA Y  
PETROLOGIA**

**PRESENTA**

**DANIEL CORRALES PÉREZ**

**DIRECTOR DE TESIS**

**Dr. FRANCISCO MARTÍN ROMERO**

Instituto de Geología

**México, D.F., Enero 2015**



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

## **DEDICATORIA**

*A Dios padre todopoderoso*, omnipresente, por haberme dado sabiduría, entendimiento y luz espiritual, para poder culminar mis estudios de doctorado.

A mí esposa *Marisa Lucrecia Espinosa Corriols*, por el apoyo incondicional recibido durante el programa de estudios en México, incluyendo mi estancia en Nicaragua. Así mismo, por toda su paciencia, tolerancia y consejos recibidos durante mi permanencia en la UNAM-México.

*A mi hijo Dierychs Gustavo Corrales Mendoza*, motivo de inspiración para seguir alcanzando mis metas profesionales.

*A mis padres Martha Pérez y Gustavo Corrales* q.e.p.d., por darme la vida después de Dios.

*A Guadalupe Corrales de Morazán* q.e.p.d., que me inculcó principios éticos, morales, religiosos que hoy se ven reflejados en mí. Además por todo el cariño y amor que ella me brindo.

A mis hermanos *Ing. José Ángel Corrales Pérez, Soledad, Maricela, Luisa y Olimpia*,

*A mi mamá Jacoba Corrales* y sus mis tías *Dalia Hurtado Corrales y Luisa Hurtado Corrales*, por la educación y valores que me transmitieron durante mi adolescencia en ausencia de mis padres.

*A mis tíos Ing. Armando Corrales Rodríguez y Lic. Rosario Rivas Pérez*, por haberme apoyado durante mis estudios de educación superior.

## **AGRADECIMIENTOS**

*Al programa de becas del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), por la beca otorgada durante el transcurso y culminación de los estudios de doctorado.*

*Al posgrado en ciencias de la tierra de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), por haberme dado la oportunidad de formarme a nivel de doctorado, como profesional en el área de Geología con énfasis en Geoquímica y Petrología.*

*A la dirección del Instituto de Geología de la UNAM, por la beca otorgada para finalizar los estudios de doctorado.*

*Al Dr. Francisco Martín Romero, por haber aceptado ser el tutor de la investigación doctoral. Por todos los conocimientos transmitidos durante el programa de estudios. Así mismo, por todas las capacidades y habilidades adquiridas a través de sus métodos de enseñanza y aprendizaje. Además por los fondos económicos, destinados para el desarrollo de la investigación y participación en congresos académicos en México. Finalmente, agradezco por toda la paciencia y tolerancia que tuvo con mi persona.*

*A la Dra. Teresa Pi, Dra. Olivia Zamora Martínez, QFB. Fabiola Vega García, Ing. Inés Ramos Bautista, Ing. Rufino Lozano, Ing. Consuelo Macías Romo, todos ellos pertenecientes al Instituto de Geología, por el apoyo recibido durante toda la fase de laboratorio de la investigación.*

*Al MSc. Gerardo Martínez, Ing. Guillermo Pérez Quintero, MSc. Raquel Domínguez del Laboratorio de Física y Química del Ambiente (LAFQA), por su colaboración en el análisis de laboratorio.*

*Al MSc. Manuel Linares del Instituto de Geofísica y al Ing. Iván Puente Lee de la Facultad de Química, por el apoyo brindando en el análisis de muestras con la técnica de microscopía electrónica de barrido.*

*A Lic. Gloria Alba y Lic. María Luisa Reyes*, por el apoyo en todos los trámites escolares durante el programa de estudios. Así mismo, por su amistad y momentos compartidos a lo largo de mi estancia en el Instituto de Geología.

*A Lic. Rosario Flores Ramos, Ing. Fabricio don Juan Sordel, Ing. Caridad Hernández Bernal*, por su amistad, momentos y celebraciones compartidas especialmente durante el almuerzo.

*Lic. Francisco Montaña*, por el apoyo en sistemas informáticos recibidos durante el programa de estudios.

*Al Dr. Oscar Escolero, Dr. Mario Villalobos y Dra. Elizabeth Solleiro* coordinadores del posgrado en ciencias de la tierra del Instituto de Geología, por todo el apoyo y colaboración durante mi permanencia en el programa de estudios de doctorado.

*A la Dra. Diana Meza, Dra. Ofelia Morton, Dr. Israel Razo y Dr. Alejandro Carillo*, revisores de la tesis, por sus valiosas contribuciones y aportes que sin duda alguna mejoraron la calidad del documento de tesis.

## ÍNDICE GENERAL

<i>Dedicatoria</i> .....	1
<i>Agradecimientos</i> .....	2
<i>Resumen</i> .....	17
<i>Abstract</i> .....	20
<b>1 INTRODUCCIÓN</b> .....	<b>25</b>
1.1 GENERALIDADES Y JUSTIFICACIÓN .....	25
1.2 OBJETIVO GENERAL .....	30
1.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	31
1.4 HIPÓTESIS .....	31
1.4.1 <i>Hipótesis alternativas</i> .....	31
<b>2 DESCRIPCIÓN DEL SITIO DE ESTUDIO</b> .....	<b>32</b>
2.1 LOCALIZACIÓN .....	32
2.2 ASPECTOS CLIMÁTICOS.....	34
2.3 ASPECTOS GEOLÓGICOS - MINEROS.....	34
2.3.1 <i>Tipo de yacimientos, mineralogía y alteraciones hidrotermales</i> .....	38
2.4 ASPECTOS AMBIENTALES.....	39
2.4.1 <i>Contexto local</i> .....	39
2.4.2 <i>Mineralogía de jales</i> .....	41

2.4.3 Elementos potencialmente tóxicos (EPT) en jales y lixiviados. ....	42
<b>3 MARCO TEÓRICO.....</b>	<b>45</b>
3.1 PROBLEMÁTICA AMBIENTAL DE LA MINERÍA: DRENAJE ÁCIDO EN LOS DEPÓSITOS DE RESIDUOS Y OBRAS MINERAS ABANDONADAS .....	45
3.2 PROCESOS GEOQUÍMICOS QUE GOBIERNAN LA MOVILIDAD DE LOS ELEMENTOS TÓXICOS EN AMBIENTES MINEROS .....	49
3.2.1 Oxidación de sulfuros metálicos en jales.....	49
3.2.1.1 Oxidación de la pirita .....	49
3.2.1.2 Oxidación de la pirrotita .....	51
3.2.1.3 Oxidación de la calcopirita .....	51
3.2.1.4 Oxidación de arsenopirita .....	52
3.2.1.5 Oxidación de la esfalerita y galena.....	53
3.2.2 Neutralización.....	54
3.2.2.1 Disolución de carbonatos.....	56
3.2.2.2 Disolución de silicatos.....	60
3.2.3 Precipitación – Disolución.....	62
3.2.3.1 Formación de precipitados en jales mineros.....	64
3.2.4 Sorción - Desorción.....	68
3.3 TRATAMIENTO DEL DRENAJE ÁCIDO DE MINAS.....	70
3.3.1 Tratamientos activos.....	70

3.3.2 <i>Tratamientos pasivos</i> .....	75
3.3.2.1 Limitantes de la roca caliza en tratamientos pasivos.....	77
<b>4 METODOLOGÍA</b> .....	<b>80</b>
4.1 MUESTREO.....	80
4.2 ANÁLISIS DE LABORATORIO.....	86
4.2.1 <i>Parámetros generales: pH, CE, Potencial redox</i> .....	86
4.2.2 <i>Caracterización química y mineralógica de las muestras de jales</i> .....	86
4.2.3 <i>Caracterización química de los lixiviados sintéticos y naturales en la zona de estudio</i> .....	87
4.2.4 <i>Variaciones al protocolo de extracción de constituyentes inorgánicos</i> .....	88
4.2.4.1 Relación de mezclas y tiempos de agitación.....	89
4.2.5 <i>Tratamientos de lixiviado naturales y sintéticos</i> .....	89
4.2.5.1 Caracterización química y mineralógica de los materiales geológicos utilizados en el tratamiento.....	89
4.2.5.2 Pruebas en lotes de acuerdo al protocolo de la NOM-141 y variaciones al mismo.....	90
4.2.5.3 Pruebas en columnas.....	92
4.2.6 <i>Identificación de fases sólidas que se forman durante el tratamiento de los lixiviados naturales</i> .....	93
4.2.6.1 Difracción de Rayos X (DRX).....	94
4.2.6.2 Espectroscopía Raman.....	94
4.2.6.3 Microscopía electrónica de barrido (MEB-EDS).....	94



4.2.6.4 Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (MET-AR) .....	95
<b>5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....</b>	<b>95</b>
5.1 CARACTERIZACIÓN GEOQUÍMICA DE JALES .....	95
5.1.1 Muestras simples .....	95
5.1.2 Muestras compuestas.....	100
5.2 PARÁMETROS GENERALES Y COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LIXIVIADOS QUE DRENAN DE LOS JALES Y EL SOCAVÓN .....	101
5.3 PROCESOS DE ATENUACIÓN NATURAL.....	106
5.3.1 Fases sólidas identificadas por DRX.....	107
5.3.2 Fases minerales identificadas por MEB-EDS.....	109
5.3.3 Geodisponibilidad del Fe, $SO_4^{2-}$ , As, Cu y Pb.....	110
5.4 PELIGROSIDAD DE JALES DE ACUERDO A LOS CRITERIOS DE LA NOM-141 .....	123
5.4.1 Lixiviados naturales generados de presas de jales y socavón 1412.....	126
5.4.2 Lixiviados sintéticos de acuerdo al protocolo de la NOM-141 .....	131
5.4.3 Variaciones al protocolo de prueba de la NOM-141 .....	134
5.4.3.1 Relación 1:20 vs tiempos de agitación de 18 hrs y 192 hrs .....	135
5.4.3.2 Relaciones 1:20, 1:10, 1:3 vs tiempos de agitación de 24, 48, 72 hrs .....	141
5.4.4 Implicaciones ambientales de preparar lixiviados con la NOM-141 .....	154
5.5 TRATAMIENTO DE LIXIVIADOS NATURALES Y SINTÉTICOS.....	158

5.5.1 Caracterización química y mineralógica de los materiales geológicos utilizados en el tratamiento.....	158
5.5.2 Pruebas en lotes .....	160
5.5.2.1 Drenaje ácido de mina natural.....	160
5.5.2.2 Variaciones al protocolo de prueba en lotes y respuesta en lixiviados tratados.....	165
5.5.2.2.1 Relación 1:20 vs tiempos de agitación de 24, 120 horas .....	166
5.5.2.2.2 Granulometría de las rocas vs tiempo de agitación .....	171
5.5.2.2.3 Relaciones de mezclas vs granulometría vs tiempos de agitación. ....	173
5.5.2.3 Evaluación de la eficiencia del tratamiento en las pruebas en lotes. ....	177
5.5.2.4 Modelación hidrogeoquímica de los resultados de las pruebas de tratamiento en lotes .....	180
5.5.3 Pruebas en columnas.....	184
5.5.3.1 Drenaje ácido sintético .....	184
5.5.3.2 Drenaje ácido natural.....	191
5.5.3.3 Evaluación de la eficiencia en las pruebas en columna .....	194
5.5.4 Identificación fases sólidas y procesos geoquímicos en el tratamiento del DAM.....	199
5.5.4.1 Índices de saturación calculados con base a tratamientos en lotes .....	199
5.5.4.2 Difracción de rayos X.....	200
5.5.4.3 Espectroscopia Raman.....	201
5.5.4.4 Microscopia electrónica de barrido con EDS.....	204
5.5.4.5 Microscopia de transmisión con alta resolución (MET-AR) .....	209

<b>6</b>	<b>CONCLUSIONES .....</b>	<b>211</b>
<b>7</b>	<b>RECOMENDACIONES.....</b>	<b>214</b>
<b>8</b>	<b>BIBLIOGRAFÍA .....</b>	<b>215</b>
<b>9</b>	<b>ANEXOS.....</b>	<b>245</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Macrolocalización del área de estudio, sitios de interés y muestreo .....	33
Figura 2. Geología del distrito minero de Taxco .....	36
Figura 3. Localización de puntos de muestreo de jales y lixiviados naturales El Fraile... ..	<b>7;Error!</b>
<b>Marcador no definido.</b>	
Figura 4. Distribución de los valores de pH, CE y POR en jales simples El Fraile.....	92
Figura 5. Distribución de concentración total de EPT entre los jales simples El Fraile norte y Fraile sur.....	95
Figura 6. Distribución de valores de pH, CE y POR en lixiviados naturales y efecto del pH en las concentraciones disueltas de iones.....	99
Figura 7. Imagen y espectros generados con técnica de MEB-EDS en jales compuestos (C <sub>2</sub> ).....	108
Figura 8. Imagen y espectros generados con técnica de MEB-EDS en jales compuestos (C <sub>2</sub> ).....	111
Figura 9. Imagen y espectros generados con técnica de MEB-EDS en jales simples (Fn <sub>5</sub> ).....	115
Figura 10. Distribución de las concentraciones disueltas de iones mayoritarios y EPT en lixiviados naturales y sintéticos.....	122
Figura 11. Comportamiento de metales en lixiviados sintéticos obtenidos de muestras de jales en relación 1:20 y tiempo de agitación de 18 horas y 24 horas.....	132
Figura 12. Efecto de diferentes relaciones de mezclas y tiempos de agitación, en los valores de pH en lixiviados sintéticos.....	134
Figura 13. Influencia del pH en la geodisponibilidad de metales en lixiviados acuosos obtenidos a partir de jales alterados y ligeramente alterados, con relaciones de mezcla de 1:20, 1:10 y 1:3.....	139

Figura 14. Influencia del pH en la geodisponibilidad de metales en lixiviados acuosos obtenidos a partir de jales alterados y ligeramente alterados, con relaciones de mezcla de 1:20, 1:10 y 1:3.....	140
Figura 15. Comportamiento de la concentración disuelta de metaloides y metales en lixiviados sintéticos obtenidos en relación 1:3 en función de la concentración total de EPT en jales alterados y ligeramente alterados.....	142
Figura 16. Comparación de la distribución de metales entre lixiviados naturales y sintéticos (1:20, 1:3).....	148
Figura 17. Cambios en la composición química de los lixiviados tratados con respecto a los lixiviados ácidos .....	154
Figura 18. Eficiencia de las rocas y terreros en la remoción de EPT en lixiviados generados en los jales El Fraile.....	155
Figura 19. Comportamiento de los valores de pH medidos durante 5 días en lixiviados naturales en contacto con rocas y terreros.....	158
Figura 20. Distribución de los valores de pH y CE medidos en lixiviados naturales en contacto con rocas y terreros.....	160
Figura 21. Distribución de los valores de pH en lixiviados naturales tratados con rocas y terreros de diferente granulometría.....	163
Figura 22. Distribución de los valores de pH en lixiviado N <sub>2</sub> tratado con rocas en diferentes relaciones de mezcla.....	165
Figura 23. Distribución de los valores de pH en lixiviados N <sub>1</sub> y S <sub>1</sub> , con rocas y terreros en diferentes relación de mezcla.....	167
Figura 24. Diagramas de Eh vs pH de Fe, As, Cu, Zn y Cd en lixiviados tratados.....	173
Figura 25. Distribución de los valores de pH, CE y POR en lixiviados sintéticos tratados con rocas y terreros.....	177

Figura 26. Distribución de las concentraciones de iones mayores en lixiviados sintéticos tratados con rocas y terreros mediante pruebas en columnas.....	181
Figura 27. Distribución de los valores de pH y CE en lixiviados tratados con rocas y terreros mediante pruebas de columna.....	183
Figura 28. Distribución de cationes y aniones en función del pH en lixiviado Socavon 1412 tratado con rocas y terrero en pruebas en columnas.....	186
Figura 29. Distribución de los cationes en lixiviado socavón 1412, tratado con rocas y terrero en pruebas en columna.....	189
Figura 30. Espectros Raman generados del análisis del extracto resultante de la interacción de la roca lutita y lixiviado N <sub>1</sub> .....	193
Figura 31. Mapeo elemental de Ca, Si, Fe, S, Al, Zn, realizado con MEB-EDS en extracto de caliza en contacto con lixiviado N <sub>1</sub> .....	196
Figura 32. Imágenes y patrones de dispersión electrónica obtenidos con TEM-AR en extractos del terrero La Concha mezclado con lixiviado N <sub>1</sub> .....	261

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Consolidado de datos geoquímicos analizados por varios autores en jales y lixiviados El Fraile. ....	44
Tabla 2. Capacidad de ácido - neutralización de minerales (Jambor y Blowes, 1998) .....	55
Tabla 4. Reactivos químicos comúnmente utilizados para la neutralización del DAM. ....	71
Tabla 5. Concentraciones disueltas de metaloides y metales en lixiviados naturales. ....	104
Tabla 6. Concentraciones disueltas de metaloides y metales en lixiviados sintéticos generados a partir de diferentes relaciones y tiempos de agitación. ....	144
Tabla 7. Composición mineralógica y potencial de neutralización de rocas y terreros. ....	159
Tabla 8. Composición geoquímica de las rocas y terreros. ....	161
Tabla 9. Eficiencia de remoción de metales en lixiviados sintéticos en pruebas en columnas. ....	188
Tabla 10. Índices de saturación con base a los máximos valores de pH obtenidos con los diferentes tratamientos en lotes. ....	200

## ÍNDICE DE ANEXOS

Anexo 1. Concentración total de EPT en jales simples El Fraile norte y Fraile sur.....	245
Anexo 2. Concentración total de EPT en jales compuestos Fraile norte y Fraile sur.....	246
Anexo 3. Constituyentes mayoritarios en jales compuestos El Fraile norte y Fraile sur...	247
Anexo 4. Fases minerales en jales simples y compuestos El Fraile norte. ....	248
Anexo 5. Concentración disuelta de metaloides y metales en lixiviados sintéticos generados con diferentes tiempos de agitación. ....	249
Anexo 6. Concentración total de EPT en jales simples y compuestos colectados en la parte baja, media y alta del talud. ....	250
Anexo 7. Distribución de los valores de pH en lixiviados sintéticos con diferentes relaciones y tiempo de agitación.....	251
Anexo 8. Geodisponibilidad de EPT en lixiviados sintéticos, preparados apartir de NOM-141.....	252
Anexo 9. Índices de saturación calculados con base al pH y concentración disueltas de metaloides y metales en lixiviados naturales.....	253
Anexo 10. Análisis semicuantitativo generado con MEB-EDS en jales compuestos C <sub>2</sub> . .	254
Anexo 11. Análisis semicuantitativo generado con MEB-EDS en jales simples Fn <sub>5</sub> . ....	255
Anexo 12. Eficiencia de rocas y terreros (%) sobre el control de EPT.....	256
Anexo 13.Eficiencia de rocas y terreros (mg/L) en la remoción de EPT. ....	257
Anexo 14. Distribución de valores de pH, CE y POR en lixiviados tratados con rocas y terreros (1:20, agitación 24 horas). ....	258



Anexo 15. Distribución de valores de pH, CE y POR en lixiviados tratados con rocas y terreros (1:20, agitación 120 horas). .....	259
Anexo 16. Distribución de valores de pH en lixiviado N <sub>2</sub> tratado con rocas y terreros. ...	260
Anexo 17. Valores de pH medidos en lixiviados ácidos tratados con rocas y terreros, en pruebas en lotes.....	261
Anexo 18. Comportamiento de valores de pH en lixiviados tratados con rocas y terreros de diferente granulometría. ....	262
Anexo 19. Valores de pH, CE y POR en lixiviados sintético fluido a través de columnas de rocas y terreros.....	263
Anexo 20. Valores de pH, CE y POR en lixiviado Socavón 1412, fluido a través de columnas de rocas y terrero.....	264
Anexo 21. Valores de pH, CE y POR en lixiviado Socavón 1412, fluido a través de columnas de rocas y terreros. ....	265
Anexo 22. Eficiencia de remoción de EPT del lixiviado Socavón 1412, tratado con lutita en pruebas de columnas. ....	266
Anexo 23. Eficiencia de remoción de EPT del lixiviado Socavón 1412 tratado, con terreros en pruebas de columnas.....	267
Anexo 24. Eficiencia de remoción de EPT del lixiviado Socavón 1412 tratado, con caliza mediante prueba de columnas.....	268
Anexo 25. Mapeo elemental realizado con MEB-EDS en muestra Fn5.....	269
Anexo 26. Espectros generados por MEB-EDS en partículas de muestras ligeramente alteradas Fn5.....	270

Anexo 27. Eficiencias del tratamiento del lixiviado socavón con lutita en prueba en columna. ....	271
Anexo 28. Eficiencia del tratatamiento del lixiviado socavón con terrero en prueba de columna. ....	272
Anexo 29. Eficiencia del tratamiento del lixiviado socavón con caliza en prueba en columna. ....	273
Anexo 30. Difractograma generado con DRX en extracto de rocas y terreros en contacto con el lixiviado $N_1$ . ....	274
Anexo 31. Análisis semicuantitativo con MEB-EDS en extracto generados de la interacción lutita vs $N_1$ . ....	275
Anexo 32. Análisis semicuatitativo con MEB-EDS en extractos generados de la interacción de terreros y lixiviado $N_1$ . ....	276
Anexo 33. Análisis semicuatitativo con MEB-EDS en extracto generados de la interacción de caliza y lixiviado $N_1$ . ....	277
Anexo 34. Imagen y espectros obtenidos con MEB-EDS de extractos generados de lutita en contacto con $N_1$ . ....	278
Anexo 35. Imagen y espectros obtenidos con MEB-EDS de extractos generados de terrero y lixiviado $N_1$ . ....	279
Anexo 36. Imagen y espectros obtenidos con MEB-EDS de extractos generados de caliza en contacto con lixiviado $N_1$ . ....	280
Anexo 37. Espectros obtenidos con MEB-EDS de extractos generados de caliza en contacto con lixiviado $N_1$ . ....	281

Anexo 38. Imagenes, espectros, patrones de dispersión electrónica, y química obtenido con TEM-AR, en extractos de terrero La Concha.....	282
Anexo 39. Sitios de muestreo de los lixiviados naturales. ....	283
Anexo 40. Sitios de muestreo de rocas y terreros.....	284
Anexo 41. Imagen base a partir de donde fue generado el mapeo elemental con la técnica de MEB-EDS.....	285

## RESUMEN

En zonas mineras, la contaminación de cuerpos de aguas superficiales y subterráneas por elementos potencialmente tóxicos (EPT), que lixivian de los depósitos de residuos y obras inactivas, debido al fenómeno conocido como drenaje ácido de minas (DAM), el cual ha sido tipificado a nivel mundial como uno de los problemas ambientales de mayor envergadura asociado a la industria minera.

Por consiguiente entender este fenómeno y buscar alternativas de solución, es una de las tareas prioritarias y urgentes en las zonas donde se ha identificado esta problemática.

Por lo tanto, la presente investigación se realizó con el fin de estudiar tres aspectos importantes relacionados con el DAM que actualmente fluye, del depósito de jales “El Fraile” y una obra minera inactiva (Socavón 1412), hacia el río Cacalotengo y río Taxco, respectivamente, en el municipio de Taxco de Alarcón, en el estado de Guerrero, México, que es distrito de mayor tradición minera del país: (i) Calidad del DAM que se genera en las dos fuentes identificadas: jales “El Fraile” y Socavón 1412. (ii) Atenuación natural que favorece la retención de EPT en la fase sólida de los jales y que por lo tanto disminuye la peligrosidad del DAM. (iii) Valoración de diferentes materiales geológicos incluyendo un residuo minero, para el tratamiento pasivo del DAM.

Nuestros resultados indican que el DAM en los dos sitios de interés, se caracteriza por registrar valores de pH ácidos (2.0 – 2.6); así como altas concentraciones de sulfatos ( $\text{SO}_4^{2-} = 3509 - 12249 \text{ mg/L}$ ) y de EPT disueltos (mg/L) en concentraciones variables como Al (85.7 - 446.3), As (No detectado – 1.3), Cd (2.8 - 12.3), Cu (6.1 - 23.7), Fe (459.3 - 1505.0), Mn (76.4 - 316), Ni (No detectado – 0.6), Pb (No detectado – 0.2) y Zn (334.5 - 1262.5). Existen EPT como Ba y Ag, que no fueron detectados en los lixiviados ácidos colectados en la presa El Fraile y Socavón 1412. Es importante señalar que las mayores concentraciones de sulfatos y EPT disueltos corresponden al DAM más ácido (pH = 2.0) que actualmente fluye de los jales “El Fraile” hacia el río Cacalotenango.

Considerando las relativamente altas concentraciones totales de EPT en los jales (Al (1.8 – 2.3 %), As (1176 – 2746 mg/kg), Ag (41 - 70 mg/kg), Ba (334 – 619 mg/kg), Cd (16 – 50 mg/kg), Cu (98 – 205 mg/kg), Fe (13.3 – 16.6 %), Mn (167 – 2196 mg/kg), Ni (118 – 133 mg/kg), Pb (3049 – 5248 mg/kg), Zn (474 – 5558.7 mg/kg)) y las relativamente bajas concentraciones de éstos en el DAM que fluye de los mismos, es indicativo de la ocurrencia de procesos de atenuación natural.

Análisis de Difracción de Rayos X (DRX) permiten concluir que la precipitación de minerales secundarios como hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) y jarosita ( $\text{KFe}(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ ) podría explicar las bajas concentraciones de algunos EPT (As, Cu, Mn, Pb y Zn) en el DAM que fluye de los jales estudiados, ya que las observaciones de microscopía electrónica de barrido (MEB-EDS) permite interpretar la sorción de los EPT en los minerales secundarios de Fe debidamente identificados por DRX. Adicionalmente, las observaciones de MEB-EDS sugieren que la precipitación de anglesita ( $\text{PbSO}_4$ ) o plumbojarosita ( $\text{PbFe}_6(\text{SO}_4)_4(\text{OH})_{12}$ ) podrían estar limitando la movilidad del Pb en los jales estudiados.

El DAM generado en los sitios de interés fue tratado utilizando diferentes materiales geológicos de la zona: lutita calcárea (L) y caliza (C). Así mismo, en el tratamiento del DAM, se utilizó un residuo minero denominado como “Terrero La Concha” (T). Las muestras de lutita calcárea y caliza se colectaron en afloramientos naturales; mientras que la muestra de terreros, se colectó en un depósito de material estéril que corresponde a la roca encajonante del cuerpo mineralizado que se ha explotado en la zona. Los resultados indican que las rocas y terrero son básicas con valores de pH que varían entre 8.3 y 9.2 y potenciales de neutralización que oscilan entre 648.1 y 871.1  $\text{kgCaCO}_3/\text{Ton}$  material, que es congruente con su composición mineralógica.

Se realizaron pruebas en lotes y columnas para valorar la capacidad de cada uno de los materiales evaluados (L, C, T) para el tratamiento del DAM de Taxco.

Los resultados de las pruebas en lotes, nos indican que las rocas y terreros son eficientes para neutralizar el DAM natural, ya que el pH se incrementa hasta valores que oscilan entre 6.1 – 7.0, después de aplicado el tratamiento. Así mismo, los tres sustratos

reactivos remueven Al, As, Cu y Fe del DAM, con eficiencias máximas, ya que estos elementos en los lixiviados tratados se encuentran por debajo del límite de detección.

En el caso del Cd se observó un 100% de eficiencia en los lixiviados (N<sub>2</sub>, S<sub>1</sub>) con menor concentración disuelta (Cd = 2.8 y 5.6 mg/L), pero para el DAM con mayor concentración de Cd (Cd = 12.3 mg/L) la remoción fue parcial y varió entre 29 y 54%. En el caso de sulfatos (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) y Zn, los tres materiales muestran una eficiencia parcial que varía entre el 40 y 80% para los sulfatos y entre el 43 y 94% para el Zn.

La regresión lineal obtenida con los resultados del tratamiento en las pruebas en lotes, indican que un incremento del pH durante el tratamiento, mejoraría la eficiencia en la remoción del Cd y del Zn; por lo que las pruebas en columnas se diseñaron con el fin de lograr el incremento del pH para mantener la eficiencia de remoción de Al, As, Cu y Fe y mejorar la eficiencia de remoción de Zn y Cd.

Se comprobó mediante pruebas de tratamiento en columnas, que el DAM natural del Socavón 1412, es neutralizado igual que los resultados obtenidos en lotes con el DAM generado en la presa El Fraile, con la diferencia que se registran valores más altos de pH (8.2 - 8.7). Así mismo, se lograron remociones del 100% para Al, As, Cu, Cd y Fe. En el caso de los sulfatos las remociones oscilan entre 43% - 98%, similares a las obtenidas en lotes. En cuanto al Zn, se obtuvieron mejores eficiencias de remoción (76 - 100%) que las alcanzadas en pruebas en lotes.

Los resultados de índices de saturación y DRX, MEB-EDS, MET y espectroscopia Raman permiten concluir que la precipitación de minerales secundarios como hematita (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), ferrihidrita (Fe<sup>3+</sup><sub>2</sub>O<sub>3</sub>·0.5(H<sub>2</sub>O)), goetita (Fe<sup>3+</sup>O(OH)), lepidocrocita (FeO(OH)), jarosita potásica (KFe(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub>), anglesita (PbSO<sub>4</sub>), plumbojarosita (PbFe<sub>6</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>(OH)<sub>12</sub>), yeso (CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O), anhidrita (CaSO<sub>4</sub>), basaluminita (Al<sub>4</sub>(OH)<sub>10</sub>SO<sub>4</sub>(s)), bauxita (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(s)), gibsitita (Al(OH)<sub>3</sub>), jurbanita (AlOHSO<sub>4</sub>(s)), alunita (KAl<sub>3</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub>), puede incidir en la retención, posiblemente vía sorción, de algunos EPT como el Al, Cd, Cu, Zn, son los dos procesos geoquímicos más importantes que explican la eficiencia del tratamiento del DAM.

La presencia de la yukonita ( $\text{Ca}_3\text{Fe}^{3+}(\text{AsO}_4)_2(\text{OH})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) identificada en este estudio, por espectroscopia Raman, explica la remoción del arsénico durante el tratamiento y se convierte en un mecanismo novedoso que hasta ahora no ha sido reportado en los ambientes mineros de México y ha sido poco reportada en otros países; por lo que debería ser estudiado con mayor profundidad.

## ABSTRACT

In mining areas, surface water and groundwater contamination by potentially toxic elements (PTE) leaching from tailings impoundments and inactive mining works due to the phenomenon known as acid mine drainage (AMD) is typified worldwide as one of the largest environmental problems associated with the mining industry. Understanding this phenomenon and seeking alternative solutions are priority and urgent tasks in areas where this problem has been identified.

Therefore, this research was conducted to study three important aspects related to the AMD currently flowing from the El Fraile tailings impoundment and Socavón 1412 (an inactive mining work) and draining into the Cacalotengo river and Taxco river respectively, in the town of Taxco de Alarcón (Guerrero, Mexico), which is the district with the largest mining tradition in the country. These three aspects are: (i) Quality of the AMD generated at the two sources identified: El Fraile tailings impoundment and Socavón 1412. (ii) Natural attenuation favoring PTE retention in the solid phase of the tailings and therefore decreasing the danger of AMD. (iii) Assessment of different geological materials including mining waste for passive AMD treatment.

Our results indicate that the AMD at the two sites are characterized by record values of pH acid (2.0 - 2.6); and high concentrations of sulfate ( $\text{SO}_4^{2-} = 3509\text{-}12249$  mg/L) and dissolved EPT (mg/L) in varying concentrations such as Al (85.7 - 446.3), As (Not detected - 1.3), Cd (2.8 - 12.3), Cu (6.1 - 23.7), Fe (459.3 - 1505.0), Mn (76.4 - 316), Ni (not Detected - 0.6), Pb (not detected - 0.2) and Zn (334.5 - 1262.5). There are PTE as Ba and Ag, which were not detected in the acid leachate collected at the El Fraile tailings

impoundment and Socavón 1412. It is important to note that the highest concentrations of sulfate and dissolved PTE correspond to a more acidic AMD (pH = 2.0) which currently flows from El Fraile tailings impoundment and drain into the Cacalotenango river.

Considering the relatively high PTE total concentrations in tailings (Al (1.8-2.3%), As (1176 - 2746 mg/kg), Ag (41 - 70 mg/kg), Ba (334 - 619 mg/kg), Cd (16 - 50 mg/kg), Cu (98 - 205 mg/kg), Fe (13.3 - 16.6%), Mn (167 - 2196 mg/kg), Ni (118 - 133 mg/kg), Pb (3049 - 5248 mg/kg) , Zn (474 - 5558.7 mg/kg)) and relatively low concentrations in the flowing AMD thereof, is indicative of the occurrence of natural attenuation processes.

Analysis of X-ray diffraction (XRD) was used to conclude that the precipitation of secondary minerals such as hematite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) and jarosite ( $\text{KFe}(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ ) could explain the low concentrations of some PTE (As, Cu, Mn, Pb and Zn) in the AMD flowing from the tailings studied since observations of scanning electron microscopy (SEM-EDS) permits to interpret the sorption of PTE in secondary minerals of Fe properly identified by XRD. Additionally, SEM-EDS observations suggest that precipitation of anglesite ( $\text{PbSO}_4$ ) or plumbojarosite ( $\text{PbFe}_6(\text{SO}_4)_4(\text{OH})_{12}$ ) could be limiting the mobility of Pb in tailings studied.

The AMD produced at the sites of interest was treated using different geological materials from the area: limestone (L) and calcareous shale (C). Likewise, in the treatment of AMD was used a mining waste rock dump named "Terrero La Concha" (T). Samples of calcareous shale and limestone were collected from natural outcrops; while the waste rock samples were collected from a sterile material deposit corresponding to the host rock of the mineralized ore that has been exploited in the area. The results indicate that the rocks and waste rocks are basic with pH values ranging between 8.3 and 9.2 and neutralization potential of between 648.1 and 871.1 kg  $\text{CaCO}_3$ /Ton material, which are consistent with its mineralogical composition.

Comparison of batch and column methods for assessing capacity of each of the materials evaluated (L, C, and T) for the treatment of the Taxco AMD.



The test results in batches indicate that the rocks and waste rocks are efficient to neutralize natural AMD, as the pH increases to values 6.1 - 7.0 after applied the treatment. Likewise, the three reactive substrates remove Al, As, Cu and Fe from the AMD with maximum efficiencies, since these elements in the treated leachate are below the detection limit.

In the case of Cd 100% efficiency is observed in the leachate ( $N_2$ ,  $S_1$ ) with lower dissolved concentration (Cd = 2.8 and 5.6 mg/L), but for the AMD with higher concentrations of Cd (Cd = 12.3 mg/L) partial removal was varied between 29 and 54%. For sulphates ( $SO_4^{2-}$ ) and Zn the three materials show a partial efficiency that varies between 40 and 80% for sulphates and from 43 to 94% for Zn.

The linear regression obtained with the results of the treatment in batch leaching test indicate that an increase of the pH during the treatment would improve the efficiency in the removal of Cd and Zn. For this reason the tests in columns were designed to achieve the increase of the pH to maintain the removal efficiency of Al, As, Cu and Fe and to improve the efficiency of removal of Zn and Cd.

Treatment tests in columns proved that the natural AMD from El Socavón 1412 is neutralized just like the results obtained in batches from the AMD originated in El Fraile Dam. The difference is that there are higher pH values (8.2 – 8.7). Thus there was achieved the removal of 100 % of Al, As, Cu, Cd, and Fe. In the case of the sulphates removals range between 43 % - 98% similar to the ones obtained in batches. Zn obtained better removal efficiencies: 76 % - 100 % than the ones obtained in batches.

The results of saturation indices and XRD, SEM-EDS, TEM and Raman spectroscopy permit to conclude that precipitation of secondary minerals such as hematite ( $Fe_2O_3$ ), ferrihydrite ( $Fe^{3+}_2O_3 \cdot 0.5(H_2O)$ ), goethite ( $Fe^{3+}O(OH)$ ), lepidocrocite ( $FeO(OH)$ ), potassium jarosite ( $KFe(SO_4)_2(OH)_6$ ), anglesite ( $PbSO_4$ ), plumbojarosite ( $PbFe_6(SO_4)_4(OH)_{12}$ ), gypsum ( $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ), anhydrite ( $CaSO_4$ ), basaluminite ( $Al_4(OH)_{10}SO_4(s)$ ), bauxite ( $Al_2O_3(s)$ ), gibbsite ( $Al(OH)_3$ ), jurbanite ( $AlOHSO_4(s)$ ), alunite ( $KAl_3(SO_4)_2(OH)_6$ )

can affect retention, possibly via sorption, some PTE such as Al, Cd, Cu, Zn are the two most important geochemical processes that explain the treatment efficiency of the DAM.

The presence of yukonite ( $\text{Ca}_3\text{Fe}^{3+}(\text{AsO}_4)_2(\text{OH})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) identified on this study by Raman spectroscopy might explain the Arsenic removal during treatment, and it becomes a novel mechanism that has not been reported yet in mining settings from Mexico and poorly reported in other countries and deserves further studies.

# 1 INTRODUCCIÓN

## 1.1 Generalidades y justificación

El concepto de minería sostenible en los últimos años, ha venido adquiriendo mayor auge y por consiguiente, ha convertido a la minería como una actividad económica atractiva en muchos lugares del mundo, debido a la serie de beneficios socioeconómicos que genera la industria minera en general. Sin embargo, existen aspectos de diversas índoles que deben ser mejorados, por el bienestar de la población y medio ambiente (Whitmore, 2005).

En la minería histórica se pueden encontrar innumerables cantidades de sucesos relacionados con afectaciones a la salud humana y contaminación ambiental. No obstante, hay que destacar que la mayoría de casos sucedieron en el pasado. Se han reportado casos de envenenamiento, afectaciones al sistema nervioso, efectos smoking y enfermedades respiratorias en personas que laboraban en antiguas minas de manganeso, carbón y vermiculita, localizadas en África, Estados Unidos y Reino Unido. La extracción de oro y plata en las Américas en el siglo XV – XVI fue masiva. El proceso de beneficio utilizado fue amalgamación. Se han reportado pérdidas de mercurio acumulado en el ambiente de 257000 toneladas, sin considerar las posibles repercusiones ambientales. Ejemplos clásicos de contaminación de aguas superficiales, lo representan el caso de río Tinto – España y río Raubbekken – Noruega (Rodier, 1955; Enterline, 1964; Fyfe, 1981; Amandus, 1987; Moore y Luoma, 1990; Nriagu, 1994; Banks *et al.*, 1997; Kletz, 2007; Hudson *et al.*, 2011).

En 1982 en Estados Unidos se reportaron 23000 km de ríos afectados por efluentes generados de actividades mineras. Asimismo, se identificó que entre 20000 y 50000 minas abandonadas generaban acidez (Kim *et al.*, 1982; USDA, 1993).

La industria minera genera grandes volúmenes de desechos mineros sólidos y líquidos, conocidos colectivamente como “desechos de minas”, que en el pasado fueron depositados alrededor de las instalaciones mineras, sin considerar, ningún tipo de medida de seguridad y control ambiental (Licskó *et al.*, 1999; Talavera *et al.*, 2005; Romero *et al.*,

2007; Hudson *et al.*, 2011). Los desechos de minas son de naturaleza tóxica y se caracterizan comúnmente por la presencia de arsénico (As), cobre (Cu), hierro (Fe), plomo (Pb), zinc (Zn), en forma de arsenopirita (FeAsS), calcopirita (FeCuS<sub>2</sub>), pirita (FeS<sub>2</sub>), galena (PbS) y esfalerita (ZnS).

Los residuos generados del beneficio del mineral, son denominados en México como “jales”, en otros países de América Latina son conocidos como: “colas” y “relaves”. La peligrosidad de los jales, se evalúa en función de la capacidad de generación de drenaje ácido de minas (DAM), que se genera comúnmente a partir, de la oxidación de pirita, en presencia de agua y oxígeno; que origina aguas ácidas, con altas concentraciones de sulfatos, metales y metaloides, en forma de iones disueltos (Salomons, 1995; Lin, 1997; Nordstrom y Alpers, 1999; Bigham y Nordstrom, 2000).

La oxidación de arsenopirita (FeAsS), calcopirita (FeCuS<sub>2</sub>), galena (PbS), esfalerita (ZnS), entre otros sulfuros metálicos, pueden generar acidez. También los procesos de hidrólisis influyen en la generación de iones de hidrógeno (Mok y Wai, 1994; Rimstidt *et al.*, 1994; Jambor y Blowes, 1998; Plumlee, 1999)

El DAM ha sido tipificado en la literatura científica, como un factor crítico, responsable de la contaminación de los ecosistemas naturales (Filipek *et al.*, 1987; Gray, 1998; Groudev *et al.*, 2008; Reglero *et al.*, 2008; Heikkinen y Räisänen, 2009; Sarmiento *et al.*, 2009; Arcega - Cabrera; *et al.*, 2009; Romero *et al.*, 2010).

Por otro lado, la vulnerabilidad del medio abiótico (Fuge *et al.*, 1989; Merrington y Alloway, 1994; Jung y Thornton, 1997; Pain *et al.*, 1998; Hudson – Edwards, *et al.*, 1999; Cánovas *et al.*, 2008), es un importante aspecto que en conjunto con la peligrosidad, determinan el conocimiento de los riesgos ambientales que implica la industria minera en general.

La actividad minera desde los tiempos prehispánicos hasta la actualidad, se ha destacado por los importantes aportes realizados a la economía de México (Talavera - Mendoza, *et al.*, 2005; Armienta *et al.*, 2004; Armienta *et al.*, 2003). En México se

desconoce la cantidad de minas abandonadas, pero se ha estimado que existen entre 10000 y 50000 minas inactivas (Carrillo - Chavéz *et al.*, 2006). En el distrito minero de Taxco, también se ha estimado, que existen un volumen de jales de aproximadamente 25 millones de toneladas métricas, depositados en los patios de las minas (Talavera *et al.*, 2005). Entre ambas estimaciones, se puede tener una idea de la cantidad de jales que han sido generados y de la problemática ambiental que actualmente representan.

En México recientemente han sido reportados numerosos casos de contaminación ambiental generados por el mal manejo de los residuos mineros, que eventualmente han afectado los suelos, áreas agrícolas, aguas, sedimentos, fauna y flora terrestre incluyendo la salud humana (Mussali - Galante *et al.*, 2012; Mireles *et al.*, 2012; Ángeles y Lizárraga, 2012; Marmolejo - Rodríguez *et al.*, 2011; Meza - Figueroa y Maier 2009; Armienta *et al.*, 2008; Ongley *et al.*, 2007; Gutiérrez - Ruiz *et al.*, 2007; Carillo - Chavez *et al.*, 2006; Romero *et al.*, 2006; Puga *et al.*, 2006; Razo *et al.*, 2004; García - Meza *et al.*, 2004; Carrillo - Chávez *et al.*, 2003; Shumilin *et al.*, 2000; Castro - Larragoitia *et al.*, 1997).

Para el control del DAM en la industria minera, se han implementado y desarrollado dos tipos de tratamientos, denominados como “Tratamientos Activos” y “Tratamientos Pasivos”. Sin embargo, la insostenibilidad económica de los tratamientos activos (Ledin y Padersen 1996; Younger, 1997; Cohen, 2006; Kalin *et al.*, 2006), ha motivado a la comunidad científica, a explorar e investigar en el campo de los “Tratamientos Pasivos”, alternativas que puedan ser eficientes en el control del DAM.

La roca caliza, ha sido convencionalmente utilizada en los “Tratamientos Pasivos”, como sustrato reactivo, con suficiente capacidad para generar alcalinidad en medios ácidos. De tal forma, que la alcalinidad generada, por la disolución de calcita, permite neutralizar la acidez y por consiguiente la precipitación de metales y metaloides disueltos, contenidos en el drenaje ácido (Blowes y Ptacek, 1994; Santomartino y Webb, 2007).

Sin embargo, a pesar de la eficiencia de la caliza, se han reportado una serie de desventajas que limitan su funcionamiento. La alcalinidad que se genera, promueve la formación de precipitados de oxihidróxidos de hierro, que revisten los cristales de calcita.

De tal manera que inhiben la disolución de calcita y consecuentemente disminuye la alcalinidad. Por lo tanto, el hierro disuelto en aguas ácidas de minas, se convierte en un factor limitante, de la vida útil del tratamiento pasivo con caliza (Skousen *et al.*, 1995; Hammarstrom *et al.*, 2003).

Otros factores, son las condiciones oxidantes y presión parcial de dióxido de carbono ( $p\text{CO}_2$ ), que limitan la disolución de la calcita. Las limitantes que presenta el uso de la caliza, pueden ser contrarrestadas, aplicando una serie de medidas que incluyen: inyecciones de flujo de dióxido de carbono, agitación mecánica, enaguas con red de tuberías perforadas, hacer fluir las aguas ácidas por lagunas anóxicas antes de hacer contacto con las calizas. No obstante, incurren en el incremento de los costos de operación (Nair *et al.*, 1992; Evangelou y Zhang; 1995; Cravotta y Trahan, 1999; Robbins *et al.*, 1997; Ulrich, 1999; Hamilton *et al.*, 1999; Santomartino y Web, 2007).

El poblado de Taxco perteneciente al estado de Guerrero, es una zona con una histórica tradición minera y se ha caracterizado principalmente por la producción de plata y en menor escala plomo y zinc. En el distrito minero de Taxco, se han localizados depósitos de residuos mineros (Talavera *et al.*, 2005).

Las presas de jales El Fraile, han sido del interés académico para muchos investigadores (Ruiz - Huerta y Armienta - Hernández, 2012; Méndez - Ramírez y Armienta - Hernández 2012; Romero *et al.*, 2011, Arcega - Cabrera *et al.*, 2009; Romero *et al.*, 2007; Talavera - Mendoza *et al.*, 2006; Arcega - Cabrera, 2005; Armienta *et al.*, 2003), por diversos motivos.

Un volumen de 5.4 millones de toneladas de jales fueron generados y descargados en áreas aledañas a la planta de tratamiento El Fraile (Romero *et al.*, 2007), que contienen As, Ba, Cd, Cu, Fe, Mn, Pb, Zn en concentraciones variables, y depositados sin ningún tipo de medidas de control y prevención.

Por otro lado, la dispersión de partículas de las presas por efectos de erosión eólica, contamina los suelos (Ruiz – Huerta y Armienta – Hernandez, 2012) y representa un riesgo

a la salud de los pobladores del Fraile, Santa Rosa y Dolores que se localizan en las proximidades de los depósitos de jales. Los poblados de Dolores, Santa Rosa y El Fraile se encuentran aproximadamente entre 0.5 km y 4 km de las presas. De acuerdo al censo de población y vivienda del 2010 en estas tres localidades se registran 1507 personas (INEGI 2012).

De las presas El Fraile se genera drenaje ácido de minas (DAM), que es transportado por erosión hídrica hacia el río Cacalotenango que fluye paralelamente al depósito de jales (Romero *et al.*, 2007). De esta forma se altera la composición físico-química de las aguas del río (Mendez – Ramírez y Armienta - Hernández, 2012), que son utilizadas por muchos pobladores para el consumo doméstico en época seca (Talavera - Mendoza *et al.*, 2006). Así mismo, el vertido de aguas ácidas en el río Cacalotenango puede estar ocasionando un desequilibrio en el ecosistema acuático.

Los jales El Fraile han sido ampliamente estudiados. Sin embargo, a pesar que se ha comprobado que son peligrosos, no se ha desarrollado ningún tipo de iniciativa científica para remediar el drenaje ácido, a excepción de la investigación desarrollada por Romero *et al.*, (2011). Por otro lado, en la zona se ha detectado un socavón construido para drenaje de las aguas de la mina subterránea Guerrero. En campo se determinó que las aguas drenadas son ácidas (pH: 2.5), presentan coloración amarillenta y son descargadas en un afluente del río Taxco, próximo a la comunidad de Xochula.

Por lo tanto, la presente investigación fue realizada con el fin de proponer alternativas sostenibles, enfocadas en la remoción de elementos potencialmente tóxicos disueltos, contenidos en las aguas ácidas generadas en las presas El Fraile, así como, las drenadas del socavón 1412 perteneciente a las instalaciones de la mina Guerrero.

Son múltiples las ventajas que destacan la utilización de los tratamientos pasivos en el control del drenaje ácido. No obstante, la composición química de las aguas ácidas debe de cumplir con ciertas características, para maximizar el potencial de la roca caliza y definir el tratamiento del efluente. De lo contrario, la eficiencia disminuye al largo plazo (Brodie *et al.*, 1993; Skousen *et al.*, 1995, 1998; Hammarstrom *et al.*, 2003).

La roca caliza es un sustrato reactivo ampliamente utilizado en los tratamientos pasivos. Sin embargo, la formación de hidróxidos de hierro y aluminio, así como, geles de carbonatos ferroso y manganeso, limitan la disolución de calcita. Así mismo, la disolución de calcita, es afectada por el pH y la  $pCO_2$ . Por otro lado, el condicionamiento del uso en cuanto a la calidad del DAM (Hammarstrom *et al.*, 2003; Evangelou, 1998). Todos los inconvenientes que limitan la utilización de la roca caliza, son motivo suficiente para buscar otras alternativas, que puedan cumplir eficientemente con el control pasivo del drenaje ácido.

En las cercanías de las presas de jales El Fraile existen afloramientos de rocas, donde se reconocieron lutitas calcáreas y calizas pertenecientes a la Formación Mezcala y Morelos respectivamente. Por otro lado, en las inmediaciones de la mina La Concha, se encontraron depósitos de residuos mineros, conocido popularmente en México como “terrero” y que en nuestro caso denominamos “terrero La Concha”. Todos los materiales de origen geológico y minero, fueron utilizados para evaluar a nivel de laboratorio su potencial en el control del drenaje ácido de minas.

La finalidad de la investigación a mediano plazo, es que los materiales geológicos y mineros, sean utilizados para la construcción de barreras geoquímicas, que intercepten el flujo de efluentes ácidos generados en la presa de jales El Fraile. Por lo tanto, la ubicación oportuna de las rocas y tererros, se convierte en una opción económicamente viable, para el transporte hacia el sitio donde se genera el drenaje ácido. Por otro lado, el reciclaje del “terrero La Concha”, destaca la importancia de la reutilización de los residuos mineros, para minimizar riesgos ambientales. Finalmente, los materiales evaluados representarían opciones tecnológicas novedosas y sostenibles, para ser utilizadas como tratamientos pasivos.

## **1.2 Objetivo general**

Evaluar las eficiencias de rocas y un tipo de residuo minero, en la neutralización y remoción de metales y metaloides en los lixiviados naturales ácidos, generados en las presas El Fraile y Socavón 1412, en el distrito minero de Taxco - Guerrero.



### **1.3 Objetivos específicos**

- a) Evaluar la peligrosidad de los residuos mineros en función de: i) contenido total de elementos potencialmente tóxicos (EPT). ii) capacidad de generación de drenaje ácido. iii) geodisponibilidad de los EPT.
- b) Identificar procesos de atenuación natural que gobiernan la liberación, movilidad y retención de elementos potencialmente tóxicos en los jales El Fraile.
- c) Evaluar la eficiencia de calizas, lutitas calcáreas y terreros para el control de elementos potencialmente tóxicos de lixiviados ácidos, mediante pruebas en lotes y pruebas en columnas.
- d) Determinar los procesos geoquímicos y mecanismos que intervienen durante la interacción de sustratos reactivos y lixiviados naturales, para promover la remoción de metales y metaloides disueltos.

### **1.4 Hipótesis**

#### *1.4.1 Hipótesis alternativas*

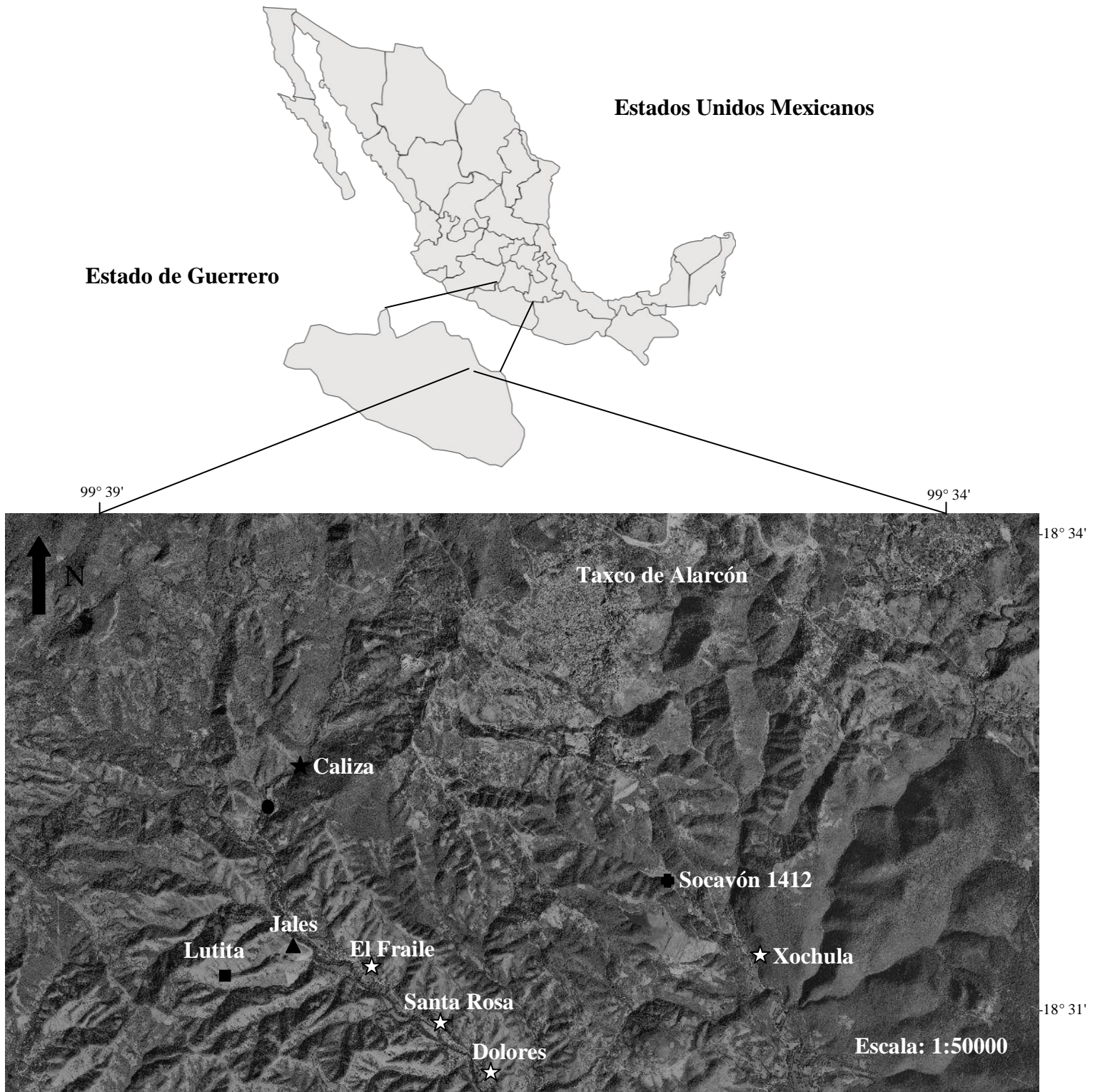
- a) La roca lutita calcárea y el terrero La Concha, son materiales reactivos diferentes a la tradicional caliza, y son eficientes en el control del drenaje ácido de minas, generado en las presas El Fraile y Socavón 1412.
- b) Relación de mezcla menor a 1:20 y tiempo de agitación mayor a  $\pm$  18 horas, permiten obtener lixiviados sintéticos con composición química que se aproximen a las condiciones de los lixiviados naturales en campo.

## **2 DESCRIPCIÓN DEL SITIO DE ESTUDIO**

### **2.1 Localización**

El estado de Guerrero se encuentra entre dos provincias fisiográficas, la Faja Volcánica Transmexicana (FVTM) ubicada al norte del estado y la Sierra Madre sur. El estado presenta un rango altitudinal que va desde los 318 m.s.n.m en las riveras del río Balsas y los 2699 m.s.n.m en el norte del parte aguas de las cuencas del río Balsas - Mezcala, Balsas - Zirandango y río Grande Amacuzac (CONAFOR, 2008). La localidad de Taxco específicamente se encuentra dividida por dos cuencas hidrográficas, la cuenca del río Balsa - Mezcala y río Grande Amacuzac.

El distrito minero de Taxco-Guerrero se localiza en la región suroccidental, de acuerdo a la carta Taxco E14A68 escala 1:50000 (SGM, 2013). El área de estudio se ubica entre las coordenadas geográficas  $18^{\circ}31'$  a  $18^{\circ}34'$  latitud norte y  $99^{\circ}34'$  a  $90^{\circ}39'$  longitud oeste (Figura 1). Las presas de jales El Fraile (Fraile norte (Fn) y Fraile sur (Fs)) objeto de estudio han estado expuestas a la intemperie durante 50 años y se encuentran situadas a 10 km al suroeste de la localidad Taxco de Alarcón. A unos ~50 metros de la orilla de las presas fluye el río Cacalotenango y muy próximo se encuentran los poblados El Fraile, Santa Rosa y Dolores.



**Figura 1. Macrolocalización del área de estudio, sitios de interés y muestreo**

## **2.2 Aspectos climáticos**

En Taxco de Alarcón el clima está determinado por el gradiente altitudinal de la región. En la región predomina el clima cálido subhúmedo (CONAFOR, 2008) y de acuerdo a Köppen es denominado como tropical lluvioso (INEGI, 1999).

Las precipitaciones medias anuales oscilan entre 1100 mm - 1400 mm, los meses más lluviosos del año son: Mayo, Junio, Julio, Agosto, Septiembre. Durante todo el año llueve 82 días. Las temperaturas medias anuales, se registran entre 18<sup>0</sup>C - 32<sup>0</sup>C. La zona se caracteriza por no tener riesgo de heladas, nevadas y huracanes (SMN, 2010; CONAFOR, 2008).

Se tienen muy pocos registros de evaporación en la zona, pero en algunas bases de datos se ha encontrado que la evaporación diaria varía entre 2.8 mm – 9.5 mm (SMN, 2010).

La radiación o incidencia solar anual en el municipio de Taxco, oscila entre 2200 – 2600 horas (CONAFOR, 2008). Finalmente, la dirección y velocidad del viento varía a lo largo de todo el año. La dirección predominante de los vientos es sur, sur – sur este, sur – sur oeste y sur oeste y las velocidades van desde 5 km/hora hasta 12 km/hora (SMN, 2010)

## **2.3 Aspectos geológicos - mineros**

Las edades geológicas de las formaciones rocosas que afloran en Taxco, van desde el Cretácico Inferior hasta el Terciario, aunque también predominan pequeñas extensiones del Cuaternario. Se han reportado edades calculadas mediante diferentes métodos de datación las cuales oscilan entre 36 - 135 Ma (Alaniz-Alvarez *et al.*, 2002; Campa e Iriondo, 2003; Morán-Centeno *et al.*, 2007; Talavera-Mendoza, *et al.*, 2007).

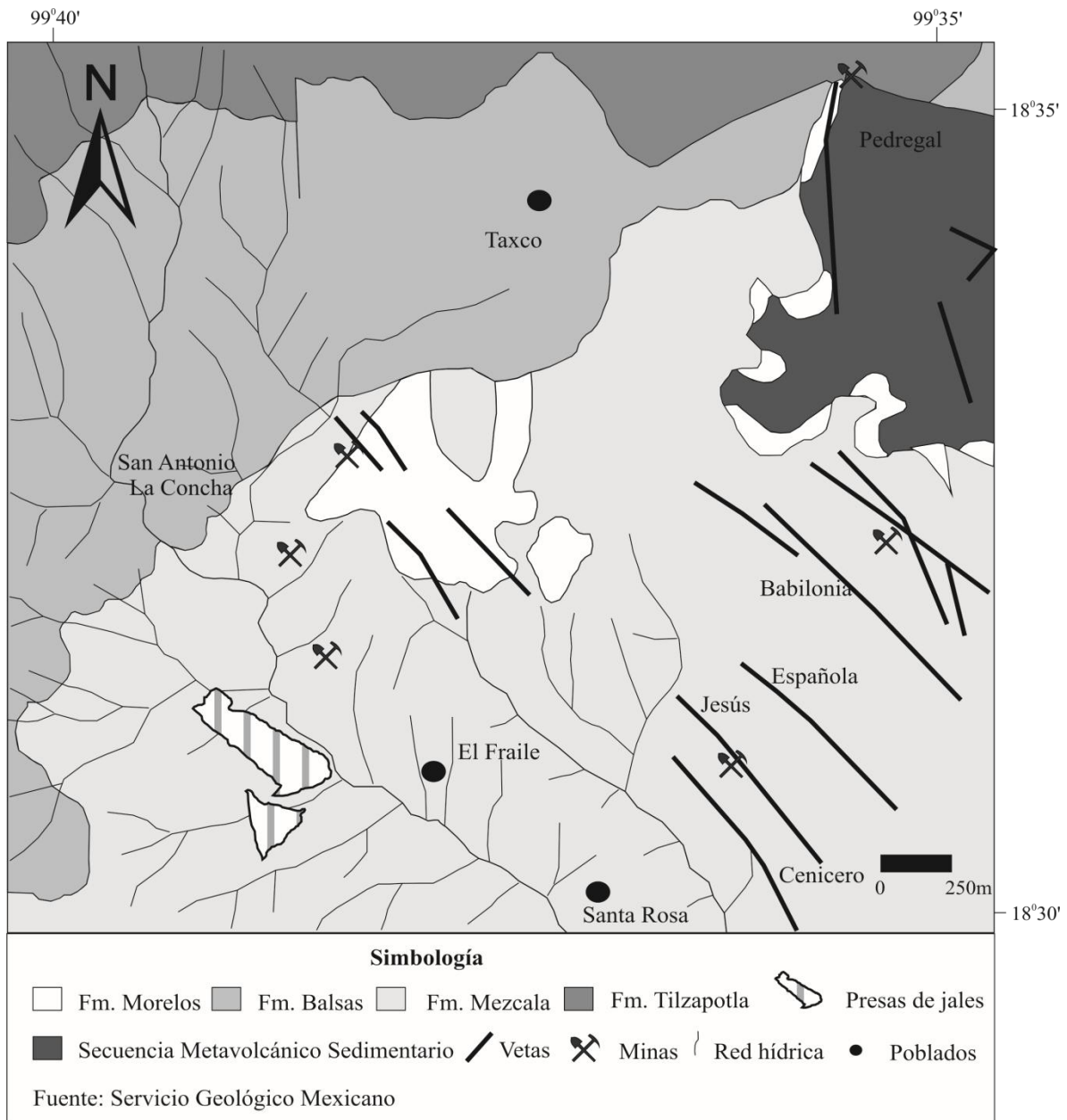
En la figura 2, se observan las principales formaciones geológicas registradas en la región de Taxco - Guerrero, las cuales fueron denominadas o clasificadas por Fries (1960) como: Tilzapotla, Balsas, Mezcala, Morelos. Las rocas pertenecientes a la Formación Tilzapotla fueron originadas entre el Oligoceno y Eoceno, y se caracterizan por presentar

una secuencia volcánica que incluye ignimbritas y flujos lávicos riolíticos que fueron originados entre 32 Ma y 38 Ma aproximadamente, la parte inferior de la secuencia de ignimbritas se caracteriza por la presencia de biotita euhedral (Morán - Zenteno *et al.*, 1998). Las rocas volcánicas extrusivas, están constituidas particularmente por riolitas, dacita, flujos piroclásticos, y escasa andesita. Las rocas intrusivas son de composición granodiorítica, con variaciones a granitos.

La Formación Balsas (Eoceno) está constituida de conglomerados polimícticos, que incluye clastos de caliza, limolita, lutitas, areniscas con menores cantidades de andesita, cuarzo policristalino y calcita incluidos en una matriz limoarenosa. Las rocas de la Formación Balsa yacen sobre las rocas sedimentarias del Cretácico.

El basamento de la plataforma marina está representado por calizas del Cretácico Medio de la Formación Morelos, que se encuentran sobrepuestas por basamento terrígeno del Cretácico Tardío de la Formación Mezcala (Fries, 1960; De Cserna y Fries 1981).

La Formación Mezcala (Turoniano - Maastrichtiano) se encuentra constituida de capas alternantes de lutitas y areniscas con gran presencia de carbonatos. Las areniscas (~105 Ma) contienen cuarzo, feldespatos y fragmentos líticos, principalmente de origen volcánico y sedimentario con algunos granitos y fragmentos metamórficos (Talavera - Mendoza *et al.*, 2007). Han sido reportado la existencia de granitos asociados a mineralizaciones económicas de Fe y Au (González - Partida *et al.*, 2004).



**Figura 2. Geología del distrito minero de Taxco**

Las características físicas de las rocas de la Formación Mezcala, incide en la baja permeabilidad primaria, lo que determina en gran medida las escorrentías superficiales generadas dentro de la cuenca del Río Cacalotenango (Talavera - Mendoza *et al.*, 2006).

La Formación Morelos (Albiano - Cenomaniano) consiste de espesores de 1500 m aproximadamente y se caracteriza por el predominio de calizas someras del tipo arrecifal y

bioclásticas, así como, la presencia de dolomitas interestratificadas con cantidades variables en forma de granos y fragmentos de fósiles. Otros tipos de rocas como la grauvaca y lutita tufácea han sido reconocidas en esta formación. La lutita y caliza son de origen turbidítico del Turoniano (Talavera - Mendoza *et al.*, 1995; Monod *et al.*, 2000).

En las rocas calizas se ha observado un mosaico de cristales anhedrales maclados de tamaño muy fino, inferior a 0.1 mm. Estas rocas tienen lentes formados por cristales de calcita y hematita orientados paralelamente a la foliación, con tamaños variables de 1 a 5 mm. Además presentan vetillas plegadas rellenas de un mosaico de calcita acomodadas a lo largo de los planos de foliación dominante plegada (Campa - Uranga, *et al.*, 2012)

En Taxco-Guerrero sobresale una secuencia volcánico-sedimentario-metamórfico (Valanginiano-Hauteriano), clasificada y/o tipificada como esquistos de Taxco y Roca Verde de Taxco Viejo (De Cserna y Fries 1981). Esta secuencia subyace a las calizas de la Formación Morelos, a las turbiditas de la Formación Mezcala y a los flujos continentales de ignimbritas Terciarias. Campa y Ramírez (1979) describe que los esquistos presentan metasedimentos (pizarras, filitas, metareniscas y metaconglomerados) y rocas metavolcánicas (metalava y metatobas).

Recientemente se ha caracterizado los ensambles metamórficos de estas localidades y se ha reportado que las edades oscilan entre  $135.6 \text{ Ma} \pm 1.4 \text{ Ma}$  (Taxco Viejo) y  $137.1 \pm 0.9 \text{ Ma}$  (Taxco). Los esquistos están constituidos por un conjunto de rocas finamente foliadas y plegadas. En campo pueden distinguirse como rocas de color gris verdoso, que una vez intemperizadas muestran un color crema, amarillo ocre y café rojizo.

La geoquímica y petrología de las rocas metavolcaniclásticas, metalavas y metaignimbritas de Taxco y Taxco Viejo son muy similares entre sí, por lo tanto, conjuntamente se ha propuesto que su formación esta asociada a un ambiente de tipo arco volcánico (Campa-Uranga *et al.*, 2012)

### 2.3.1 Tipo de yacimientos, mineralogía y alteraciones hidrotermales.

En el distrito minero de Taxco existen depósitos minerales de metales preciosos y polimetálicos. Se ha reportado en Taxco la existencia de yacimientos epitermales de baja sulfuración (veta Babilonia) y epitermales de sulfuración intermedia (veta El Cobre), formados durante el período del Terciario, aproximadamente entre 36 - 38 Ma (Camprubí *et al.*, 1999; Camprubí y Albinson, 2006).

La mineralización en los yacimientos de Taxco se encuentra principalmente en vetas hidrotermales formadas a bajas temperaturas (220<sup>0</sup>C - 260<sup>0</sup>C) y ocurre comúnmente en vetas fisurales, brechas mineralizadas, cuerpos y mantos de reemplazamiento y stockwork con mineralizaciones de sulfuros de Ag, Pb y Zn (Camprubí y Albinson, 2006). Estas mineralizaciones están asociadas a rocas sedimentarias de la Formación Mezcala y Formación Morelos, así como, a las rocas metamórficas representadas por los esquistos de Taxco, que subyacen a los depósitos minerales (Talavera-Mendoza *et al.*, 2005; Morán-Zenteno *et al.*, 1998).

En la localidad de Taxco existe un predominio de fallas del tipo strike-slip con dirección NNO-SSE, que son representadas principalmente por las fallas Tetipac, Chichila y El Muerto, localizadas regionalmente al sur de la terminación del lineamiento de Taxco-San Miguel de Allende.

Se han reportado análisis de Ar-Ar en diques máficos del sistema de fallas NO, los resultados indican edades pre-Eocénicas (~54 Ma) y por lo tanto se asume que la orientación de las vetas de Ag, Pb y Zn en Taxco, están asociadas con la dirección de este sistemas de fallas (Alaniz-Álvarez *et al.*, 2002). Algunas de las vetas localizadas en dirección NO son: Babilonia, El Cobre, La Concha, San Isidro, El Carmen, Hueyapa, Española, Jesus, Cenicero, Chicharron, Pastora, Guadalupe y Mirador (Fowler *et al.*, 1948).

La mineralogía varía de acuerdo a las diferentes formas de los depósitos y es muy heterogénea. Los principales sulfuros metálicos en las vetas son FeS<sub>2</sub> (10-15%), ZnS (11%) y PbS (4%), los cuales han sido reportado por IMMSA (1973). Entre los principales



minerales de mena (COREMI, 1999, 2005; IMMSA, 1973) se encuentran: argentita ( $\text{Ag}_2\text{S}$ ), boulangerita ( $\text{Pb}_5\text{Sb}_4\text{S}_{11}$ ), calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ), esfalerita ( $\text{ZnS}$ ), falkmanita ( $\text{Pb}_5\text{Sb}_4\text{S}_{11}$ ), freibergita ( $\text{Ag}_6\text{Cu}_4\text{Fe}_2\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ ), galena ( $\text{PbS}$ ), plata nativa ( $\text{Ag}$ ), proustita ( $\text{Ag}_3\text{AsS}_3$ ), piragirita ( $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ ), polibasita ( $(\text{Ag,Cu})_{16}\text{Sb}_2\text{S}_{11}$ ), tetraedrita ( $(\text{CuFe})_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ ).

En lo que respecta a minerales de ganga se han reportado: actinolita ( $\text{Ca}_2(\text{Mg, Fe}^{2+})_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$ ), cuarzo ( $\text{SiO}_2$ ), calcita ( $\text{CaCO}_3$ ), barita ( $\text{BaSO}_4$ ), epidota ( $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{Fe}_{0.6}\text{Si}_3\text{O}_{13}$ ), feldespatos potásicos ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ), fluorita ( $\text{CaF}_2$ ), grosularita ( $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$ ), hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), ilvaita ( $\text{CaFe}^{2+}_3(\text{SiO}_4)_2(\text{OH})$ ), magnetita ( $\text{Fe}^{3+}_2\text{Fe}^{2+}\text{O}_4$ ), pirita ( $\text{FeS}_2$ ), pirrotita ( $\text{Fe}_{0.8-1}\text{S}$ ), rodocrosita ( $\text{MnCO}_3$ ), tremolita ( $\text{Ca}_2\text{Mg}_5(\text{Si}_8\text{O}_{22})(\text{OH})_2$ ), wollastonita ( $\text{CaSiO}_3\text{Ca}_3(\text{Si}_3\text{O}_9)$ ).

En análisis microscópicos se ha observado megascópicamente silificación y argilitización, mientras microscópicamente se reconocieron alteraciones caracterizadas por silicificación, propilitización, cloritización, sericitización y carbonatación (COREMI, 2005). La alteración propilítica es la más desarrollada en el distrito minero de Taxco y consiste de clorita, epidota, cuarzo, calcita y pirita. En menor escala ocurre la alteración fílica constituida por minerales de sericita y adularia. El cuarzo solo ocurre en pequeños parches muy cercanos a zonas fuertemente silificadas o bien cercanas a las vetas. Ocasionalmente se observan parches de alteración argílica, representados por cuarzo, caolinita y pirita.

## **2.4 Aspectos ambientales**

### *2.4.1 Contexto local*

Los principales métodos utilizados en esta zona para el beneficio mineral fueron amalgamación y flotación selectiva. La amalgamación fue utilizada para la extracción de Ag en el siglo XVIII y XIX, mientras que entre 1942-1973, se utilizó la flotación selectiva para la obtención de Ag, Pb y Zn (Armienta *et al.*, 2004, Romero *et al.*, 2007).

En el área fueron descargadas considerables cantidades de desechos mineros generados en un período de intensa minería, igual que lo sucedido en otros estados de

México, donde se ha desarrollado la minería de gran escala. Algunos residuos fueron depositados directamente en los ríos, acumulados en los patios de las minas o depositados en presas. De los principales depósitos de residuos de jales en Taxco (El Fraile, La Concha, El Solar, Guerrero I, Guerrero II, Los Jales), se ha estimado un volumen de aproximadamente 25 millones de toneladas (Talavera - Mendoza *et al.*, 2005).

Los residuos de jales de Taxco se caracterizan por presentar altas concentraciones de metaloides y metales (As, Ag, Cd, Cu, Fe, Mn, Pb, V, Zn), por arriba de los valores de fondo de suelos de vocación agrícola. Así mismo, se distinguen por la liberación de importantes concentraciones disueltas de elementos potencialmente tóxicos, debido a las concentraciones totales y grado de oxidación de los jales (Romero *et al.*, 2008; Talavera-Mendoza *et al.*, 2005; Armienta *et al.*, 2004).

Recientemente ha sido reportado que las aguas del río Taxco se encuentran impactadas por drenaje ácido de minas y consecuentemente por elementos potencialmente tóxicos disueltos (Méndez-Ramírez y Armienta-Hernández 2012). En época seca el factor de dilución es menor ( $0.05 \text{ m}^3/\text{s}$ ) con respecto a la época húmeda ( $1.45 \text{ m}^3/\text{s}$ ) y por lo tanto, la calidad del agua es más severamente afectada, de tal forma que el uso esta restringido para el riego agrícola y consumo potable. Las aguas del río Taxco presentan pH ácido (2.8) con concentraciones disueltas (mg/L) de metales (Cd: 1.73, Cu: 3.94, Fe: 54.5, Pb: 0.21, Zn: 245.8).

Un volumen de 5.4 millones de toneladas de jales fueron generados en la planta de tratamiento El Fraile entre 1945-1973 y depositados en los alrededores en un área de 20 Ha. Las características físicas de las partículas depositadas incidieron en la formación de dos estructuras. Un vaso de sedimentación que fue revestido con cobertura vegetal y en área donde se ubica el dique, los jales que actualmente se encuentra expuesto a los factores climáticos (Romero *et al.*, 2007).

Las condiciones climáticas prevalecientes en las zonas donde se han depositado los jales, representan un factor crítico para la dispersión y movilidad de contaminantes al entorno, por efectos de erosión hídrica y eólica.

#### 2.4.2 Mineralogía de jales

Mediante la utilización de técnicas de microscopía óptica, difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido, se han caracterizados los jales de la presa El Fraile, los resultados indican que los jales presenta una amplia y variada gama de minerales de diversas clases mineralógicas, controlada principalmente por procesos de oxidación y neutralización (Talavera *et al.*, 2005).

Entre los minerales primarios identificados se encuentran los siguientes: barita ( $\text{BaSO}_4$ ), calcita ( $\text{CaCO}_3$ ), calcopirita ( $\text{FeCuS}_2$ ), cuarzo ( $\text{SiO}_2$ ), esfalerita ( $\text{ZnS}$ ), feldespatos ( $(\text{K,Na,Ca,Ba,NH}_4)(\text{Si,Al})_4\text{O}_8$ ), ferromagnesianos (anfíboles, piroxenos), galena ( $\text{PbS}$ ), magnetita ( $\text{Fe}^{3+}_2\text{Fe}^{2+}\text{O}_4$ ), pirita ( $\text{FeS}_2$ ), pirrotita ( $\text{Fe}_{0.8-1}\text{S}$ ). Los sulfuros metálicos aparecen como granos libres, así como, en inclusiones en cuarzo y otras fases no metálicas, mientras en muestras no oxidadas los sulfuros están débilmente alterados o frescos. Particularmente la calcita ha sido detectada solamente en los jales menos oxidados (Talavera *et al.*, 2005).

Las fases minerales secundarias identificadas en los jales son precipitados amorfos, criptocristalino y los oxihidróxidos de hierro son pobremente cristalinos (Talavera *et al.*, 2005). Entre ellos se han reportado principalmente: basanita ( $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ ), bernalita ( $\text{Fe}^{3+}_{0.89}\text{Si}_{0.07}\text{Pb}_{0.02}\text{Zn}_{0.02}(\text{OH})_3$ ), calcocita ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ), epsomita ( $\text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), hexahedrita ( $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), jarosita potásica ( $\text{KFe}^{3+}(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ ), montmorillonita ( $(\text{Na,Ca})_{0.3}(\text{Al,Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ), rozenita ( $\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), smithsonita ( $\text{ZnCO}_3$ ), yeso ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ).

El proceso de adsorción en fases secundarias es un importante mecanismo de atenuación natural que influye en la retención de metales y metaloides. Especialmente los oxihidróxidos de hierro, retienen importantes cantidades de As, Mn, Pb, S, Zn. Los óxidos de Pb y Zn, producidos por la alteración de galena ( $\text{PbS}$ ) y esfalerita ( $\text{ZnS}$ ) respectivamente, contienen Mn, Fe y As como elementos menores (Talavera-Mendoza *et al.*, 2005)

En los mismos jales se han reportado (Romero *et al.*, 2011, 2007; Armienta *et al.*, 2003) otras fases minerales de gran importancia desde el punto de vista ambiental como: beundantita ( $\text{PbFe}_3(\text{AsO}_4)(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$ ), caolinita ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ), goetita ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ), illita ( $\text{K}_{0.6}(\text{H}_3\text{O})_{0.4}\text{Al}_{1.3}\text{Mg}_{0.3}\text{Fe}^{2+}_{0.1}\text{Si}_{3.5}\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})$ ), lepidocrocita ( $\gamma\text{-FeOOH}$ ), muscovita ( $\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH},\text{F})_2$ ) y microclina ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ). De estos minerales se sabe que sirven como trampa de elementos potencialmente tóxicos (beundantita, goetita, lepidocrocita). Sin embargo, se desconoce el potencial y capacidad que puedan tener las arcillas minerales y plagioclasas en la retención de contaminantes (caolinita, illita, muscovita, microclina).

La generación de minerales de origen secundario ha permitido, que en algunos casos precipiten los minerales formando capas cementantes (hardpans en inglés), que sirven como un mecanismo de atenuación natural para la retención de contaminantes (Courton-Nomade *et al.*, 2003; Borba y Figueiredo 2004; Langmuir *et al.*, 2006).

La mineralogía reportada nos indica que los jales son muy heterogéneos y depende en cierta medida de varios factores (naturaleza geológica del depósito mineral, el método de beneficio, procesos geoquímicos, climatología, método de disposición de los jales). Estos factores deben ser considerados de suma importancia en el diseño de muestreo cuando se pretende evaluar la peligrosidad de los jales (Ramos-Arroyo y Siebi-Grabach, 2006; Romero *et al.*, 2008).

#### 2.4.3 Elementos potencialmente tóxicos (EPT) en jales y lixiviados.

En la tabla 1 se puede observar que los jales El Fraile se caracterizan por presentar altas concentraciones totales de As, Fe, Pb y Zn. Otros como el Cd, Cu y Mn, no dejan de ser importantes por registrarse en menores concentraciones, ya que su movilidad depende de la química del metal o metaloide que se analice.

En la misma tabla se puede observar que las concentraciones de As son mayores a las detectadas de Cd. Sin embargo, la concentración disuelta en lixiviados naturales, es mayor en Cd con respecto a las detectadas para el caso del As.

Romero *et al.*, 2007, reportó concentraciones totales de As, Cu, Cd, Pb y Zn en jales disgregados o sueltos (no cementados) en las siguientes concentraciones (mg/kg): As (1556), Cu (168), Cd (27), Pb (4369), Zn (5975). Sin embargo, estos mismos EPT en jales compactados (cementados) registran las siguientes concentraciones: As (2768), Cu (297), Cd (59), Pb (2226), Zn (8500). Las diferencias en las concentraciones totales, nos indican que en capas cementantes de jales se registran mayores concentraciones de ETP, a excepción del Pb.

**Tabla 1. Consolidado de datos geoquímicos analizados por varios autores en jales y lixiviados El Fraile.**

Autores	pH	As	Cd	Cu	Mn	Pb	Zn	Fe
	unidad	Jales (mg/kg)						
a	nr	1560.0 - 2950.0	31.0 - 61.0	138.0 - 209.0	100.0 - 300.0	3080.0 - 4230.0	620.0 - 946.0	8.7 - 10.6
b	1.9 - 7.9	1196.0 - 3379.0	8.0 - 96.0	83.0 - 486.0	1000.0 - 1800.0	1692.0 - 5940.0	1550.0 - 27700.0	5.2 - 16.5
c	2.4 - 7.9	420.0 - 2970.0	2.0 - 181.0	107.0 - 420.0	68.0 - 5070.0	1070.0 - 6620.0	380.0 - > 10000.0	3.4 - 8.4
d	2.3 - 7.0	201.0 - 2052.0	Nr	Nr	nr	455.0 - 22900.0	427.0 - 20200.0	0.7 - 13.7
<b>Lixiviados naturales (mg/L)</b>								
a <sup>1</sup>	2.6 - 2.9	0.009 - 0.078	0.34 - 0.61	0.73 - 1.8	nr	< 0.05	3.03 - 24.82	5.49 - 35.82
b <sup>1</sup>	1.9 - 7.9	0.01 - 4.0	1.1 - 25.0	0.5 - 18.3	31.2 - 600.0	0.1 - 0.6	107.0 - 2435.0	1.5 - 2568.0
c <sup>1</sup>	2.4 - 7.9	0.011 - 0.746	0.025 - 19.2	0.027 - 20.0	0.069 - 205.0	0.043 - 0.363	0.048 - 180.0	144 - 1105
a <sup>2</sup>	2.7	< 0.002	3.58	7.41	nr	0.01	312.5	39.69
d <sup>2</sup>	2.4 - 6.9	0.1 - 12.0	< 0.005	< 0.025	0.2 - 732.0	0.12 - 0.35	0.2 - 1465.0	0.03 - 2352
Simbología: a: Romero <i>et al.</i> , 2011; b: Romero <i>et al.</i> , 2007; c: Talavera - Mendoza <i>et al.</i> , 2005; d: Armienta <i>et al.</i> , 2003; 1: Lixiviados sintéticos; 2: Lixiviado natural; nr: no reportado.								

### 3 MARCO TEÓRICO

#### 3.1 Problemática ambiental de la minería: Drenaje ácido en los depósitos de residuos y obras mineras abandonadas

La extracción de minerales por la industria minera se realiza a través de minado a cielo abierto y subterráneo, con la última técnica se genera menor volumen de residuos en comparación con el minado a cielo abierto. En ambas técnicas de minado comúnmente se generan residuos sólidos de diferente granulometría (Plumlee y Morman, 2011).

En México son conocidos como jales y terreros, los primeros son finos y son más reactivos por su área superficial de contacto (Talavera *et al.*, 2005). No obstante, los terreros se caracterizan por ser de granulometrías gruesas y menos reactivas químicamente.

Los residuos mineros son materiales heterogéneos (mineral de ganga, metales, fragmentos de rocas, sedimentos sueltos, jales, reactivos químicos, polvo de combustión) sin ningún valor comercial y están constituidos por metales y metaloides en concentraciones variables, que depende de la naturaleza geológica de los yacimientos minerales. Así mismo, en los desechos se puede encontrar una variedad de fases minerales (Plumlee, 1999; Hudson *et al.*, 2011).

Uno de los minerales más comunes por su abundancia en la corteza terrestre es la pirita (Gissinger *et al.*, 1998). En la literatura científica se ha reportado que la oxidación de la pirita ( $\text{FeS}_2$ ), es la mayor responsable de la generación de drenaje ácido de minas (DAM), que se caracteriza por presentar bajos valores de pH, altas concentraciones de sulfatos y la presencia de metales y metaloides en fracción disuelta. El DAM ha sido tipificado como el mayor causante de la contaminación de los cuerpos de agua, generado por la industria minera.

Los desechos de minas en el pasado fueron depositados en los alrededores de las instalaciones mineras, sin considerar la vulnerabilidad del medio biótico y ningún tipo de

medida de control ambiental, que evitará su dispersión (física) y movilidad (química) de elementos potencialmente tóxicos (As, Cu, Cd, Hg, Fe, Se, Pb etc.), hacia el medio ambiente, ya que en esos tiempos no había una legislación que regulará las emisiones de residuos de minas (Smith y Huyck, 1999; Romero *et al.*, 2007; Ramos-Arroyo y Siebe-Grabach, 2006).

Los residuos cuando termina la operación de la mina comienzan a oxidarse, comúnmente los sulfuros metálicos. No obstante, la capacidad de generación de DAM depende de los factores climáticos y geológicos (Romero *et al.*, 2008). Los jales presentan variadas coloraciones que son indicativos del grado de alteración de los residuos. Los jales de color gris nos indican que no se encuentran alterados. Por el contrario, el color café y amarillo, representa que los jales han estado expuestos a procesos de oxidación y se encuentran alterados (Romero y Gutierrez-Ruiz, 2010).

Por lo tanto, las fases primarias contenidas en los desechos expuestos al intemperismo, se alteran o meteorizan y se originan fases secundarias durante el pos-minado (Plumlee y Morman, 2011). Los sulfuros metálicos cuando se oxidan generan acidez y los carbonatos contenidos en los desechos por procesos de disolución neutralizan las aguas ácidas. Sin embargo, si la acidez agota la presencia de carbonatos, prevalece la acidez y en caso contrario, se registra drenaje neutro. Por consiguiente, el balance entre sulfuros y carbonatos determina la generación de aguas ácidas (Romero *et al.*, 2008).

Se ha reportado DAM con valores básicos de pH, lo cual no impide que se puedan encontrar fracciones disueltas de arsénico, molibdeno, manganeso y uranio (White *et al.*, 1984).

El mecanismo de transporte del DAM en zonas húmedas es a través de la escorrentía superficial (dispersión hídrica), y es la forma como los EPT son depositados en los cursos naturales de los ríos, alterando la composición físico-química del agua y equilibrio ecológico (Méndez-Ramírez y Armienta-Hernández, 2012)



En zonas de climas áridos y semiáridos, las partículas finas de jales pueden ser transportadas por erosión eólica (dispersión eólica) hacia el entorno y contaminar los suelos (Ruiz-Huerta y Armienta-Hernández, 2012). Por otro lado, en las presas de jales en condiciones de clima seco, se favorece la formación de sales eflorescentes por procesos de evaporación y son muy susceptibles a la erosión del viento, y que pueden eventualmente ser inhaladas e ingeridas por poblaciones que se sitúan alrededor de los depósitos de jales (Meza - Figueroa y Maier 2009; Plumlee y Morman, 2011).

La actividad minera en México inició desde la época pre hispánica (Talavera-Mendoza *et al.*, 2005; Armienta *et al.*, 2004, Armienta *et al.*, 2003). El potencial minero está representado por diferentes tipos de depósitos minerales, que se encuentran localizados principalmente en la zona oeste del país, desde el estado de Baja California hasta Guerrero. El origen de los yacimientos minerales es atribuido a procesos magmáticos originados en arcos continentales en el margen Pacífico de México. Entre los principales depósitos minerales se encuentran: polimetálicos o epitermales de Au - Ag, pórfidos de Cu, Mo, Au, W, polimetálicos o skarn de Au, sulfuros masivos vulcanogénicos (SMV), óxidos de Fe y Cu en depósitos de Au (IOCG).

De la explotación y beneficio mineral se han generado grandes volúmenes de desechos mineros de naturaleza tóxica (As, Cd, Cu, Se, Pb, etc.) conocidos popularmente en México como terreros y jales. En México se desconoce con precisión la cantidad de minas abandonadas, pero se ha estimado que hay entre 10000 y 50000 minas inactivas (Carrillo-Chavéz *et al.*, 2006).

El auge de la minería en México data desde hace 450 años, durante este tiempo hubo períodos de boom donde la extracción de metales fue mayor. El tiempo y el número de minas abandonadas, nos permiten suponer que la cantidad de residuos mineros es de ciento de millones de toneladas (Ramos-Arroyo y Siebe-Grabach, 2006). Solamente en el distrito minero de Taxco, entre 1950-1976, se generaron aproximadamente 25 millones de toneladas de jales y terreros (Talavera *et al.*, 2005)

En los registros históricos de la minería de México, se ha encontrado que el método de amalgamación fue extensamente utilizado, y liberó grandes contenidos de desechos y mercurio en el medio ambiente incrementando significativamente los riesgos ambientales (Gavilán-García *et al.*, 2008; Talavera-Mendoza *et al.*, 2005). Otros métodos de beneficio mineral, que han sido utilizados en México son: cianuración y flotación selectiva (Romero *et al.*, 2007; Ramos-Arroyo y Siebi-Grabach, 2006).

Los jales se caracterizan por ser de granulometría fina, reactivos y de naturaleza tóxica. La presencia de metales y metaloides en los residuos mineros se encuentra asociada a la existencia de diferentes fases minerales, que depende de la naturaleza geológica de los yacimientos minerales. No obstante, en los jales se pueden detectar concentraciones adicionales de contaminantes, en dependencia del tipo de técnica y/o método utilizado para el beneficio mineral.

En México han sido reportados numerosos casos de contaminación ambiental generados por el mal manejo de los residuos mineros en el pasado, que se caracterizan por presentar altas concentraciones de As, Cu, Cd, Hg, Pb, Zn entre otros. Las investigaciones indican que han sido contaminados o afectados los suelos, áreas agrícolas, aguas, sedimentos, fauna y flora terrestre y la salud humana (Mussali - Galante *et al.*, 2012; Mireles *et al.*, 2012; Ángeles y Lizárraga, 2012; Marmolejo - Rodríguez *et al.*, 2011; Meza - Figueroa y Maier 2009; Armienta *et al.*, 2008; Ongley *et al.*, 2007; Gutiérrez - Ruiz *et al.*, 2007; Carillo - Chavez *et al.*, 2006; Romero *et al.*, 2006; Puga *et al.*, 2006; Razo *et al.*, 2004; García - Meza *et al.*, 2004; Carrillo - Chávez *et al.*, 2003; Shumilin *et al.*, 2000; Castro -Larragoitia *et al.*, 1997).

## 3.2 Procesos geoquímicos que gobiernan la movilidad de los elementos tóxicos en ambientes mineros

### 3.2.1 Oxidación de sulfuros metálicos en jales.

#### 3.2.1.1 Oxidación de la pirita

Los iones y compuestos químicos están influenciados por las condiciones oxidantes y reductoras prevalecientes en los sistemas acuosos. La presencia de oxígeno ( $O_2$ ) determina la existencia de las condiciones aeróbicas o anaeróbicas. En condiciones de laboratorio, fueron definidos diferentes valores de pH para estudiar la oxidación superficial de pirita. Los resultados indican que a valores de pH entre 2-4, en la solución acuosa fueron generados un mol de  $Fe^{2+}$  y dos moles de sulfatos, consistente con la ecuación 1, de esta forma se determinó la importancia del oxígeno disuelto en la oxidación de pirita (Gissinger *et al.*, 1998)

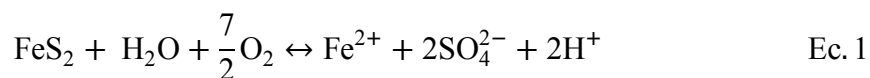
El  $Fe^{3+}$  y la actividad microbiana actúan como agentes oxidantes en residuos mineros. Cuando en el medio hay valores de pH  $<5$ ,  $Fe^{3+}$  oxida pirita mucho más rápido que el  $O_2$ , por consiguiente, el  $O_2$  oxida rápidamente el  $Fe^{2+}$  a  $Fe^{3+}$  (Evangelou y Zhang, 1995). En una investigación realizada por Malmström *et al.*, (2006) se reportan reacciones de oxidación de sulfuros metálicos en presencia de  $Fe^{3+}$ . Al comparar estas reacciones de oxidación con las que prevalece el oxígeno (Mok y Wai, 1994; Walder y Schuster, 1998), se observa que la producción de protones es mayor cuando participa como agente oxidante  $Fe^{3+}$ .

Existen bacterias que se encuentran en ambientes geológicos donde predomina la pirita. Algunas de las más citadas son: *Thiobacillus ferrooxidans*, *Thiobacillus thiooxidans* y *Sulfolobus*. La bacteria *Thiobacillus ferrooxidans* es un microorganismo quimiolitótrofico acidifílico, que puede acelerar la tasa de oxidación de  $Fe^{2+}$  hasta un factor de  $10^6$  (Singer y Stumm, 1970).

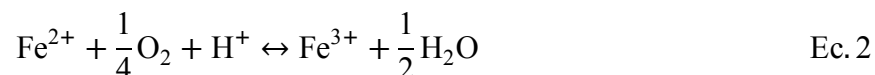
La oxidación de la pirita puede ser explicada con base a reacciones químicas que han sido reportadas en la literatura científica. En estas reacciones se observa principalmente

la oxidación de pirita en presencia de oxígeno (Ec. 1), oxidación de hierro ferroso (Ec. 2), la hidrólisis y precipitación de complejos férricos y minerales (Ec. 3) y la oxidación de pirita por medio del hierro férrico (Ec. 4). La cinética de las reacciones es diferente entre sí y depende de las condiciones prevalecientes en los jales.

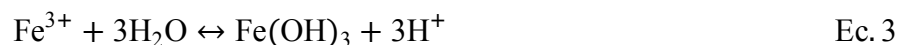
Las reacciones de generación de ácido se expresan generalmente como la oxidación de la pirita, uno de los sulfuros metálicos más comunes. En principio los sulfuros reaccionan con el agua y oxígeno para formar hierro ferroso ( $\text{Fe}^{2+}$ ), sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), y la generación de iones de hidrógeno ( $\text{H}^+$ ). Esta reacción total de generación de ácido, en la que se muestra la pirita siendo oxidada por el oxígeno, puede representarse por la siguiente ecuación:



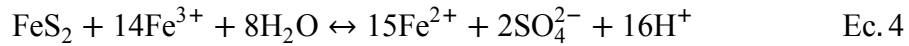
Posteriormente, el hierro ferroso reacciona con el oxígeno para formar hierro férrico:



Dependiendo del pH en el ambiente alrededor del sitio de oxidación, el hierro férrico puede luego precipitarse en la forma de hidróxido (Ec. 3), o puede, a su vez, ser utilizado como oxidante (Ec. 4). A niveles de  $\text{pH} > 3.5$ , el hierro férrico ( $\text{Fe}^{3+}$ ) tiende a precipitarse como ferrihidrita ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ). Es de color rojizo y su presencia es común en zonas mineras donde se genera acidez. Durante esta reacción, se liberan iones de hidrógeno adicionales.



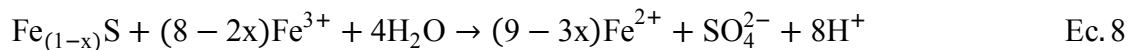
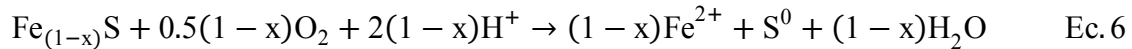
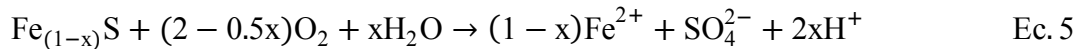
A medida que se desarrolla la generación de ácido y se consume la alcalinidad disponible, el hierro férrico, puede servir como agente oxidante y promover la oxidación química de los sulfuros metálicos a  $\text{pH} < 3.5$  (Ec. 4)



En la Ec. 4 puede observarse que cuando el ion férrico actúa como agente oxidante de la pirita se genera mayor acidez, debido a la mayor generación de iones de hidrógeno.

### 3.2.1.2 Oxidación de la pirrotita

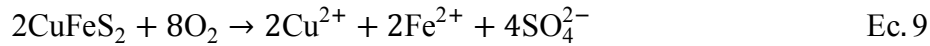
Generalmente existen residuos de yacimientos de sulfuros que contienen pirrotita asociada con pirita. La fórmula general de la pirrotita es  $\text{Fe}_{(1-x)}\text{S}$ , donde x puede variar de 0 a 0.2. Los rangos de oxidación y productos de la meteorización de la pirita son bien conocidos, sin embargo, muy pocas investigaciones se han focalizado en la oxidación de la pirrotita. Este proceso ha sido reportado (Janzen *et al.*, 2000; Brookfield *et al.*, 2006) a través de las siguientes ecuaciones:



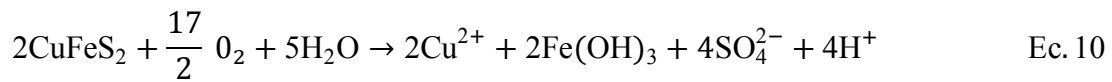
En la ecuación 6 y 7, se puede observar que la oxidación parcial de pirrotita puede contribuir a la formación de azufre elemental (Ahonen y Tuovinen, 1994)). Así mismo, durante la oxidación de la pirrotita puede también generarse la formación de marcasita (Jambor, 1994), y pirita (Burns y Fischer, 1990).

### 3.2.1.3 Oxidación de la calcopirita

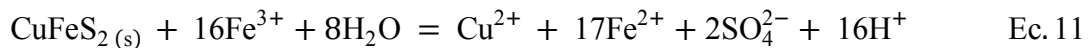
De manera muy sencilla la oxidación de la calcopirita puede escribirse de la siguiente manera:



En la Ec. 9 se observa que como resultado de la oxidación no hay producción de acidez, (Walder y Schuster, 1998), sin embargo, en la Ec. 10 se distingue que adicionando agua al medio si hay generación de acidez.



Es conocido que la calcopirita en conjunto con molibdenita son de los sulfuros más resistentes a ser oxidados (Plumlee, 1999). Rimstidt *et al.*, (1994) reportó que la velocidad de oxidación de la calcopirita aumenta con un incremento en la concentración de hierro férrico, pero con un rango de 1-2 veces menos que la pirita.

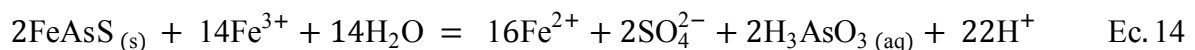


#### 3.2.1.4 Oxidación de arsenopirita

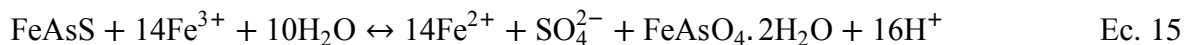
Algunos autores reportan que la oxidación de la arsenopirita (FeAsS), puede ser representada como se observa en la Ec. 12, Ec.13 (Mok y Wai, 1994)



Con la existencia del ion férrico como oxidante, la velocidad de oxidación de la arsenopirita es similar al caso de la pirita. Sin embargo, si el oxígeno es el agente oxidante, la velocidad de oxidación de la arsenopirita es un poco más baja que la de pirita (Mok y Wai, 1994).



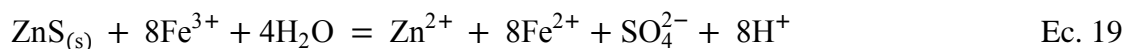
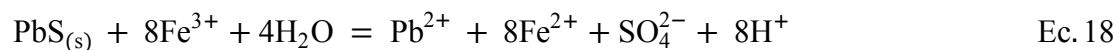
Dove y Rimstidt (1985), reportó la formación de escorodita a partir de la oxidación de arsenopirita a pH ácidos y catalizada por bacterias *Ferroxidans sp* que oxidan el  $\text{Fe}^{2+}$  a  $\text{Fe}^{3+}$  (Ec. 15)



### 3.2.1.5 Oxidación de la esfalerita y galena

La esfalerita ( $\text{ZnS}$ ) y galena ( $\text{PbS}$ ) son los más importantes minerales de mena del Zn y Pb respectivamente. El Zn es tóxico en concentraciones muy altas. Por otro lado, la esfalerita puede contener cantidades significativas de Cd y Th, que pueden representar un riesgo ambiental. El resultado común de la oxidación húmeda de esfalerita, es un lixiviado que contiene Zn y  $\text{SO}_4^{2-}$  disueltos, mientras que la oxidación de galena en condiciones de equilibrio, conduce a la formación de un mineral secundario conocido como anglesita ( $\text{PbSO}_4$ ).

La oxidación de la esfalerita (Ec. 16) y la galena (Ec. 17), en ausencia de agua, no genera acidez (Dold, 1999). Sin embargo, cuando actúa como agente oxidante el ión férrico y en presencia de agua, se genera acidez (Ec. 18 a Ec. 19). Plumlee, (1999) señala que la oxidación de sulfuros masivos por hierro férrico acuoso genera significativamente mayores cantidades de ácido que la oxidación por el oxígeno.



La galena revestida de anglesita puede aumentar la resistencia aparente de la galena, debido a que la anglesita tiene una baja solubilidad y por tanto, protege a los sulfuros del contacto directo con sustancias oxidantes reactivas (Jambor y Blowes, 1998).

El proceso de oxidación no genera incremento de la acidez, cuando la oxidación se produce en base al O<sub>2</sub> (Dold, 1999), de igual manera pasa con los sulfuros de cobre (covelita (CuS), calcocita (Cu<sub>2</sub>S), digenita(Cu<sub>9</sub>S<sub>5</sub>), djurleita( Cu<sub>1,96</sub>S). En presencia de Fe<sup>3+</sup>, la oxidación del MeS (donde Me = metal divalente) produce acidez en función de esquemas de reacción, donde parte de la capacidad de oxidación del sistema es derivada de Fe<sup>3+</sup> como se observa en la Ec. 20:



### 3.2.2 Neutralización.

El DAM que prevalece en muchas regiones mineras, puede ser neutralizado por la disolución de minerales del grupo de los carbonatos y aluminosilicatos, que se encuentran presentes en los desechos de mina. La abundancia de carbonatos depende del tipo de yacimiento o la naturaleza geológica de donde se extraen los minerales (Plumlee, 1999, Plumlee y Morman, 2011).

Los minerales que generan alcalinidad presentan una variada reactividad química y depende del tipo de mineral (Tabla 2). Los minerales más reactivos y de rápida disolución son: la calcita, dolomita, magnesita, aragonita y brucita. Su disolución normalmente conduce a una secuencia distinta de pH de amortiguación (Blowes y Ptacek, 1994; Jurjovec *et al.*, 2002; Blowes *et al.*, 2003). Otros que se caracterizan por registrar diferentes grados de meteorización pueden observarse en la tabla 2.



**Tabla 2. Capacidad de ácido - neutralización de minerales (Jambor y Blowes, 1998)**

<b>Grupo</b>	<b>Mineral Típico</b>	<b>Reactividad</b>
Rápida disolución	calcita, dolomita, magnesita, aragonita, brucita	1
Rápida meteorización	anortita, olivino, diopsida, wollastonita, jadeita, nefelina, leucita	0.6
Meteorización intermedia	enstatita, augita, hornblenda, tremolita, actinolita, biotita, clorita, serpentina, talco, epidota, zoisita, hedenbergita, glaucofana	0.4
Baja meteorización	plagioclasa (Ab100-Ab30), caolinita, vermiculita, montmorillonita, gibsita	0.02
Muy baja meteorización	feldespatos potásicos, muscovita	0.01
Inerte	quarzo, zirconio	0.004

Sin embargo, el mayor reservorio con capacidad de neutralización en el medioambiente, es atribuido a los minerales que conforman el grupo de los silicatos, principalmente porque constituyen la mayor abundancia de minerales en la corteza terrestre (Apello y Postman, 1996).

A partir del grado de meteorización de silicatos, carbonatos e hidróxidos, se determina la capacidad de generación de alcalinidad y por ende la neutralización del drenaje ácido de minas. El potencial de neutralización de los minerales en los desechos de minas, depende en gran medida del tipo y abundancia (Johnson *et al.*, 2000; Jurjovec *et al.*, 2002).

Existen factores que determinan en cierta medida la resistencia a la meteorización. El tamaño de grano y tipo de pirita y la textura y presencia de elementos trazas en el láctice del cristal de carbonatos, son algunos de los factores (Plumlee, 1999; Strömberg y Banwart 1999).

### 3.2.2.1 Disolución de carbonatos.

La capacidad de neutralización que tienen los minerales del grupo de los carbonatos, conlleva a la destacada importancia que ejercen en medios naturales donde se genera acidez.

Entre los principales minerales que pertenecen al grupo de los carbonatos se encuentran: calcita ( $\text{CaCO}_3$ ), aragonita ( $\text{CaCO}_3$ ), dolomita ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ), ankerita ( $\text{Ca}(\text{Fe},\text{Mg})(\text{CO}_3)_2$ ), magnesita ( $\text{MgCO}_3$ ) y siderita ( $\text{FeCO}_3$ ). Estos minerales presentan diferentes grados de reactividad, en principio todos son muy reactivos (Jambor y Blowes, 1998)

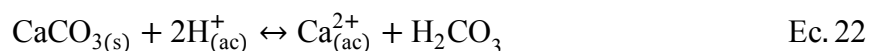
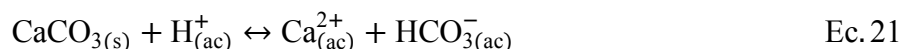
Las reacciones de neutralización ocurridas a partir de la disolución de carbonatos y aluminosilicatos, consumen protones y cambian el carácter ácido del drenaje de minas a básico. Por consiguiente limitan la movilidad de los metales y metaloides disueltos. El carácter neutro no es una condición generalizada que incide en la inmovilidad. Por ejemplo: el As, Mo y U pueden comportarse como móviles en sistemas neutros (White *et al.*, 1984; Dubrovsky *et al.*, 1984; Blowes y Jambor, 1990; Coggans *et al.*, 1999; Johnson *et al.*, 2000; Jurjovec *et al.*, 2002).

La calcita es el mineral más común del grupo de los carbonatos, debido a su ocurrencia en un amplio rango de ambientes geológicos. Por lo tanto, las rocas que están constituidas de este mineral, sufren una serie de reacciones rápidas y complejas que están íntimamente relacionadas con las características del medio acuoso. De tal manera que el dióxido de carbono, condiciones de acidez y los subproductos generados de la disolución de calcita, son algunos de los parámetros que inciden en el tipo de reacciones (Sherlock *et al.*, 1995; Moncur *et al.*, 2005). La calcita es un mineral reactivo y es el más destacado agente neutralizador.

Las tasas de disolución de calcita dependen del pH, presión parcial de dióxido de carbono ( $\text{pCO}_2$ ) y las actividades iónicas del agua, calcio y bicarbonatos sobre la superficie de calcita (Araki y Mucci, 1995)

La calcita neutraliza ácidos por disolución y complejación con iones hidrógenos al formar bicarbonatos y ácido carbónico (Blowes y Ptacek, 1994; Strömberg y Banwart 1999; Al *et al.*, 2000).

Dependiendo del pH de la solución resultante de la interacción de efluentes ácidos con la calcita, la acidez es consumida fácilmente por la producción de bicarbonatos en ambientes débilmente ácidos o alcalinos (Ec. 21). Así mismo, por la producción de ácido carbónico en ambientes fuertemente ácidos (Ec. 22).



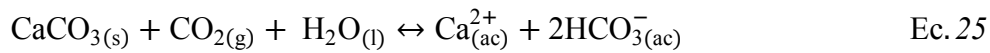
De hecho en medios muy ácidos no se generan iones de bicarbonatos que permitan elevar el pH. Sin embargo, el ácido carbónico generado puede disolver calcita y como resultado la presencia de iones disueltos de calcio y bicarbonatos (Ec. 23). Del mismo modo, en el medio se puede producir ácido carbónico en presencia de dióxido de carbono y agua (Ec. 24).



La presencia o ausencia de dióxido de carbono en el sistema, incide significativamente en la solubilidad de la calcita. La disolución de calcita puede ocurrir en un sistema abierto o cerrado, dependiendo del tiempo que el dióxido de carbono esté disponible para intercambio gaseoso.

Si el agua está en contacto con una fase gaseosa, el dióxido puede entrar en solución y la disolución de calcita puede ocurrir, entonces a esto se le conoce como sistema abierto (Ec. 25). En el sistema abierto hay un incremento de la solubilidad de la calcita (Stumm y

Morgan, 1995). Por ejemplo: la zona no saturada en presas de jales provenientes de la explotación de yacimientos mineros representa sistemas abiertos.



Así mismo, los desechos de minas expuestos al intemperie incrementa la disolución de la calcita, porque la calcita está expuesta a la fase gaseosa del dióxido de carbono. Por consiguiente, más bicarbonato es generado y más iones hidrógeno son consumidos que en el caso de sistemas cerrados (Sherlock *et al.*, 1995).

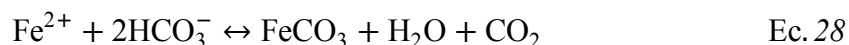
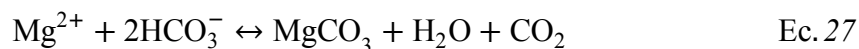
En cuanto a sistemas cerrados, en el sistema no hay dióxido de carbono en fase gaseosa, sin embargo, la calcita siempre se disuelve con la diferencia que la producción de bicarbonatos es menor (Ec. 26).



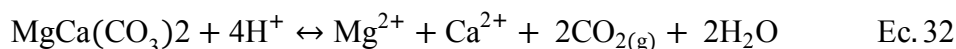
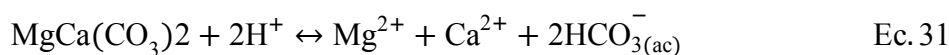
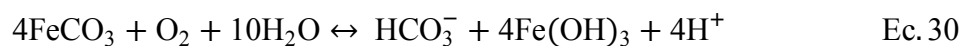
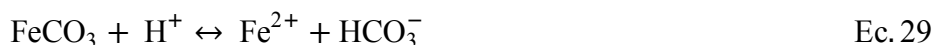
La disolución de otros carbonatos como la dolomita, ankerita o magnesita deberían tener igual resultado en cuanto al consumo de iones hidrógenos y liberación de bicarbonatos, calcio, magnesio y ácido carbónico. Sin embargo, la calcita es más fácilmente disuelta que dolomita o ankerita (Jambor y Blowes, 1998).

Además existen otros minerales gangas como la siderita ( $\text{FeCO}_3$ ) que es comúnmente encontrado en depósitos de carbón y varios yacimientos metálicos. El efecto neutralizador de  $\text{FeCO}_3$ , depende de las condiciones redox del ambiente de meteorización. Bajo condiciones reductoras, siderita se disuelve a formas bicarbonatadas e iones de  $\text{Fe}^{2+}$ . En contraste en un sistema abierto con abundante oxígeno, la disolución de  $\text{FeCO}_3$  no tiene efecto neutralizador.

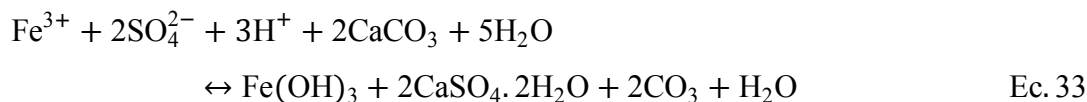
En ambientes ricos en  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$  y en condiciones donde se genera alcalinidad se forman fases minerales de magnesita ( $\text{MgCO}_3$ ) y siderita. Las reacciones estequiométricas que demuestran la precipitación de magnesita y siderita fueron reportadas por Hernández y Pironon, (2009).



La  $\text{FeCO}_3$  y  $\text{MgCO}_3$ , son minerales que bajo ciertas condiciones puede funcionar como agente neutralizador (Ec. 29). Así mismo la siderita en ambientes oxidantes y por hidrólisis puede producir acidez (Ec. 30). Las siguientes reacciones de disolución pueden ocurrir (Walder y Schuster, 1998)



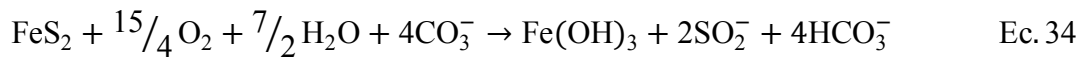
Las aguas de drenajes ácidos presentan altas concentraciones de  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{SO}_4^{2-}$ . Para controlar la acidez se pueden utilizar tratamientos pasivos, que usan como sustrato reactivo caliza. Las soluciones ácidas interactúan con minerales de calcita que constituyen la roca caliza. El resultado de la interacción es la formación de oxihidróxidos de hierro amorfos y sulfatos sobre la superficie de la calcita (Al *et al.*, 2000; Simón *et al.*, 2005), la cual ha sido reportado a través de la siguiente reacción:



Los oxihidróxidos de hierro se forman a través de adsorción de  $\text{Fe}^{2+}$  sobre la superficie de calcita seguida de la oxidación a  $\text{Fe}^{3+}$  (Evangelou , 1995).

La disolución de dolomita ( $\text{CaMg(CO}_3)_2$ ) y otras fases de carbonatos neutralizan la acidez y pueden mantener efectivamente el pH cerca de las condiciones neutrales (Jurjovec

*et al.*, 2002). La disolución de carbonatos consume protones y genera alcalinidad permitiendo que disminuya la acidez neta de los lixiviados a como se muestra en la Ec. 34.



### 3.2.2.2 Disolución de silicatos

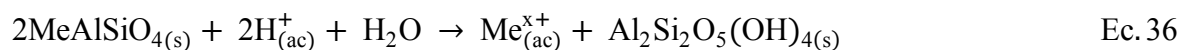
El agua cargada con dióxido de carbono es efectiva en la disolución de minerales. Las reacciones más comúnmente envuelven a los ácidos débiles de los sistemas de carbonatos, silicatos, aluminosilicatos y bases fuertes. La disolución de calcita es probablemente la más importante reacción. Sin embargo, cuando no hay presencia de carbonatos en el sistema, la disolución de silicatos y aluminosilicatos debería ocurrir (Faure, 1980; Johnson *et al.*, 2000).

El mayor reservorio con capacidad de neutralización en el medioambiente, es atribuido a los minerales que conforman el grupo de los silicatos, principalmente porque constituyen la mayor abundancia de minerales en la corteza terrestre (Apello y Postman, 1996). La composición química de la mayoría de silicatos es según la presencia de olivino, piroxeno, anfíboles, feldespatos, arcillas y micas.

La disolución de silicatos provee abundancia de cationes entre ellos  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  y  $\text{Na}^+$ . Del mismo modo favorece la formación rica en cristales de jarosita y arcillas (Lin, 1997). Así mismo, la disolución de la mayoría de aluminosilicatos son otro grupo de minerales que también consumen iones  $\text{H}^+$  y contribuyen con cationes ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ) y sílice-aluminio disuelto en agua de poros en jales (Blowes y Ptacek, 1994; Purra y Neretnieks, 2000).

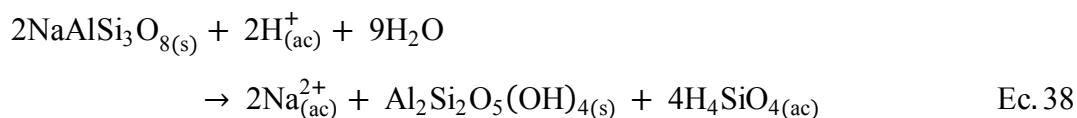
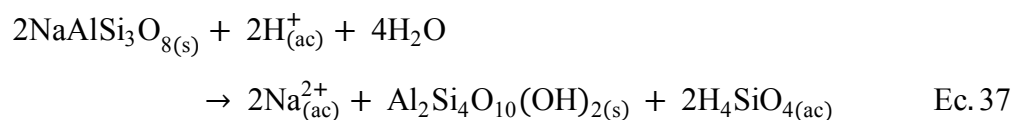
El grado de disolución y alteración de los silicatos es de suma importancia en cuanto al tipo de producto que se genera en la reacción. La disolución congruente consiste en la completa disolución de silicatos y la producción de compuestos solubles (Ec. 35). Mientras la disolución incongruente es la forma más común de meteorización de silicatos, y se obtiene a través de la alteración de silicatos en otras fases que generalmente son sólidas

(Ec. 36). Los tipos de meteorización o disoluciones de silicatos se representan por las siguientes reacciones:

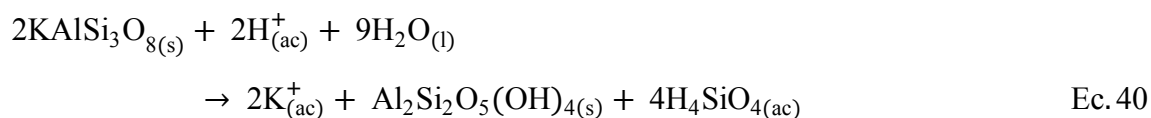
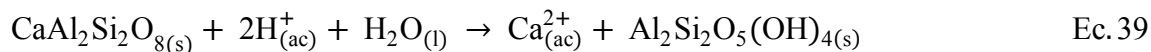


Donde Me= Ca, Na, K, Mg, Mn o Fe

Por ejemplo, en las Ec. 37 y Ec. 38 se observa que la disolución incongruente del sodio contenido en plagioclasas, feldespatos, albita ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ) produce montmorillonita simplificada como  $\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$  o kaolinita ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ), dependiendo de la cantidad de lixiviado:



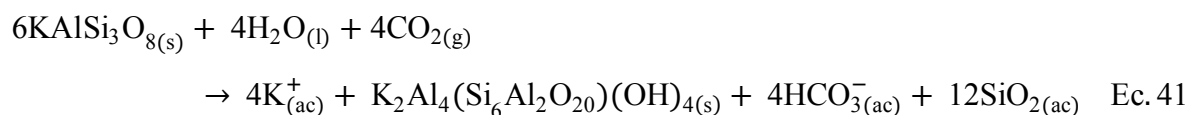
Asimismo, en la Ec 39 y Ec. 40 se muestran otros ejemplos de la disolución incongruente de otros feldespatos ricos en Ca como la anortita ( $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ), y otros como, la microclina ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ) que generan caolinita ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ).



La abundancia de plagioclasas meteorizadas indican que los minerales primarios del grupo de los aluminosilicatos contribuyen a la neutralización (Gunsinger *et al.*, 2006). Así mismo, la plagioclasas con bajos contenidos de calcio se vuelve menos reactivas y el

potencial de neutralización es muy bajo. La neutralización resultante de la disolución de minerales silicatados y aluminosilicatos es directamente dependiente de sus respectivas tasas de disolución (Jambor 2003)

En la mayoría de ambientes naturales, las aguas superficiales contienen dióxido de carbono disuelto. La Ec. 41 representa la disolución incongruente de feldespatos potásicos ( $6\text{KAlSi}_3\text{O}_8(\text{s})$ ) bajo condiciones más precisas. En estas condiciones puede generarse una mica del tipo de la muscovita ( $\text{K}_2\text{Al}(\text{Si}_6\text{Al}_2\text{O}_{20})(\text{OH})_4$ ) (Ollier y Pain, 1997)



En las ecuaciones Ec. 37 a Ec. 41 se observa que las plagioclasas y feldespatos potásicos consumen iones hidrógenos en solución o generan iones bicarbonatos. Además, se observa que los productos de feldespatos y clorita meteorizados son:  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ , ácido silícico ( $\text{H}_4\text{SiO}_4$ ), muscovita ( $\text{K}_2\text{Al}(\text{Si}_6\text{Al}_2\text{O}_{20})(\text{OH})_4$ ) y arcillas minerales como: kaolinita ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ), illita ( $\text{K}_2\text{Al}_4(\text{Si}_6\text{Al}_2\text{O}_{20})(\text{OH})_4$ ) o montmorillonita (simplificada como  $\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ). En cuanto, al ácido silícico o sílice deberían de precipitar como sílice opalina o calcedonia criptocristalina ( $\text{SiO}_2$ ).

En cambio, los minerales de arcillas pueden resistir más y consumir iones hidrógenos, mientras ellos son disueltos. Por ejemplo la disolución de caolinita puede ser representada por la ecuación 42:



### 3.2.3 Precipitación – Disolución.

Las reacciones de oxidación de sulfuros y neutralización de ácido-base, generan altas concentraciones de sólidos disueltos, suficientes para la precipitación de una serie de fases sólidas secundarias. Las reacciones de disolución y precipitación envuelven esas fases sólidas controlando las concentraciones de iones mayores en los lixiviados generados en los



jales. Por otro lado, los metales disueltos son controlados por mecanismos de reposición de estructuras cristalinas y reacciones de adsorción-coprecipitación (Blowes *et al.*, 1990).

Los fenómenos de precipitación y disolución son de suma importancia en las aguas naturales. La disolución de minerales es uno de los principales factores que determinan la composición de las aguas naturales. La composición química del agua natural se puede alterar por precipitación de minerales y por la subsecuente sedimentación de estos sólidos en soluciones saturadas.

La precipitación es lo opuesto a la disolución: la concentración de un soluto excede la solubilidad del compuesto y cualquier exceso de soluto pasa a estado sólido. Sin embargo, si la concentración del soluto disminuye a valores por debajo de su solubilidad, puede ocurrir la disolución del precipitado.

En los procesos de precipitación-disolución son importantes tanto las consideraciones de equilibrio como las velocidades de la reacción. El conocimiento de las relaciones de equilibrio permite calcular las concentraciones en el equilibrio y por lo tanto la cantidad de precipitado que se forma o la cantidad de material que se disuelve. En muchos casos, la velocidad controla el grado de la reacción porque no hay suficiente tiempo para alcanzar el equilibrio.

La temperatura influye tanto en la posición de equilibrio de la reacción de precipitación como en la velocidad de reacción. En general, la solubilidad aumenta al incrementarse la temperatura, con ciertas notables excepciones como el  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{CaSO}_4$  y  $\text{FePO}_4$ , que son de importancia en la química del agua. Por tanto, se debe considerar otros factores adicionales a la temperatura como el pH, el efecto del ión común, que también influyen en la solubilidad y que juegan un importante papel en las reacciones de equilibrio.

El límite al cual el equilibrio es establecido con respecto a minerales como la calcita, dolomita y el yeso pueden ser calculados por software de informática (Phreeqc, Minteq, Visual Minteq, HSC chemistry). Calculado el producto de la actividad iónica ( $K_{\text{IAP}}$ ) y

comparados con constantes de equilibrio teóricas de los minerales ( $K_{\text{mineral}}$ ), se pueden derivar índices de saturación del mineral (Apello y Postman, 1996).

Se debe tener presente que los cálculos de equilibrio y los diagramas logarítmicos de concentración de los sistemas en que intervienen equilibrios heterogéneos sólo proporcionan las condiciones límites del sistema más que la situación que en realidad existe.

### 3.2.3.1 Formación de precipitados en jales mineros.

En ambientes oxidantes por procesos de oxidación de sulfuros metálicos se generan aguas ácidas, estas soluciones acuosas pueden disolver minerales pertenecientes al grupo de los carbonatos y aluminosilicatos y de esta forma neutralizar naturalmente la acidez generada (Al *et al.*, 2000; Moncur *et al.*, 2005; Armienta *et al.*, 2012). Es decir, que las condiciones neutras en jales mineros, pueden existir debido al balance positivo entre minerales que generan alcalinidad (carbonatos, aluminosilicatos) y minerales con capacidad de generar acidez (sulfuros metálicos).

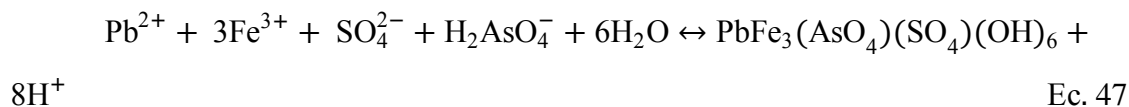
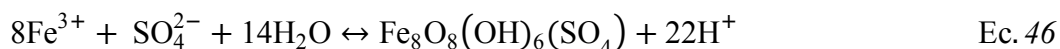
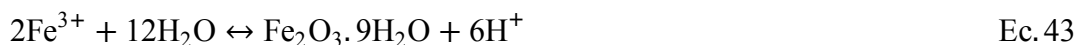
Durante la ocurrencia simultánea de estos procesos, se favorece la rápida precipitación de una serie de compuestos que dependen de la composición química de jales y lixiviados generados sobre los depósitos de residuos. De esta forma en las soluciones acuosas se remueven una serie de metales pesados. La precipitación de minerales secundarios principalmente la goetita ( $\alpha\text{FeOOH}$ ), yeso ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), covelita ( $\text{CuS}$ ) y anglesita ( $\text{PbSO}_4$ ) pueden afectar la composición de los lixiviados de los jales y a la vez contribuir a la atenuación de metales (Jambor, 1994; McGregor, 1994).

La formación de minerales de origen secundario, en algunas situaciones sirven como excelentes trampas de metales y metaloides y por consiguiente son un importante método de control de la movilidad de contaminantes (Courton-Nomade *et al.*, 2003; Borba y Figueiredo 2004; Langmuir *et al.*, 2006; Asta *et al.*, 2009; Gutiérrez-Ruiz *et al.*, 2012; Duarte *et al.*, 2012; Martínez-Villegas *et al.*, 2013).

La precipitación de fases secundarias como yeso, goetita, hematita y jarosita han conducido a la formación de capas cementantes en los jales, las cuales actúan como trampas de los EPTs (Zn, Cd, Cu, Pb y As) que han sido liberados de capas superiores oxidadas (Romero *et al.*, 2007).

Los precipitados por sus características forman capas cementantes que obstaculizan los poros y modifican la permeabilidad de la matriz (jales). Por consiguiente, forman barreras que restringe la difusión del oxígeno a través de los jales y activan una zona de acumulación donde se retienen los metales. La ocurrencia de las barreras contribuye a reducir la oxidación de sulfuros metálicos y sulfatos de los lixiviados bajo la capas de precipitados de hierro (Lin, 1997).

El  $Fe^{3+}$  generado de la oxidación de pirita, puede ser hidrolizado y precipitar como fases cristalinas y amorfas de oxihidroxisulfatos de hierro (Johnson *et al.*, 2000). La precipitación de ferrihidrita ( $Fe_2O_3 \cdot 9H_2O$ ), goetita ( $\alpha FeOOH$ ), jarosita ( $KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$ ) schwertmanita ( $Fe_8O_8(OH)_6(SO_4) \cdot 2H_2O$ ) y beundantita ( $PbFe_3(AsO_4)(SO_4)(OH)_6$ ) puede ser representada a través de las Ec. 43 a Ec. 47.

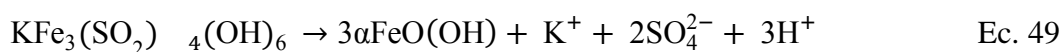


En las ecuaciones (Ec. 43 - Ec. 47) se observan las fases minerales descritas, estas reacciones son sensibles a los cambios de pH. Cuando en las soluciones acuosas existen incrementos en los valores de pH o concentraciones de  $Fe^{3+}$ , pueden precipitar fases

minerales de jarosita y schwertmanita. Para que pueda precipitar jarosita un constante suministro de  $K^+$  debe existir (Newbrough y Gammons, 2002).

La formación de beundantita está relacionada con la oxidación de galena y arsenopirita (Roussell *et al.*, 2000). Por lo tanto, en soluciones con concentraciones disueltas de  $Pb^{2+}$ ,  $H_2AsO_4^-$ ,  $Fe^{3+}$  y  $SO_4^{2-}$  fácilmente precipita beundantita, el cual ha sido reportado en varias zonas mineras del mundo, como un mecanismo de atenuación natural de metales y metaloides donde se generan DAM (Roca *et al.*, 1999; Gieré *et al.*, 2003; Romero *et al.*, 2007)

La schwertmanita y jarosita por procesos de transformación puede formarse goetita, de acuerdo a la ecuación 48 y ecuación 49.

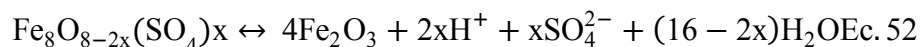
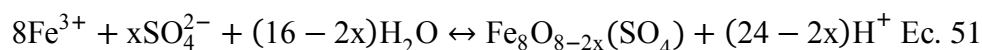


Johnson *et al.*, (2000), estudiaron el sistemas de flujo subterráneo, distribución de productos de oxidación de sulfuros y los mecanismos que contralan la movilidad de constituyentes disueltos, en las presas de jales de Ni-Cu en Sudbury-Ontario. Ellos detectaron que en la zona activa de oxidación de los jales, se han generado altas concentraciones de hierro, potasio y sulfatos, que pudieron precipitar como jarosita y goetita.

La modelación geoquímica indica que los jales en la base de la zona activa de oxidación, está sobresaturada con respecto a ferrihidrita ( $Fe_2O_3 \cdot 9H_2O$ ). En la zona activa de oxidación se formaron capas cementantes y por lo tanto, no hay difusión de oxígeno. Por consiguiente, bajo esas condiciones, ferrihidrita pudo haber reprecipitado como goetita ( $10\alpha FeO(OH)$ ). En la ecuación 50, se puede observar lo antes mencionado.

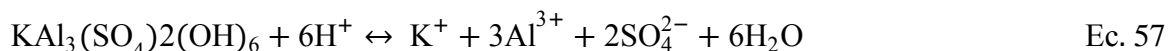
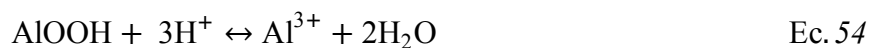


Mediante trabajos de laboratorios (Yu *et al.*, 1999) fue determinada la solubilidad de schwertmanita y fue reportado como fórmula estequiométrica la siguiente:



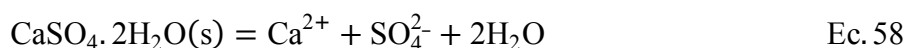
donde x puede ser  $1.74 \leq x \leq 1.86$ . En el mismo estudio fue reportada la reacción (Ec. 52) para la transformación de schwertmanita a ferrihidrita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Así mismo, ellos definen que las fronteras de estabilidad entre la schwertmanita y ferrihidrita están definidas por las constantes de equilibrio y la reacción de transformación.

El  $\text{Al}^{3+}$  que pudiera ser liberado de la disolución de aluminosilicatos en jales, donde la capacidad de neutralización es menor a generación de acidez, pueden formarse gibsita ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ), boehmita ( $\text{AlOOH}$ ), alunita ( $\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ ), basaluminita ( $\text{Al}_4(\text{OH})_{10}\text{SO}_4$ ), y jurbanita ( $\text{AlSO}_4(\text{OH}) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ), durante la migración de  $\text{Al}^{3+}$  a zonas donde es neutralizada la acidez (Gu *et al.*, 2003; Gusinger *et al.*, 2006; Cravotta *et al.*, 2010 )



Precipitación cíclica y disolución de yeso (Ec. 58) puede ser importante mecanismo en áreas áridas, donde se acentúa el proceso de evaporación, por lo tanto, el agua que infiltra en años normales evapora y deposita pequeñas cantidades de yeso. Este yeso puede

acumularse progresivamente, sin embargo, bajo excesivas lluvias puede disolverse y elevar las concentraciones de yeso y calcio en flujos de agua.



Las superficies, canales y zonas vadosas en presas de jales en climas áridos han producido una abundante formación de sales solubles (Agnem, 1998)

#### 3.2.4 Sorción - Desorción

La liberación de elementos que forman parte de minerales depende principalmente de la solubilidad del mineral, mientras están asociados con metales y otros elementos. Cuando un elemento es liberado, la movilidad es controlada principalmente por el pH, las condiciones redox y la carga superficial de los adsorbentes. La magnitud de la carga superficial varía con el valor de pH de la solución (Parks, 1990).

El proceso de sorción es el nombre otorgado generalmente a los fenómenos de adsorción, absorción e intercambio catiónico y la coprecipitación. Los principales factores que determinan la capacidad de sorción de los minerales son el punto de carga zero, el área superficial y el intercambio iónico

La sorción ocurre en la interface agua-mineral y son controladas con la reactividad del grupo funcional que se encuentra en la superficie de la partícula, que puede formar un complejo de superficie cuando se une a un ión o molécula de la solución. Es una unidad molecular estable y puede ser de dos tipos, de esfera interna y esfera externa (Sposito, 1989).

Existen estudios en los que se destaca la relevancia de los procesos de sorción en el control de contaminantes en regiones mineras de México. Romero y Gutiérrez, 2010, en análisis de muestras de jales oxidados, colectadas en minas localizadas en el sur y centro de México, reportaron que la baja movilidad de EPTs en estos jales es debida al proceso de sorción en superficies de oxihidróxidos de hierro. Así mismo, Romero *et al.*, 2007,

atribuyen que las concentraciones tóxicas disueltas de metales y metaloides provenientes de oxidación de sulfuros metálicos son atenuadas por reacciones de sorción y precipitación. Otros autores han reportado sobre el efecto de la sorción en jales. (Blowes y Jambor, 1990; Lin, 1997; McGregor *et al.*, 1998; Bain *et al.* 2000; Roussel *et al.*, 2000; Jonson *et al.*, 2000).

Por otro lado, Lee *et al.*, (2002), evaluaron la sorción de metales trazas de precipitados formados al neutralizar tres tipos de aguas contaminadas con DAM, en el distrito minero de Ducktown-Tennessee. En laboratorio las aguas fueron neutralizadas con NaOH, hasta incrementar el pH y precipitar Fe, Al y Mn contenido mayoritariamente en las aguas naturales. Después se realizó la separación de fases líquida y sólida. Las remociones de metales trazas se obtuvieron de las diferencias entre las concentraciones iniciales en las aguas naturales y las obtenidas al momento de adicionar NaOH.

Los resultados muestran que el Fe, Al y Mn, precipitaron a pH < 4, 5, ~8 respectivamente. Mediante análisis de difracción de rayos X, identificaron schwertmanita, ferrihidrita y precipitados amorfos de aluminio y manganeso. Las remociones de Pb, Cu, Cd, Co, Ni y Zn, fueron variables en los tres tipos de aguas. Finalmente, ellos concluyen que la relativamente abundancia de Fe, Al y Mn, determinaron el rango de pH para la remoción de metales trazas. Así mismo, muestran que la sorción de elementos trazas generalmente coincide con la precipitación de Fe, Al y Mn. Sin embargo, la dependencia de sorción del pH, es causada no solamente por cambios en los coeficientes de sorción de los metales trazas, sino que la formación y composición del sorbente, es controlada por el pH y la composición química de las aguas.

Los resultados de las investigaciones realizadas por estos investigadores permiten evaluar la significancia de la ocurrencia de estas reacciones químicas en la regulación del transporte de los EPTs disueltos. Y finalmente impacto ambiental cuando son liberados a los ecosistemas naturales.

Por lo tanto, el conocimiento de la sorción como proceso geoquímico debe ser incluido en los estudios de la química de las aguas ácidas de minas; para entender su

influencia en los mecanismos de movilidad, liberación y transporte de metales disueltos; que ocurren dentro de las presas de jales.

### **3.3 Tratamiento del drenaje ácido de minas**

#### *3.3.1 Tratamientos activos*

Los sistemas convencionales para el tratamiento de drenaje ácido de minas (DAM), implican la neutralización de la acidez mediante la aplicación de reactivos químicos al agua. En la tabla 4 se pueden observar los reactivos más comúnmente utilizados.

Los reactivos al entrar en contacto con las aguas ácidas, aumentan el pH causando a la vez que los metales solubles formen precipitados y complejos insolubles (Skousen *et al.*, 1998). Así mismo, se acelera la velocidad de oxidación química del  $\text{Fe}^{2+}$ .

Los costos de los diferentes tipos de agentes químicos utilizados para el control de DAM han sido detallados por Skousen, J., 1991; Johnson y Hallberg, 2005. En algunos casos al momento de su aplicación, existen implicaciones en cuanto al uso y eficiencia del reactivo. Por ejemplo, hidróxido de sodio (NaOH) es 1,5 veces más eficaz que el hidróxido de calcio ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ). Sin embargo, el primero es alrededor de nueve veces el costo de la cal.

Por otro lado, la adición de reactivos múltiples de forma escalonada, acompañadas por el control del pH, puede resultar en la eliminación selectiva de algunos componentes del DAM como el arsénico y molibdeno (Aube y Payant, 1997). En otros casos se utilizan reactivos floculantes, que se pueden utilizar para promover la agregación de precipitados, ayudando así a la eliminación de constituyente disueltos contenidos en el DAM.



**Tabla 3. Reactivos químicos comúnmente utilizados para la neutralización del DAM.**

Nombre Comercial	Comentarios
Cal hidratada ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ )	Reactivo efectivo requiere ser mezclado
Óxido de calcio ( $\text{CaO}$ )	Muy reactivo, necesita equipo para su uso
Carbonato de sodio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )	Es utilizado para remociones localizadas, pero muy caro
Hidróxido de sodio ( $\text{NaOH}$ )	Muy soluble, se vende en el mercado de forma sólida y líquida
Amonio ( $\text{NH}_3, \text{NH}_4\text{OH}$ )	Muy reactivo y soluble
Hidróxido de potasio ( $\text{KOH}$ )	Similar al hidróxido de sodio
Hidróxido de magnesio ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ )	Similar a cal hidratada
Óxido de magnesio ( $\text{MgO}$ )	Similar al óxido de calcio
Peróxido de calcio ( $\text{CaO}_2$ )	Usado como neutralizador y oxidante
Polvo de horno ( $\text{CaO}, \text{Ca}(\text{OH})_2$ )	Desecho producto de la industria del carbonato de calcio
Carbonato de calcio ( $\text{CaCO}_3$ )	Valores de neutralización varían con cada producto

En principio, cada reactivo químico tiene sus particularidades que lo hacen más o menos apropiado para condiciones específicas. La mejor selección de la cantidad de alternativas disponibles depende de los factores técnicos y económicos. Los factores técnicos incluyen niveles de acidez, velocidad del flujo, tipos específicos y concentraciones de metales en el agua, el grado del tratamiento químico necesitado y la calidad final deseada del agua. Los factores económicos incluyen precio de los reactivos, labor, maquinaria y equipo, número de años que el tratamiento sería necesitado, remoción y disposición de los lodos y factores de riesgo.

Un material preferido para el control del drenaje ácido es la cal ( $\text{CaO}$ ), su aplicación fue inicialmente usada para pequeños y/o períodos de flujos de alta acidez, ya que la cal es muy reactiva. Jenkins y Skousen, (1993), se encuentran entre algunos de los investigadores que lo han utilizado en tratamientos de aguas ácidas de minas.

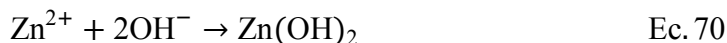
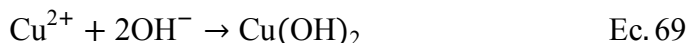
La cal hidratada ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) es el químico más comúnmente utilizado para el tratamiento del DAM. Este producto se vende en forma de polvo y tiene características de

material hidrofóbico. Para su aplicación debe dispersarse en el agua, para la cual se requiere de una extensa mezcla mecánica (Skousen y Ziemkiewicz, 1996). El tiempo que el sistema debería estar en operación, es un factor crítico en la determinación de los costos anuales de un sistema de tratamiento con  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , debido a la gran inversión inicial que debe ser amortizada con el tiempo.

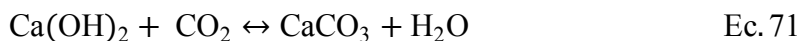
La cal en presencia de agua forma hidróxido de calcio ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) a como se observa en la Ec. 66. Otra reacción más compleja cuando se utiliza  $\text{CaO}$  para neutralizar los productos de la oxidación de la pirita ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{H}^+$  entre otros), es la que se observa en la Ec. 67, en la que se obtiene goetita ( $\text{FeOOH}$ ) y el yeso ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) en forma de precipitados (Wendling *et al.*, 2010).



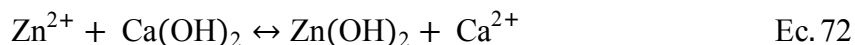
Posteriormente la disolución de cal hidratada, que puede ser generado con la adición de cal o por la aplicación en sí de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , incrementa el pH con el correspondiente incremento de grupos  $\text{OH}^-$  según se observa en la Ec. 68. La adición de estos grupos permite la precipitación de iones metálicos como hidróxidos. En la Ec. 69 – Ec. 70 se muestra ejemplos para los iones divalentes  $\text{Cu}^{2+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$ .



Otro sub producto de la neutralización con cal hidratada, es el carbonato de calcio ( $\text{CaCO}_3$ ). El carbón inorgánico observado en la Ec. 71, puede prevenir del DAM o ser generado del dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) del aire que es disuelto durante la mezcla mecánica o aireación (Aubé y Zinck, 2003).



En la Ec. 72 se observa como las concentraciones de  $\text{Zn}^{2+}$  generadas por el DAM, es neutralizada por la cal hidratada, formando precipitados de hidróxido de zinc ( $\text{Zn(OH)}_2$ ). La neutralización de otros iones metálicos o ácido ( $\text{H}^+$ ) podría ser expresada utilizando similar reacción (Taylor *et al.*, 2005).



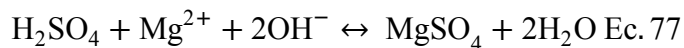
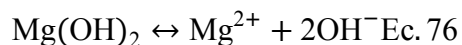
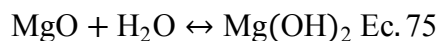
Otro caso de los precipitados que se forman de la aplicación de  $\text{Ca(OH)}_2$ , es la formación de hidróxidos de hierro ( $\text{Fe(OH)}_2$ ), yeso ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) y anhidrita ( $\text{CaSO}_4$ ), en presencia de ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) y sulfato de hierro ( $\text{FeSO}_4$ ) generado en el DAM, puede ser observado en la Ec.73 y Ec. 74.

En este caso, hay que tener presente que cada metal en solución, contribuye a la acidez generada por el DAM y precipitan con ciertos niveles de pH. Por ejemplo, iones metálicos divalentes precipitan en rangos diferentes de alcalinidad. El  $\text{Ni}^{2+}$  precipita a pH arriba de 8, el  $\text{Fe}^{2+}$  a pH entre 8-9 y el  $\text{Zn}^{2+}$  a pH mayores de 9.

La ocurrencia de estas reacciones (Ec. 73 y Ec. 74) es lo que comúnmente pasa en los tratamientos activos cuando se utilizan estos químicos (Kalin *et al.*, 2006; Skousen *et al.*, 1998).



De manera similar al óxido de calcio ( $\text{CaO}$ ), ocurren reacciones cuando se utiliza hidróxido de magnesio ( $\text{Mg(OH)}_2$ ) y óxido de magnesio ( $\text{MgO}$ ), para neutralizar la acidez generada por el DAM (Ec. 75 - Ec. 77). Estos reactivos químicos poseen considerables ventajas como el  $\text{Ca(OH)}_2$ , utilizado para la neutralización. Una de las más importantes ventajas de  $\text{MgO}$  y  $\text{Mg(OH)}_2$ , es la relativa poca cantidad de reactivo que se requiere para la neutralización de la acidez (Wendling *et al.*, 2010).



Los tratamientos activos en general, requieren de la instalación de una planta de tratamiento, compuesta por agitadores, precipitadores, clarificadores y espesadores. En cada uno de los compartimentos de la planta se utilizan reactivos y además se requiere de operarios para la operación y mantenimiento. Por lo tanto, los tratamientos activos requieren de una alta inversión por sus elevados costos de operación, funcionamiento y mantenimiento (Skousen *et al.*, 1991).

En los tratamientos activos se generan grandes volúmenes de lodos, producidos de forma secundaria durante el tratamiento del drenaje ácido, que en algunos casos resultan peligrosos. La peligrosidad de estos lodos depende en gran medida de la composición química del agua tratada proveniente de la mina. Por consiguiente, dependiendo de las condiciones locales y el volumen de lodos, pueden convertirse en una fuente potencial de contaminación (Komnitsas *et al.*, 2004).

El lodo constituido del hierro producido por adición de reactivos alcalinos es muy hidratado y voluminoso, por lo general contienen sólo 2 % – 4 % sólidos (Coulton *et al.*, 2003a). El volumen de lodos generados tiende a incrementar los costos de operación al momento de disponer estos residuos.

Una desventaja adicional de este tipo de tratamiento, es el incremento de la salinidad cuando las aguas tratadas son vertidas a los ríos, esta actividad puede perjudicar a organismos sensibles en biota acuática (Cambell, 1990).

### 3.3.2 *Tratamientos pasivos*

La caracterización precisa del drenaje ácido de minas (DAM) es muy importante para efectuar la correcta selección y dimensionamiento de los dispositivos operacionales que configuran el conjunto del tratamiento pasivo.

Una adecuada caracterización debe incluir la medida precisa del caudal, y de al menos los parámetros químicos siguientes: pH in situ, pH en laboratorio, conductividad eléctrica, alcalinidad total, acidez o alcalinidad neta; además de contenidos de  $\text{Fe}^{2+}$ , Fe total, Al, Mn,  $\text{SO}_4^{2-}$  (Hyman y Watzlaf, 1995). Estos autores también consideran deseable analizar  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{K}^+$ , Br y Zn, lo que permite en la mayoría de los casos efectuar un correcto balance iónico.

Los tratamientos activos de aguas ácidas se caracterizan por ser de costos elevados y requieren de una alta inversión, por consiguiente, no pueden ser mantenidos al largo plazo después del cierre de las actividades mineras, principalmente, porque los procesos físicos y geoquímicos que gobiernan la liberación de contaminantes puede perdurar varias décadas (Younger, 1997). Sin embargo, existen incentivos financieros para desarrollar alternativas de bajo costo y sistemas de bajo mantenimiento, tales como tratamientos pasivos.

Los tratamientos pasivos se basan en los mismos procesos físicos, químicos y biológicos que tienen lugar en los humedales naturales (wetlands), en donde se modifican favorablemente ciertas características de las aguas ácidas, consiguiendo la eliminación de metales y la neutralización del pH (Hedin *et al.*, 1994).

En el pasado se desarrollaron y diseñaron diversos tipos de tratamiento pasivo y fue comprobado que dan buenos resultados, en cuanto a la neutralización de la acidez y eliminación de metales pesados (Hedin *et al.*, 1994). Adicionalmente, presentan la ventaja que requieren poco mantenimiento y su bajo costo puede ser asumido durante largos períodos de tiempo (20 a 40 años) una vez clausurada la instalación minera (Watzlaf, 1997b).

Los sistemas de tratamientos pasivos tienen la gran ventaja de que naturalmente ocurren procesos biológicos y geoquímicos, que mejoran la calidad del DAM, con los mínimos requisitos de operación y mantenimiento. El pH ácido característico del DAM, cuando se mezcla con agua alcalina e interactúa con rocas calizas, asciende hasta valores casi neutros.

La remoción de contaminantes metálicos ocurre como resultado de la precipitación de hidróxidos, oxihidróxidos y sulfuros y depende de las condiciones locales, tales como contenido de oxígeno y química del agua, las que finalmente determinan si estas reacciones se producirán bajo condiciones oxidantes o en ambientes reductores (Hedin *et al.*, 1994).

Entre los métodos pasivos que más se han utilizado destacan los humedales aerobios, los humedales anaerobios o balsas orgánicas, los drenes anóxicos de caliza (ALD, Anoxic Limestone Drains), los sistemas sucesivos de producción de alcalinidad (SAPS, Successive Alkalinity Producing Systems) y las barreras reactivas permeables utilizadas en aguas subterráneas. En la literatura especializada se ha reportado ampliamente la utilización de tratamientos pasivos para mejorar la calidad de las aguas ácidas provenientes de minas abandonadas (Skousen, J., 1991; Noller *et al.*, 1994; USEPA, 1996; Tyrrell *et al.*, 1997; Younger, 1997, Younger, 1998, Ettner, 1999; Iribar *et al.*, 1999; Ordoñez *et al.*, 1999; Mataix, 1999)

En el tratamiento pasivo del DAM, hay que tener presente que se generan algunos efectos secundarios (saturación de sulfatos, co-precipitación, sorción) que pueden ser benéficos (disminuciones en concentraciones de sulfatos y metales), mientras otros son perjudiciales (blindaje de la roca caliza por minerales secundarios (Bernier, *et al.*, 2001)

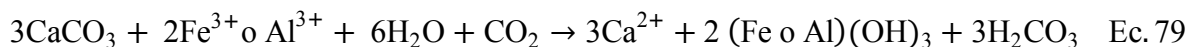
En la práctica estos métodos se emplean solos o combinados, dependiendo del tipo de drenaje ácido y de los requerimientos de tratamiento. Los tratamientos pasivos a través del uso de DAC y humedales ofrecen protección ambiental y un buen costo-eficiencia como método de tratamiento del DAM, sobre todo cuando se utiliza bajo condiciones adecuadas e instalaciones apropiadas (Skousen, J., 1991).

### 3.3.2.1 Limitantes de la roca caliza en tratamientos pasivos.

La roca caliza comúnmente utilizada en los tratamientos pasivos, como opción para generar alcalinidad, es el mejor material disponible en términos de costo-eficiencia. Sin embargo, no ha sido tan satisfactorio su desempeño cuando se utiliza para la neutralización del DAM. Los principales factores que influyen son: la baja tasa de disolución, el revestimiento de los agregados de calcita con hidroximetálicos, que finalmente impermeabilizan y terminan produciendo un blindaje, que disminuye hasta un 20% la eficiencia de la roca (Pearson y McDonnell, 1975 a,b; Skousen *et al.*, 1995; Hammarstrom *et al.*, 2003).

Las aguas provenientes del DAM se caracterizan por la presencia de  $\text{Fe}^{2+}$  y oxígeno disuelto ( $> 1\text{mg/L}$ ). El oxígeno contenido en las aguas promueve la oxidación del ión ferroso a ión ferrico, lo que genera la formación de precipitados de hidróxidos de hierro ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , sobre la caliza cuando estas aguas están en contacto con la roca. El  $\text{Al}^{3+}$  contenido en el DAM, cuando es tratado con caliza, por efecto del ascenso del pH, precipita como  $\text{Al}(\text{OH})_3$  y también reviste los agregados de calcita (Johnson *et al.*, 2000).

Las reacciones de disolución de carbonatos (Hedin y Watzlaf, 1994) pueden limitar la acidez de una solución por neutralización de protones ( $\text{H}^+$ ) y precipitación de hidróxidos de Fe y Al (Ec. 78 – Ec. 79).

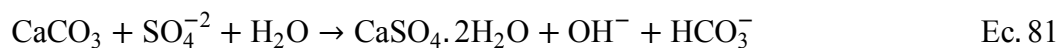
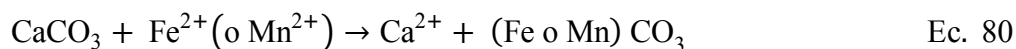


En algunos casos para disminuir los precipitados que se forman en la calcita, se recomienda hacer fluir el DAM, a través de una laguna anóxica antes de hacer contacto con la caliza, para reducir las concentraciones de oxígeno disuelto a los niveles exigidos para evitar la oxidación del hierro.

Los procesos de oxidación y precipitación afectan la eficiencia de los tratamientos cuando se usa roca caliza. Brodie *et al.*, 1993, utilizó drenes anóxicos de caliza (DAC) para el tratamiento pasivo del DAM. Después de dos años de uso, detectó a la salida de los DAC, que las concentraciones de Fe y Mn en el efluente, aumentaron drásticamente en comparación a las detectadas en el primer año de tratamiento.

Ellos comprobaron mediante excavaciones, en los sitios de construcción de los drenes, que el ascenso en las concentraciones, se debía a la oxidación y precipitación de estos elementos dentro del lecho anóxico, lo cual concuerda con el hecho de haber trabajado el sistema en condiciones de no saturación de agua.

Otro posible inconveniente son la formación de geles de carbonato ferroso y de manganeso (Ec. 80), que pueden provocar la disolución incongruente de las gravas de calizas (Evangelou, 1998). En otro particular, los hidróxidos de aluminio (gelatinoso) en contacto con las vías del flujo del drenaje ácido disminuyen la permeabilidad de la barrera con caliza. Asimismo, la formación de yeso (Ec. 81) sobre la roca durante la disolución de la caliza puede afectar la eficiencia de la neutralización de la roca.



Los precipitados de hierro ferroso y aluminio forman hidróxidos mientras que el hierro férrico y manganeso pueden formar carbonatos secundarios. La concentración de calcio en la solución incrementa a medida que aumenta la disolución de la caliza. La cual será favorecida siempre y cuando existan las condiciones termodinámicas para que ocurra lo reflejado en las Ec. 78 y Ec. 80.

Existen varios investigadores que se han dedicado a estudiar el efecto de la disolución de metales provenientes de DAM a través de la neutralización con roca caliza, así como, a evaluar el efecto del blindaje en la caliza después que se ha utilizado para remediar el DAM (Wentzler y Aplan 1972; Pearson y Mc Donnell, 1975 a,b; Phipps *et al.*,



1995; Ziemkiewicz *et al.*, 1997; Cravotta y Trahan 1999; Robbins *et al.*, 1999, Nordstrom y Alpers, 1999; Watzlaf *et al.*, 2000, Hammarstrom *et al.*, 2003).

La disolución de la caliza en agua natural es afectada por el pH y la presión parcial de dióxido de carbono ( $p\text{CO}_2$ ). Entre ambos existe una interrelación, el aumento de la  $p\text{CO}_2$  provoca el descenso del pH. La disolución de la calcita es mayor a pH ácidos y altas  $p\text{CO}_2$  (Evangelou, 1998). A medida que se disuelven la calcita, la  $p\text{CO}_2$  debería aumentar y por ende la generación de alcalinidad (Bernier, *et al.*, 2001)

La importancia de estos parámetros en la disolución de la caliza es comprobada por Hedin y Watzlaf (1994). Ellos determinan mediante cálculos la existencia de altas presiones parciales de  $\text{CO}_2$  en el interior de 21 drenes anóxicos de caliza (DAC). Los valores se sitúan entre 0,022 y 0,268 atmósferas, superior al valor medio de la  $p\text{CO}_2$  en la atmósfera (0,0035 atm). A raíz de estos resultados ellos concluyen que el  $\text{CO}_2$  proviene de la disolución de la caliza, y el incremento de la  $p\text{CO}_2$  se debe al parcial encapsulamiento del sistema.

El pH ácido que presenta el drenaje de mina junto a las elevadas presiones parciales de  $\text{CO}_2$  encontradas, favorece la disolución de la caliza, aportando una alcalinidad al sistema por encima de lo previsible si funcionara en condiciones totalmente abiertas. Por consiguiente, las condiciones anóxicas del sistema evitan la precipitación de óxidos e hidróxidos, y de este modo el revestimiento de la roca caliza, manteniéndose su eficacia como fuente generadora de alcalinidad.

La cantidad de alcalinidad generada es limitada por la tasa de disolución de la roca caliza en el agua. A medida que el pH disminuye y según el incremento en la evolución del  $\text{CO}_2$ , la caliza es más soluble y por ende mayores cantidades de alcalinidad pueden ser aportadas.

Todas estas desventajas en cierta medida limitan el uso de la roca caliza en tratamientos pasivos, hasta el punto de condicionar su utilización, es decir, que finalmente no es aplicable en su totalidad para el tratamiento del DAM. La limitada solubilidad de la

roca caliza condiciona el uso, cuando se decide utilizarla dentro de los componentes de un tratamiento pasivo. Por lo tanto, es preferible que las aguas ácidas que se pretendan tratar deban de tener una acidez neta inferior a 350 mg/l.

Algunos estudios reportan que cuando se utiliza la roca caliza en drenes anóxicos de caliza, el DAM deben de cumplir con ciertos criterios para que se consideren aptas para la construcción de los drenes. El agua ácida debe tener  $Fe^{3+} < 2$  mg/L, acidez neta inferior a 300  $CaCO_3$  mg/L y el oxígeno disuelto inferiores a 1 mg/L (Hedin y Nairn, 1992; Kleinmann y Hedin, 1993; Hedin *et al.*, 1994). Por ejemplo, la caliza no es recomendada para sitios con niveles de acidez más que 50 mg/L como  $CaCO_3$  o concentraciones de Fe arriba de 5 mg/L (Skousen *et al.*, 1995).

Otros autores se han dedicado a investigar como ampliar la vida útil de la piedra caliza a través de la inyección de flujos de  $CO_2$  con ciertos dispositivos, que finalmente han resultado muy satisfactorios (Rose y Cravotta, 1998; Hammarstrom *et al.*, 2003). Sin embargo, la utilización de estos equipos resulta ser muy costosa, requiere de mantenimiento activo y de limitada vida útil.

Para mejorar la eficiencia de la roca caliza en el control del DAM, algunos investigadores se han dado a la tarea de evaluar la roca caliza combinada con otros materiales como el hierro metálico y el compost (Gilbert *et al.*, 2003; Gilbert *et al.*, 2010).

## **4 METODOLOGÍA**

### **4.1 Muestreo**

Las presas de jales El Fraile norte (Fn) y Fraile sur (Fs), presentan un vaso de sedimentación, que se encuentran cubierto de tierra y vegetación. Sin embargo, el talud de las presas se encuentra sin ningún tipo de medida de prevención y control ambiental, que evite la dispersión física de los metales y metaloides contenidos en los jales. Es decir, que actualmente el talud está en contacto con la intemperie y por lo tanto, se encuentran

expuestos a los procesos de oxidación. En el depósito de residuos se encuentran principalmente dos tipos de muestras. Los jales alterados y los jales ligeramente alterados (Fotografía 1d)

El grado de pendiente del talud (~ 50 %) y la ausencia de ningún tipo de cobertura, propicia las condiciones para el arrastre de partículas (erosión hídrica), de la parte alta del talud hacia la parte inferior (Fotografía 1c). Este proceso debería de haber disminuido en la medida que avanzaba el proceso de oxidación de los jales.



**Fotografía 1. Naturaleza físico-química que predominan en la presa de jales El Fraile.**

Por lo tanto, el arrastre de partículas oxidadas, puede ser un importante mecanismo físico, que incide en la presencia de jales sin signos de alteración. Por consiguiente, el residuo que se encuentra en la superficie de la presa de jales, es material que no se encuentra oxidado y por ende los valores de pH son casi neutros

En el trabajo de campo, se observó que existen zonas activas de oxidación con pocos centímetros de espesor. Al momento de coleccionar las muestras de jales se verificó que fácilmente se puede disgregar la zona activa (Fotografía 1a). Además en las presas de jales, se identificó que existen áreas donde las capas cementantes y zonas activas de oxidación, son afectadas por efectos de la escorrentía superficial (Fotografía 1c), lo que en cierta medida puede provocar el arrastre de partículas oxidadas en suspensión hacia el río Cacalotenango.

Se han descrito una serie de características que presentan los jales El Fraile, y que en cierta medida pueden determinar la variabilidad y/o heterogeneidad de los jales y son factores a considerar en el diseño de muestreo.

El objetivo principal del muestreo de jales fue identificar y delimitar áreas en la parte inferior del talud (Figura 3a), donde se localizaran los jales con mayor acidez, con base a la medición del pH, ya que se pretendía obtener lixiviados sintéticos más agresivos que simularan las características de los lixiviados coleccionados en campo.

Los lixiviados sintéticos ácidos obtenidos de los jales, se utilizaron para evaluar la eficiencia de dos tipos de rocas y un residuo minero en el control de EPT disueltos, mediante pruebas de columnas.

El muestreo de jales se realizó de forma aleatoria y superficial, ya que es donde se localiza la zona activa de oxidación (Romero *et al.*, 2007). La colecta se realizó con herramientas manuales y las muestras fueron depositadas en bolsas plásticas herméticas.

Se coleccionaron muestras de jales simples (JS), cada muestra fue extraída de un área de  $\sim 625 \text{ m}^2$  y fue conformada por 5 submuestras que fueron mezcladas y homogenizadas

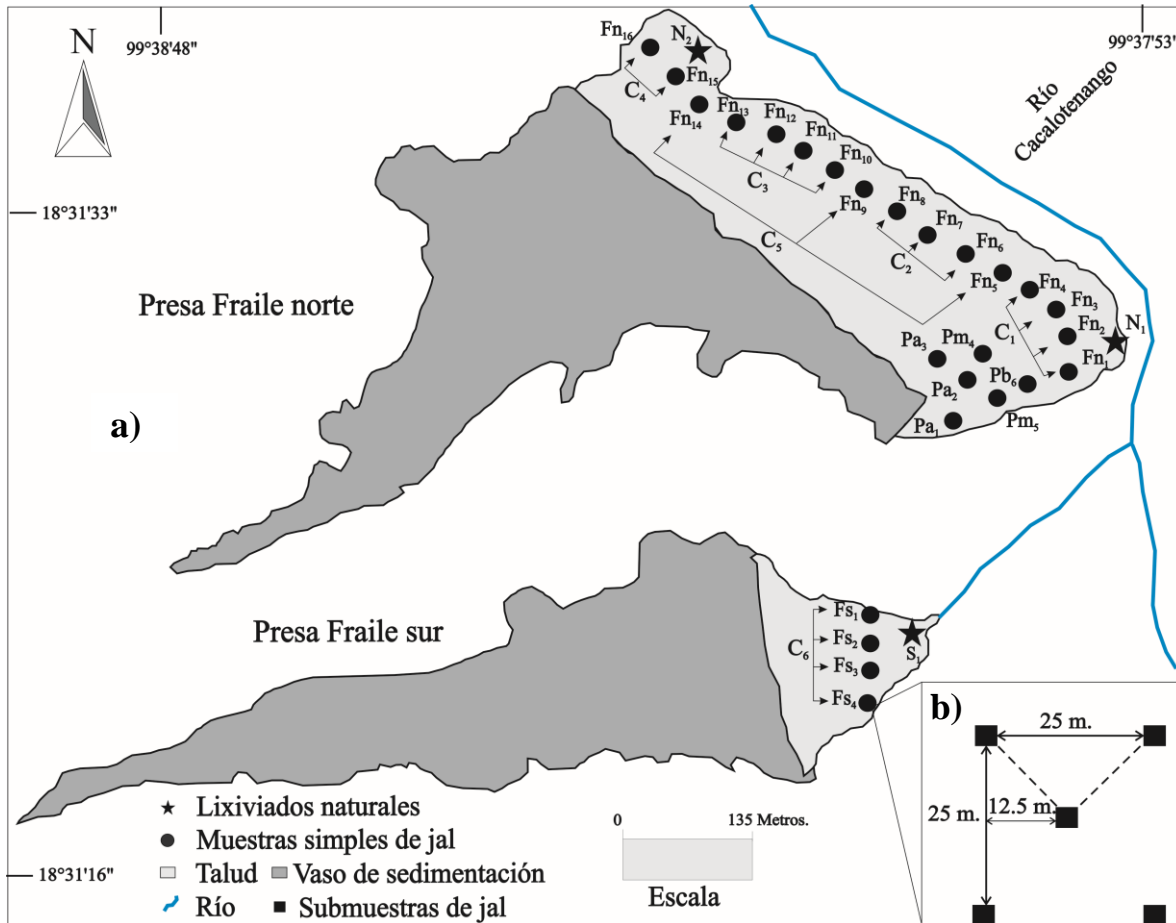
sobre un plástico resistente. El peso de cada submuestra fue de ~1kg y el volumen final de ~5kg (Figura 3b).

Finalmente se obtuvieron 20 muestras simples ( $F_{n1} - F_{n16}$ ,  $F_{s1} - F_{s4}$ ). La cantidad de muestras recolectada en cada presa, depende del largo de la parte inferior del talud. Adicionalmente, fueron colectadas 6 muestras simples de jales ( $Pa_1$ ,  $Pa_2$ ,  $Pa_3$ ,  $Pm_4$ ,  $Pm_5$ ,  $Pb_6$ ), en una zona situada entre la parte alta, media y baja de un sector del talud de la presa Fraile norte (Figura 3a).

De las 20 muestras simples de jales colectadas en la parte baja del talud de las presas El Fraile, se conformaron 6 muestras compuestas ( $C_1$ ,  $C_2$ ,  $C_3$ ,  $C_4$ ,  $C_5$ ,  $C_6$ ), con base a los valores de pH, conductividad eléctrica (CE), potencial oxido – reducción (POR), grado de alteración, concentración total de EPT y proximidad entre las muestras simples (Figura 3a).

En época lluviosa, sobre la superficie de las presas de jales fluye escorrentía superficial. En la parte baja del talud se forman pequeños depósitos, donde se almacena aguas de drenaje de la presa, que se han denominado como “lixiviados naturales”.

En campo se verificó el pH de los lixiviados naturales (LN), a través de mediciones con potenciómetro. El criterio de muestreo de los LN, consistió en que los valores de pH fueran ácidos (Anexo 39).



**Figura 3. Localización de puntos de muestreo de jales y lixiviados naturales El Fraile.**

En la base del talud fueron colectadas 3 muestras de lixiviados Fraile norte =  $N_1$ ,  $N_2$ , Fraile sur =  $S_1$  (Fig. 1a), para evaluar la eficiencia de las rocas y residuo minero en el control de EPT disueltos, a través de pruebas en lotes. Un volumen de 20 litros fue colectado de cada muestra de LN.

Así mismo, se recolectaron aguas ácidas generadas de una galería subterránea (Socavón 1412), perteneciente a las instalaciones de la mina Guerrero y ubicada al noreste de la comunidad de Xochula-Taxco. De la galería fue colectado un volumen de 100 litros, para también evaluar la eficiencia de las rocas y residuo minero.

Las muestras de LN fueron almacenadas en recipientes plásticos y las muestras destinadas para análisis de metales y metaloides fueron preservadas con ácido nítrico

concentrado. Las muestras para análisis de iones mayoritarios, fueron colectadas en recipientes de 1 litro y no fueron preservadas.

Por otro lado, se realizó un reconocimiento geológico en los alrededores de la zona donde se ubican las presas de jales El Fraile, previa revisión de la carta geológica - minera Taxco E14 - A68 (SGM, 2004), con la finalidad de identificar rocas pertenecientes a la Formación Mezcala y Formación Morelos, representadas principalmente por rocas lutitas calcáreas (L) y calizas (C) respectivamente.

En los alrededores de las presas de jales El Fraile (L) y en las inmediaciones de las minas La Concha y San Antonio (C), se localizan afloramientos de rocas lutitas y caliza y se colectaron muestras, sin señales de oxidación y reactivas al ácido clorhídrico (Anexo 40).

Por otro lado, en las cercanías de la mina La Concha, se han depositado grandes volúmenes de terreros sobre la superficie del suelo, lo cual representa un impacto ambiental negativo en términos de afectación al paisaje. Se ha reportado que las rocas sedimentarias subyacen a los depósitos minerales en la zona (Morán - Zenteno *et al.*, 1998), y por lo tanto, se confirmó que estos residuos son las rocas encajonantes y no son peligrosos en cuanto a la generación de drenaje ácido, previa caracterización física-química. Por consiguiente, se procedió a colectar muestras de terreros denominado como La Concha (T), con la finalidad de evaluar su posible reciclaje y potencial geoquímico, en el control del drenaje ácido generado en las presas El Fraile.

Finalmente, las rocas y terrero La Concha, fueron utilizadas para evaluar la eficiencia en el control de EPT disueltos, en lixiviados sintéticos y naturales de diferente composición química.

## 4.2 Análisis de laboratorio

### 4.2.1 Parámetros generales: pH, CE, Potencial redox

Las muestras de jales fueron secadas a temperatura ambiente, disgregadas y homogenizadas con la técnica de cuarteo. Posteriormente de acuerdo al protocolo del método 9045C (US-EPA, 1995), se prepararon suspensiones con agua desionizada en relación 1:1 (sólido-agua), para medir el pH. En las mismas soluciones fueron medidos la conductividad eléctrica (CE) y potencial de óxido-reducción (POR). Las mediciones fueron realizadas con equipos de la marca Hanna Instruments (HI-98185, HI-99301), previamente calibrados con soluciones estándares.

### 4.2.2 Caracterización química y mineralógica de las muestras de jales

Para evaluar la peligrosidad de los jales, se determinó la concentración total y geodisponible de elementos potencialmente tóxicos (EPT) y la capacidad de generación de drenaje ácido.

Las muestras homogenizadas destinadas para los análisis químicos y mineralógicos, fueron pulverizadas en un molino modelo 8000 Mixer-Mill. La pulverización de la muestras se realizó agitando dos viales con bolas en su interior por un tiempo de dos minutos, hasta obtener una muestra pulverizada con un peso aproximado de 20 gramos.

Posteriormente, las muestras fueron destinadas para cuantificar las concentraciones de elementos mayoritarios (EM) y elementos potencialmente tóxicos (EPT), mediante la técnica de Fluorescencia de Rayos X (FRX).

Los EM ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) se determinaron con un espectrómetro secuencial de FRX Siemens SRS 3000, con la muestra en base calcinada. Las concentraciones totales de EPT como el arsénico (As), bario (Ba), cadmio (Cd), cobre (Cu), cromo (Cr), manganeso (Mn), plata (Ag), plomo (Pb), níquel (Ni) y zinc (Zn) se determinaron de acuerdo al método estandarizado 6200 (US-EPA, 1980) utilizando un equipo de FRX Niton XL3t (Thermo Scientific). El método 6200 es exclusivo



para suelos y sedimentos. Sin embargo, para el análisis de jales y rocas fueron considerados los tipos de estándares utilizados. La técnica de FRX ya ha sido validada con otras técnicas convencionales (Higueras *et al.*, 2012)

Para verificar el control de calidad, fue medida la precisión y exactitud con estándares certificados (blanco, RTS-3, RTS-4, Till-4, Montana-2710, Montana-2711). Los límites de detección (mg/kg) del equipo Niton XL3t son: As (7.0), Ag (10), Ba (84), Co (60), Cr (150), Cd (12), Cu (50), Mn (70), Ni (114), Pb (3.7), Zn (50).

En ciertas muestras simples (Fn<sub>5</sub>, Fn<sub>11</sub>) y compuestas de jales (C<sub>2</sub>, C<sub>5</sub>), se realizó identificación mineralógica, mediante la técnica de difracción de rayos X (DRX), con un difractómetro automático Shimadzu XRD - 6000. El rango de lectura utilizado fue 4° a 70° (2 $\theta$ ), en dos modos de escaneo (continuo y por pasos). Particularmente, para la identificación de filosilicatos, se realizó separación de la fracción < 2  $\mu$ m y después se prepararon muestras orientadas para los respectivos análisis (sin tratamiento, glicolada, calentada a 450°C - 550°C).

#### *4.2.3 Caracterización química de los lixiviados sintéticos y naturales en la zona de estudio*

En México, para la preparación de lixiviados sintéticos, ha sido propuesto utilizar la prueba de extracción de constituyentes inorgánicos, de acuerdo al método de equilibrio con dióxido de carbono, descrita en el anexo normativo 5 de la Norma Oficial Mexicana-141 (NOM - 141, SEMARNAT, 2003). Sin embargo, con base a la composición química de lixiviados naturales y la comparación con la química de los lixiviados sintéticos obtenidos con el método de equilibrio con dióxido de carbono, se realizaron variantes a la prueba, que serán abordadas más adelante.

Los lixiviados sintéticos generados mediante el protocolo de la NOM-141 y los lixiviados naturales, fueron caracterizados mediante el pH, CE, POR. Así mismo, fueron determinadas las concentraciones disueltas de iones mayoritarios (IM), metales y metaloides, mediante la técnica de Espectrometría de Emisión Óptica con Plasma

Inductivamente Acoplado (ICP-EOS) con un equipo de la marca Perkin Elmer, Optima 4300 DV. Las muestras líquidas antes de realizar los análisis químicos, se filtraron con filtros de 0.45 micras.

Los límites de detección (mg/L) para los EPT analizados se muestran a continuación: As (0.001), Ag (0.213), Al (0.250), Ba (0.384), Cd (0.111), Cr (0.116), Cu (0.106), Fe (0.142), Mn (0.260), Ni (0.135), Pb (0.125), Se (0.400), Si (5.0), Zn (0.118). Para evaluar exactitud de los análisis, se determinaron las concentraciones con estándares UDA-Standars Kit Perkin Elmer.

Así mismo, en estos lixiviados se determinaron las concentraciones de IM ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ), utilizando la técnica de cromatografía iónica (Cromatógrafo Modelo 883 Basic ICplus). Además, se cuantificaron las concentraciones de  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{Al}^{3+}$ . Las concentraciones de  $\text{HCO}_3^-$  fueron determinados por titulación con HCl y los cationes metálicos ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ) en lixiviados naturales ( $\text{N}_1$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{S}_1$ ) por el método colorimétrico, con un espectrofotómetro de longitud de onda visible (Thermo Scientific Genesys 20). Los análisis de los IM fueron reportados con un balance de carga  $\leq 7\%$ .

Para la construcción de diagramas de Eh vs pH del As, Cu, Cd, Fe y Zn, se utilizó el software HSC Chemistry 6.1 (Outotec, 2007), con la finalidad de modelar las diferentes fases que se pueden generar, a partir de cambios en el pH y condiciones oxido-reducción, de tal forma, que el análisis ayude a entender la geoquímica del experimento en lotes.

#### 4.2.4 Variaciones al protocolo de extracción de constituyentes inorgánicos

La composición química de los lixiviados naturales y sintéticos fue comparada. Las concentraciones de iones mayores, metales y metaloides disueltos en los primeros, son superiores en varios órdenes de magnitud con respecto a las detectadas en los lixiviados sintéticos. Por lo tanto, para garantizar mayor agresividad en las soluciones sintéticas, se aplicaron algunas variantes al protocolo establecido en el método de extracción de metales y metaloides.

#### 4.2.4.1 Relación de mezclas y tiempos de agitación

La prueba de extracción de metales y metaloides establece una relación de mezcla de 1:20 y un tiempo de agitación de  $18 \pm 0.25$  horas a temperatura ambiente (SEMARNAT, 2003). Sin embargo, se ampliaron los tiempos de agitación de 24 horas hasta 192 horas, en función de alcanzar el equilibrio del pH y por ende valorar la influencia del tiempo sobre la composición química de los lixiviados sintéticos. Las soluciones acuosas fueron generadas a partir de muestras de jales compuestas ( $C_1 - C_6$ ).

Posteriormente se seleccionaron muestras simples ( $F_{n1}$ ,  $F_{n5}$ ) y compuesta ( $C_2$ ), con base al pH y de acuerdo a la concentración total de metaloides y metales (Anexo 1 – Anexo 2). De las muestras seleccionadas se obtuvieron lixiviados sintéticos con relaciones de mezclas de 1:3, 1:10 y 1:20 y tiempos de agitación de 24, 48 y 72 horas.

El criterio de selección del pH en jales y relaciones de mezclas bajas, se basa en que las muestras de jales con mayor acidez en presencia de agua, liberan mayor concentración disuelta de metales y metaloides. Del mismo modo, cuando se disminuye el volumen de mezcla de agua.

#### 4.2.5 *Tratamientos de lixiviado naturales y sintéticos*

##### 4.2.5.1 Caracterización química y mineralógica de los materiales geológicos utilizados en el tratamiento

Las rocas y terreros, fueron trituradas con una quebradora de quijadas marca Rhino, después se homogenizó mediante cuarteo, y finalmente la muestra fue pulverizada con un equipo Herzog o Shatterbox.

En las muestras se cuantificaron las concentraciones totales de EPT y elementos mayoritarios (EM), con las técnicas de FRX utilizadas en los jales. Así mismo, se determinó el potencial de neutralización “PN”, por titulación de bicarbonatos, (NOM-141, SEMARNAT, 2003).

Finalmente, en las muestras de rocas y terreros, se realizó una identificación mineralógica, utilizando la técnica de difracción de rayos X (DRX)

#### 4.2.5.2 Pruebas en lotes de acuerdo al protocolo de la NOM-141 y variaciones al mismo

Para evaluar la eficiencia de las rocas, en cuanto a la remoción de elementos potencialmente tóxicos (EPT) de los lixiviados ácidos ( $N_1$ ,  $N_2$ ,  $S_1$ ), se hicieron pruebas de lotes a corto plazo, utilizando el protocolo del anexo normativo 5 establecido en la NOM-141.

Estas pruebas consisten en depositar y mezclar en recipientes plásticos de 250 ml un volumen conocido de muestra sólida y líquida (1:20), posteriormente durante  $24 \pm 0.25$  (en el protocolo se establece  $18 \pm 0.25$ ) horas son agitadas en un agitador orbital a  $2400 \text{ rpm} \pm 2 \text{ rpm}$ . La muestra sólida corresponde a cada tipo de roca y terrero (pulverizado), mezclada con lixiviado natural ácido. Por centrifugación y filtrado se separaron la fase líquida de la sólida.

Los lixiviados ácidos inicialmente y después de finalizadas la pruebas en lotes, fueron caracterizados con base al pH, conductividad eléctrica (CE), potencial óxido-reducción (POR), elementos mayores (EM), metales y metaloides, con la finalidad de valorar en las rocas, la capacidad de neutralización y la remoción de metales y metaloides de los lixiviados ácidos.

La eficiencia de las rocas, se calcula, a partir de las diferencias, en la disminución de las concentraciones de EPT en los lixiviados tratados, con respecto a las detectadas en los lixiviados sin tratamiento. Así mismo, el pH alcanzado en los lixiviados tratados, fue utilizado como criterio para evaluar la eficiencia de las rocas.

De la mezcla entre sustratos (lutita: L, terrero La Concha: T, caliza: C) y lixiviados naturales ( $N_1$ ,  $N_2$ ,  $S_1$ ), resultaron 9 tratamientos ( $LN_1$ ,  $LN_2$ ,  $LS_1$ ,  $CN_1$ ,  $CN_2$ ,  $CS_1$ ,  $TN_1$ ,  $TN_2$ ,  $TS_1$ ). En los lixiviados naturales y tratados con los diferentes tipos de sustratos, fueron

medidos los valores de pH, CE y POR. Además se determinaron las concentraciones disueltas de iones mayores, metales y metaloides.

Durante la agitación de las mezclas de jales con agua desionizada, se realizaron mediciones de los parámetros básicos (pH, CE, POR), con un intervalo de 2 horas. En el proceso de las mediciones se observó, que los valores de pH ascendían a medida que aumentaba el tiempo de agitación.

No obstante, a partir de las 18 horas comenzó a disminuir. Por lo tanto, para comprobar si el descenso de los valores de pH se mantenía a medida que aumentaba el tiempo de agitación, se procedió a utilizar un tiempo de agitación de 4 días.

Con la salvedad que después de 24 horas, se separaba la fase líquida de la sólida y se depositaba lixiviado fresco para el siguiente período de agitación, sin cambiar el material sólido. Este diseño experimental nos permitió confirmar el descenso de los valores de pH en lixiviados tratados a partir del primer día de agitación.

Posteriormente se realizó un experimento con el lixiviado N<sub>1</sub>, utilizando una relación de mezcla de 1:20 y un tiempo de agitación de 4 días, pero modificando la granulometría del sustrato, para confirmar si la granulometría tenía un efecto en mantener la estabilidad del pH a partir del primer día de agitación. El material triturado de los sustratos, se hizo pasar por 2 tamices de malla N<sup>o</sup>6 y N<sup>o</sup>10. De esta forma se obtuvieron partículas de tamaño entre 3.05 mm – 2 mm y < 2 mm. Las mediciones de pH realizadas confirmaron el efecto positivo de la granulometría.

Otro experimento consistió en clasificar 3 tipos de granulometrías de cada sustrato evaluado. Es decir, que las muestras sólidas previamente trituradas, se hicieron pasar por tamices de malla N<sup>o</sup>6, N<sup>o</sup>10, N<sup>o</sup>35 para obtener los siguientes tamaños: 3.05 mm – 2 mm, 2 mm – 0.500 mm, < 0.500 mm. Los diferentes tipos de granulometría de cada sustrato, fueron pesados y mezclados en iguales proporciones hasta conformar una sola muestra. Seguidamente se depositaron en recipientes y nuevamente se mezclaron con el lixiviado N<sub>2</sub>, en relaciones de 1:5, 1:10, 1:15, 1:20 y tiempo de agitación de 48 horas. Las mediciones de

pH nos permitieron confirmar, que cuando en los sustratos se agregan partículas  $< 0.500$  mm se alcanzan mayores valores de pH. De igual forma, cuando se utiliza una relación de mezcla 1:5.

Finalmente, se evaluaron los mismos 3 tipos de granulometrías, pero utilizando una relación de 1:2.5, 1:5, 1: 10, con un tiempo de agitación de 8 días y utilizando el lixiviado  $N_1$  y  $S_1$ .

#### 4.2.5.3 Pruebas en columnas

Después de haber evaluado la eficiencia de los sustratos mediante pruebas en lotes, se procedió a valorar en pruebas de columnas, ya que estas simulan de forma más realista las condiciones en campo. En principio, la finalidad de valorar el potencial de las rocas a nivel de laboratorio, es para generar información científico-técnica, que sirva en el futuro inmediato para el diseño experimental de barreras geoquímicas en campo y finalmente determinar la factibilidad técnica-económica de su utilización.

Las pruebas en columnas consisten en hacer fluir lixiviado sobre un medio poroso. Las dimensiones y características de las columnas fueron definidas de acuerdo a lo establecido en anexo normativo 2 de la Norma Oficial Mexicana 157 (NOM-157, SERMANAT 2009).

Se diseñaron 3 columnas, para ser rellenas individualmente de lutita, terrero y caliza. El material que se utilizó para el llenado de cada columna, consistía de una mezcla de granulometría gruesa y fina (5.6 mm – 4.0 mm, 4.0 mm – 2.0 mm, 2.0 mm – 0.500 mm, 0.500 mm – 0.250 mm, 0.250 mm – 0.075 mm,  $< 0.075$  mm). Un volumen de 7.5 kg de cada sustrato fue utilizado para rellenar cada columna.

En otro particular, durante 25 días se hizo fluir lixiviado sintético a través de las columnas. El lixiviado fue obtenido de una muestra compuesta de jal ( $MCN_1 = Pa_3, Pm_4, Pm_5, Pb_6$ ). En principio se prepararon lixiviados sintéticos a partir de los jales compuestos recolectados en las presas, debido a que se obtienen con mucha facilidad y rapidez. De esta

forma se garantiza suficiente material líquido y se prolonga en un tiempo razonable la duración de la prueba en columna y por ende se evita detener el experimento por falta de lixiviado.

El mismo proceso fue realizado durante 50 días, pero haciendo fluir lixiviado ácido colectado en el socavón 1412. De igual manera que en la pruebas en lotes, los lixiviados fueron caracterizados antes y después de realizada las pruebas.

Se colectaron muestras de lixiviados tratados en un vaso de precipitado, del orificio de salida de cada columna. Así mismo, en los lixiviados tratados colectados, diariamente se realizaban mediciones de pH, CE y POR y se almacenaban en cuartos fríos. Las variaciones de los valores de pH a lo largo de la duración de las pruebas, fue el criterio utilizado para seleccionar muestras y realizar análisis específicos de elementos mayores, metales y metaloides.

#### *4.2.6 Identificación de fases sólidas que se forman durante el tratamiento de los lixiviados naturales*

Una vez finalizadas las pruebas en lotes, especialmente donde se evaluó el tratamiento del lixiviado N<sub>1</sub> con sustratos de 3 tipos de granulometrías, con relación de mezcla de 1:10 y tiempos de agitación de 7 días, se realizó la separación de fases. Es decir, se extrajo el lixiviado tratado y el material sólido fue secado a temperatura ambiente en los mismos recipientes donde se realizó la prueba.

En la parte inferior del recipiente se decantó todo el material seco de las rocas trituradas. El material grueso, medio y fino, es el orden en que decantaron las partículas, y el orden que presentan desde la parte inferior del recipiente hacia arriba. En el material seco solidificado, se realizó un corte transversal y se le aplicó resina, con el objetivo de preparar láminas delgadas, para posteriormente analizarlas por MEB-EDS.

#### 4.2.6.1 Difracción de Rayos X (DRX)

El material raspado de la parte superior del estrato, que corresponde al material más fino y reactivo químicamente, fue analizado con la técnica de difracción de rayos X (DRX). Los primeros resultados, nos indicaron que el material estaba sobresaturado con yeso. Finalmente, se volvió analizar con DRX, pero con la salvedad que se raspó nuevamente material fino y el yeso fue eliminado con agitaciones con agua desionizada, se separaron las fases, se dejó secar y después se analizó con DRX.

#### 4.2.6.2 Espectroscopía Raman

Las láminas delgadas fueron utilizadas para identificar fases minerales mediante la técnica de espectroscopia Raman. Las muestras fueron analizadas con un espectroscopio micro Raman, modelo Almega XR, equipado con un microscopio Olympus BX51.

Los espectros Raman fueron obtenidos con láser de 532 nm de Nd: YVO4 con objetivo de X100. Así mismo, se utilizó un CCD (charge coupled device) enfriado termoeléctricamente a  $-50^{\circ}\text{C}$ , como detector para coleccionar la señal en una geometría de  $180^{\circ}$ . El tiempo de adquisición de los datos fue de 50 segundos.

#### 4.2.6.3 Microscopía electrónica de barrido (MEB-EDS)

De la parte superior del estrato fue raspado material sólido fino (polvo), para el análisis de microscopia electrónica de barrido con espectrometría de energía dispersa de rayos X (MEB - EDS), en un equipo JEOL 5900LV con un campo de 20 kV en bajo vacío. La preparación de la muestra es sencilla y consiste en colocar la muestra sobre rejillas y revestirla con grafito.

Por otro lado, en los estratos se seleccionaron secciones de muestras sólidas para la aplicación de resina, con el objetivo de preparar láminas delgadas, para posteriormente analizarlas por MEB-EDS. Las láminas delgadas fueron pulidas y recubiertas de grafito, para obtener una mayor eficiencia en el uso de la técnica de MEB. Para el análisis químico



semicuantitativo con EDS, se utilizó una microsonda electrónica modelo JEOL JXA-8900R. Así mismo, con el equipo fueron realizados mapas elementales.

El análisis partículas con MEB-EDS, consistió en seleccionar en las imágenes generadas con el microscopio, las partículas más brillantes las que comúnmente se asocian a metales, que difieren de los contrastes de grises característicos del cuarzo. Por otro lado, se realizaron búsquedas de halos de alteración.

#### 4.2.6.4 Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (MET-AR)

También los polvos fueron analizados con la técnica de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (MET-AR), con un equipo JEOL-JEM 2010F y se trabajó en 200 kV con una resolución de 1.7 Å. Las muestras fueron dispersadas con alcohol etílico y agitadas manualmente, luego se colocaron en rejillas de cobre y se aplicó un baño ultrasónico con polímero (Parlodion 2%). Finalmente se evaporó el alcohol mediante secadoras por 24 horas.

## 5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 5.1 Caracterización geoquímica de jales

#### 5.1.1 Muestras simples

Durante el muestreo aleatorio de jales colectados a lo largo de la parte inferior del talud (Figura 3a), se detectaron muestras de jales de coloración café-amarillenta (alterados) y gris (ligeramente alterados). Los colores de los jales son indicativos del grado de alteración a que han sido sometidos los residuos durante la exposición a la intemperie (Gutiérrez - Ruiz *et al.*, 2007).

Los jales alterados se distinguen por registrar valores de pH ácidos (2.6 – 3.5), con conductividades eléctricas que oscilan entre 2.3 mS/cm – 3.4 mS/cm y potenciales de óxido-reducción que van desde 374 mV hasta 444 mV, mientras las muestras de jales

ligeramente alteradas presentan pH casi neutros (5.3 – 5.5), con conductividades entre 2.2 mS/cm – 2.3 mS/cm y potenciales que se encuentran entre 284 mV – 296 mV. Al graficar los valores de pH, CE y POR, podemos observar principalmente que existen dos tipos de jales (Figura 4a, Anexo 1).

Las diferencias en los valores de pH entre los jales alterados y ligeramente alterados, nos indican que jales ácidos se encuentran en un nivel de oxidación avanzado, en cambios en los jales casi neutros, los procesos de oxidación son nulos o incipientes.

Las diferencias en los valores de pH que muestran los jales, son congruentes con la distribución de los valores de CE y POR. Es decir, que cuando el pH disminuye, la CE y POR aumenta y viceversa. La dispersión de los valores de pH vs CE y pH vs POR, en un plano de coordenadas cartesianas nos muestra un comportamiento logarítmico (Figura 4b-Figura 4c).

En la figura 4b podemos observar que a medida que disminuye el pH incrementa la CE. Estas variables presentan un coeficiente de determinación ( $r^2$ ) de 0.5641, el ajuste de la curva no es estadísticamente bueno, debido a que no existen suficiente cantidad de muestras de jales con pH entre ~ 3.5 - 5.0, así como, al poco número de muestras ligeramente alteradas (Figura 4b). Sin embargo, la curva de ajuste ( $r^2$ :0.8085) es mejorada cuando solamente se analiza el bloque de muestras alteradas (Figura 4d).

En cuanto a la tendencia entre pH vs POR (Figura 4c), se observa que a medida que disminuye el pH incrementa el POR ( $r^2$ : 0.9558). De hecho este análisis estadístico, representa cierta incertidumbre, debido a que la distribución de los datos, presentan una separación entre jales alterados y ligeramente alterados (pH ~ 3.5 - 5.0).

No obstante, cuando se analiza el grupo de muestras alteradas, el coeficiente de determinación ( $r^2$ : 0.6135) es menor que el alcanzado con todo el bloque de muestras, pero con mayor confiabilidad estadística (Figura 4e).

Independientemente que la cantidad de muestras alteradas es mayor con relación a las ligeramente alteradas, la tendencia del ascenso de los valores de CE y POR con relación a una disminución del pH es confirmada cuando se analiza el bloque de muestras alteradas.

En las muestras simples de jales se determinaron concentraciones totales (mg/kg) de elementos potencialmente tóxicos (EPT), que oscilan en los siguientes intervalos: As (1176.1 - 2746.2), Ag (40.6 - 70.4), Ba (334.4 - 619.3), Cd (16.4 - 49.7), Cu (97.5 - 204.5), Mn (167.0 - 2195.5), Ni (117.5 - 133.1), Pb (3049.3 - 5247.6), Zn (473.8 - 5558.7). El Cd y Ni, solamente fue detectado en ciertas muestras de jales simples colectadas en la presa El Fraile norte. El Cd fue registrado en las muestras Fn<sub>5</sub>, Fn<sub>6</sub> y Fn<sub>9</sub>, mientras el Ni se detectó en la muestra Fn<sub>8</sub> y Fn<sub>12</sub>. En el caso del Cr y Co en todas las muestras se encuentra por debajo del límite de detección de la técnica de análisis (Anexo 1).

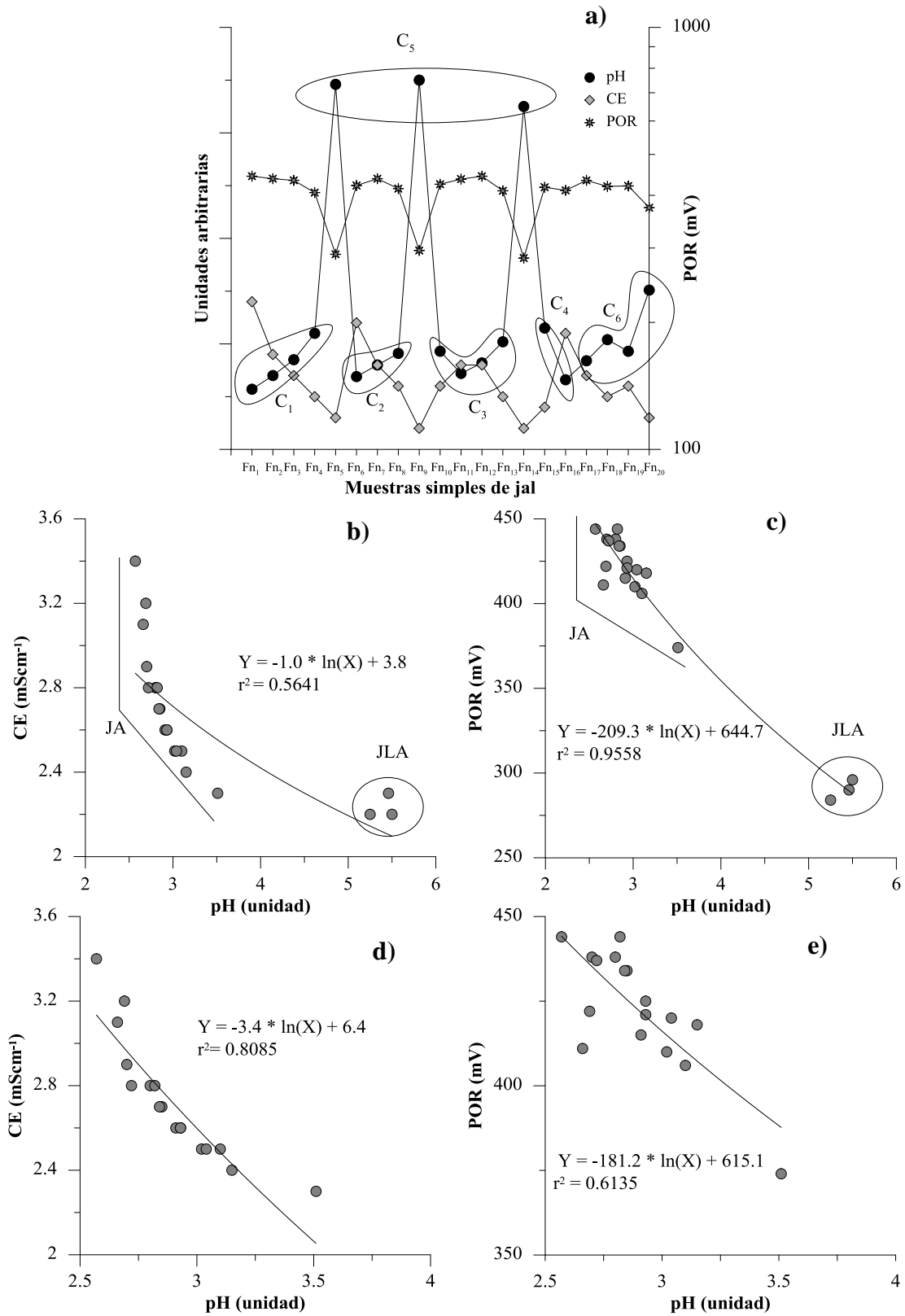


Figura 4. Distribución de los valores de pH, CE y POR en muestras de jales. a) Comportamiento de los valores de pH, CE y POR en jales alterados (JA) y jales ligeramente alterados (JLA), b y c) Correlación logarítmica entre pH vs CE, pH vs POR con todo el bloque de muestras analizadas, d y e) Correlación logarítmica entre pH vs CE, pH vs POR en JA

Las concentraciones totales de EPT (As, Ag, Ba, Cu, Cd, Mn, Ni, Pb, Zn), son variables entre sí. Entre los diferentes constituyentes inorgánicos analizados en los jales, existen diferencias en las concentraciones. Por otro lado, cada elemento en particular, difieren en las concentraciones totales con respecto a los diferentes sitios de muestreo.

Las concentraciones totales de EPT en muestras simples de jales, colectadas en las presas Fraile norte y Fraile sur, son similares entre sí. Sin embargo, la distribución de metaloides y metales analizados, difiere entre sí ( $Pb > As > Zn > Ba > Mn > Cu > Ni > Ag > Cd$ ). Los valores de las medianas calculadas nos indican que existen elementos en mayor abundancia con relación a otros (Figura 5).

Los jales simples (JS) se distinguen por presentar valores de mediana (mg/kg) en el siguiente orden: Pb (4185.2), As (1902.6), Zn (872.5), Ba (441.6), Mn (313.4), Cu (135.6), Ni (125.3), Ag (49.3), Cd (18.5). Los valores estadísticos de la desviación estándar (D.E) nos indican la alta dispersión de los valores con respecto a la mediana y por ende nos indican la heterogeneidad de la composición de los residuos con respecto a los contenidos de EPT (Anexo 1). Los mayores y menores valores de D.E están representados por el Zn (1125.6) y Ag (7.4) respectivamente. Otros metales y metaloides que presentan altos valores de dispersión son: Pb (792.9), Mn (511.2), As (423.3).

La variabilidad en las concentraciones totales de EPT mencionadas anteriormente, es consistente con lo reportado por otros autores en la misma área de estudio (Tabla 1). De igual modo, la presencia de metales y metaloides en los jales, coincide con la mineralogía reportada por Talavera *et al.*, (2005), Romero *et al.*, (2007) y Romero *et al.*, (2011).

En cuanto a la influencia del grado de alteración de las muestras de jales, en la concentración total de EPT no es tan clara. Es posible que las diferencias observadas no se deban al grado de alteración, ya que entre el mismo grupo de muestras alteradas existen diferencias de cada EPT analizado.

Particularmente el comportamiento del Cd entre muestras de jales alteradas y ligeramente alteradas, es posible que existan diferencias, particularmente por la química y

movilidad de este metal. El Cd prácticamente no fue detectado en las muestras alteradas, solamente en la muestra Fn<sub>6</sub>. Sin embargo, a pesar que la cantidad de muestras ligeramente alteradas es menor que las muestras alteradas, la presencia de Cd se destaca en muestras ligeramente alteradas.

La ausencia del Cd en muestras alteradas, concuerda con la geodisponibilidad registrada en los lixiviados sintéticos generados a partir de muestras compuestas de jales. El Cd disuelto (soluble) al momento de la extracción de muestras compuestas alteradas (C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>, C<sub>4</sub>, C<sub>6</sub>) oscila entre 39.5 % – 66.2 %, mientras en el Cd obtenido de la extracción en muestras ligeramente alteradas (C<sub>5</sub>) fue de 4.2% (Anexo 8).

### 5.1.2 Muestras compuestas

Los valores de pH, CE, POR y las concentraciones totales de elementos potencialmente tóxicos (EPT) en muestras compuestas de jales (MCJ), son similares a las detectadas en las muestras simples de jales (MSJ), lo cual puede ser verificado al comparar las medianas de los parámetros analizados en ambos tipos de muestras (Anexo 1, Anexo 2). Por lo tanto, las similitudes entre las MSJ y MCJ nos indican, que en las MCJ se mantuvieron los contrastes de las variables observadas en las MSJ.

En cuanto a los constituyentes mayoritarios, la composición química de las MCJ es dominada por Si (SiO<sub>2</sub>), Fe (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>t), Ca (CaO), Al (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), K (K<sub>2</sub>O) y en menor proporción por Na (Na<sub>2</sub>O). Los elementos mayoritarios (EM) han sido detectados en concentraciones (%) variables (Si = 43.11 - 58.14, Fe (13.33 - 16.64), Ca (5.96 - 10.68), Al (1.82 - 2.32), K (1.00 - 1.59), Na (0.10 - 1.29). Estas concentraciones se encuentran entre los intervalos de los valores reportados por Romero *et al.*, (2011). Así mismo, es congruente con la mineralogía reportadas por Talavera *et al.*, (2005

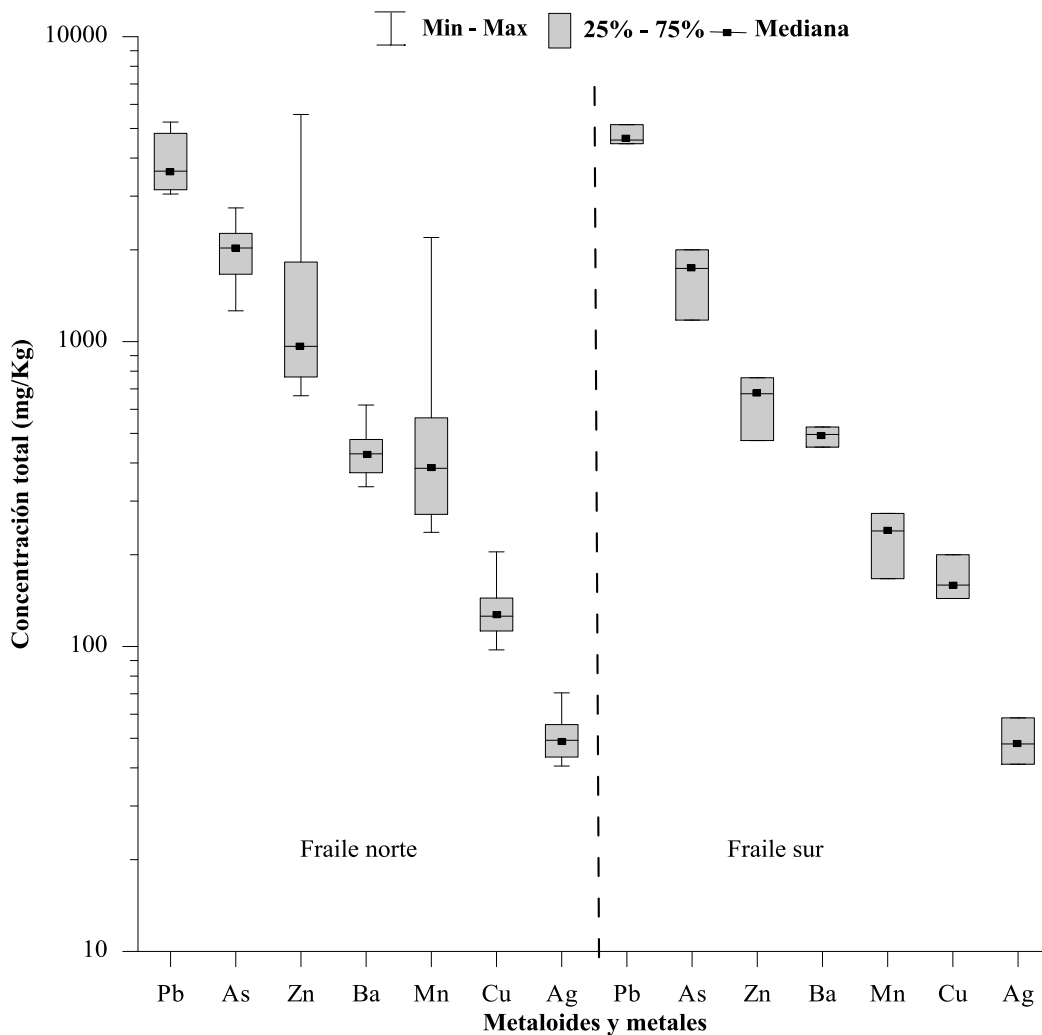


Figura 5. Distribución de concentración total de EPT entre los jales simples Fraile norte y Fraile sur.

## 5.2 Parámetros generales y composición química de lixiviados que drenan de los jales y el socavón

Los lixiviados naturales colectados en las presas de jales El Fraile ( $N_1$ ,  $N_2$ ,  $S_1$ ) y socavón 1412 ( $S_0$ ), se distinguen por presentar diferente composición química entre sí, la cual puede ser comprobada mediante los valores de pH, conductividad eléctrica (CE) y potencial óxido-reducción (POR). En principio se caracterizan por registrar valores de pH ácidos que oscilan entre 2.0 - 2.6, con CE que van desde 3.9 mS/cm hasta 9.2 mS/cm y POR que oscilan entre 245.9 mV - 600.0 mV (Tabla 5).

Existen diferencias significativas en los valores de POR en lixiviados naturales (Tabla 5). Las soluciones acuosas colectadas en las presas El Fraile registran valores de POR entre 469.0 mV - 600.0 mV (condiciones más oxidantes), en cambio el lixiviado socavón 1412, presenta un POR de 245.9 mV (menos oxidantes). Este comportamiento es consecuente con las condiciones de campo, al momento de la colecta de muestras líquidas.

Los lixiviados  $N_1$ ,  $N_2$ ,  $S_1$ , fueron recolectados de presas de jales en contacto directo con oxígeno atmosférico, mientras el lixiviado socavón ( $S_0$ ) fue colectado de antiguas galerías subterráneas utilizadas para el drenaje de aguas. Por lo tanto, en las galerías debería existir menos contacto entre el oxígeno, lixiviado y formaciones rocosas.

La distribución de los valores de pH, CE y POR entre los lixiviados naturales pueden ser observadas en la figura 6a. Particularmente los valores de pH y CE muestran un comportamiento inverso entre sí, es decir, que a valores de pH más bajos la CE incrementa y viceversa. Las diferencias de conductividad eléctrica detectadas en los lixiviados, se deben principalmente a la abundancia de sulfatos y en menor medida a la presencia de aluminio y zinc y otros metales (Cd, Cu, Mn, Si). El lixiviado  $N_1$  presenta CE altas, debido a los mayores contenidos de partículas disueltas en comparación a los lixiviados  $N_2$ ,  $S_1$ ,  $S_0$  (Tabla 5).

Los iones mayoritarios en los lixiviados naturales ácidos presentan concentraciones (mg/L) que oscilan en los siguientes intervalos:  $Na^+$  (3.0 - 26.1),  $K^+$  (2.7 - 110.1),  $Ca^{2+}$  (394.7 - 509.5),  $Mg^{2+}$  (129.5 - 418.0),  $Cl^-$  ( $S_0$ :11.9),  $SO_4^{2-}$  (3509.3 - 12248.9). Particularmente el  $Na^+$  y  $K^+$  no fue registrado en algunos lixiviados. El cloruro solamente fue detectado en el lixiviado  $S_0$ . El error de balance de carga reportado para los iones mayoritarios analizados por cromatografía iónica es menor del < 10 %.

El ión bicarbonato en todos los lixiviados analizados se encuentra por debajo del límite de detección de la técnica de análisis. La ausencia de  $HCO_3^-$ , es debido a que a pH ácidos la especie carbonatada que predomina es el  $H_2CO_3$ , de acuerdo a  $pK_a^1$  del  $H_2CO_3 = 6.35$  (Apello y Postman, 1996).



En la Tabla 5 se puede observar que los lixiviados naturales, se caracterizan por presentar altas concentraciones de metales disueltos (mg/L): Al (85.7 - 446.3), Cd (2.8 - 12.3), Cu (6.1 - 23.7), Fe (459.3 - 1505.0), Mn (76.4 - 316), Si (20.4 - 53.3), Zn (334.5 - 1262.5).

Algunos metales de interés ambiental que no fueron detectados en los lixiviados colectados en la presa de jales El Fraile, se encontraron a nivel de trazas en el lixiviado el socavón (Co: 0.2, Cr: 0.2, Ni: 0.6, Pb: 0.2). No obstante, el As que fue detectado en todos los lixiviados El Fraile (As: 0.7 - 1.3 mg/L), no fue detectado en las soluciones acuosas generadas del socavón 1412. Otros elementos como Ag y Ba se encuentran por debajo del límite de detección en todos los lixiviados.

El contraste registrado de los metales y metaloides en lixiviados naturales, puede deberse al tipo de fuente (desechos, galería subterránea) de donde se colectaron las muestras de lixiviados. Es decir, que la composición química de lixiviados naturales en la presas, está determinada por la naturaleza geoquímica de los jales expuestos al intemperismo, mientras la química de los lixiviados del socavón 1412, se debe a la naturaleza geológica y grado de alteración de las rocas que interactúan con el agua subterránea y la lluvia infiltrada. La mineralogía de los yacimientos minerales explotados, es el principal factor que determina la generación de drenaje ácido en jales (Romero *et al.*, 2008).

En otro sentido, la reactividad química del material que interactúa con el oxígeno y agua, puede ser la justificación de las diferencias detectadas. Es decir, que los jales son partículas finas, producto del beneficio del mineral y por consiguiente son más reactivas, con relación a la roca donde se construyó la galería subterránea.

En otro particular, las concentraciones disueltas de As, Fe y Zn en lixiviados ácidos, reportados en este trabajo, se encuentran entre los intervalos reportados por otros autores en la misma área de estudio (Armienta *et al.*, 2003; Talavera-Mendoza *et al.*, 2005)

Tabla 4. Concentraciones disueltas de metaloides y metales en lixiviados naturales.

Ión	LD (mg/L)	Lixiviados naturales				Lixiviados sintéticos					
		N <sub>1</sub>	N <sub>2</sub>	S <sub>1</sub>	S <sub>0</sub>	L <sub>1</sub>	L <sub>2</sub>	L <sub>3</sub>	L <sub>4</sub>	L <sub>5</sub>	L <sub>6</sub>
<b>Elementos potencialmente tóxicos</b>											
As	0.500	0.7	0.9	1.3	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld
Ag	0.213	< ld	< ld	< ld	< ld	< ld	< ld	< ld	< ld	< ld	< ld
Al	0.250	446.3	85.7	363.0	446.3	8.8	11.3	7.8	13.4	<ld	4.3
Ba	0.384	< ld	< ld	< ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld
Cd	0.111	12.3	2.8	5.6	5.1	0.3	0.4	0.2	0.6	<ld	0.1
Cr	0.116	< ld	< ld	< ld	0.2	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld
Cu	0.106	23.7	6.1	14.9	12.5	0.5	0.6	0.3	0.9	<ld	0.4
Co	0.100	<ld	<ld	<ld	0.2	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld
Fe <sub>total</sub>	0.142	1505.0	459.3	716.6	516.0	7.7	16.1	4.3	13.3	<ld	3.4
Mn	0.100	316.0	76.4	120.3	132.0	6.8	8.1	4.4	13.2	7.6	2.2
Ni	0.135	< ld	< ld	< ld	0.6	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld
Pb	0.125	< ld	< ld	< ld	0.2	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld
Si	5.000	50.2	20.4	53.3	34.4	nr	nr	nr	nr	nr	nr
Zn	0.118	1262.5	334.5	504.3	727.0	27.5	39.2	16.4	53.0	15.5	9.5
<b>Iones mayoritarios</b>											
Na <sup>+</sup>	0.40	8.5	< ld	3.0	11.7	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld
K <sup>+</sup>	0.30	< ld	< ld	110.1	128.4	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld
Ca <sup>2+</sup>	0.40	497.0	395.0	510.0	389.0	579.3	507.0	604.1	603.1	612.7	574.5
Mg <sup>2+</sup>	0.20	219.0	130.0	130.0	435.8	4.5	4.4	2.2	8.3	3.0	9.4
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.14	12249.0	3509.0	6388.0	6134.4	1876.0	1931.0	1765.0	1661.0	1661.0	1781.0
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.10	< ld	< ld	< ld	< ld	< ld	< ld	< ld	< ld	50.0	< ld
Cl <sup>-</sup>	0.07	< ld	< ld	< ld	11.9	1.2	2.1	1.2	1.4	0.9	0.9
pH		2.0	2.6	2.4	2.5	2.8	2.5	3.0	2.8	6.1	3.1
CE (μS/cm)		9200.0	3900.0	5500.0	6.5	2900.0	2900.0	2700.0	2800.0	2300.0	2600.0
POR (mV)		600.0	597.0	469.0	245.9	430.5	425.0	429.0	414.5	290.0	412.3

na: no aplica, nr: no reportado, ld: límite de detección, POR: potencial de oxido-reducción, CE: conductividad eléctrica

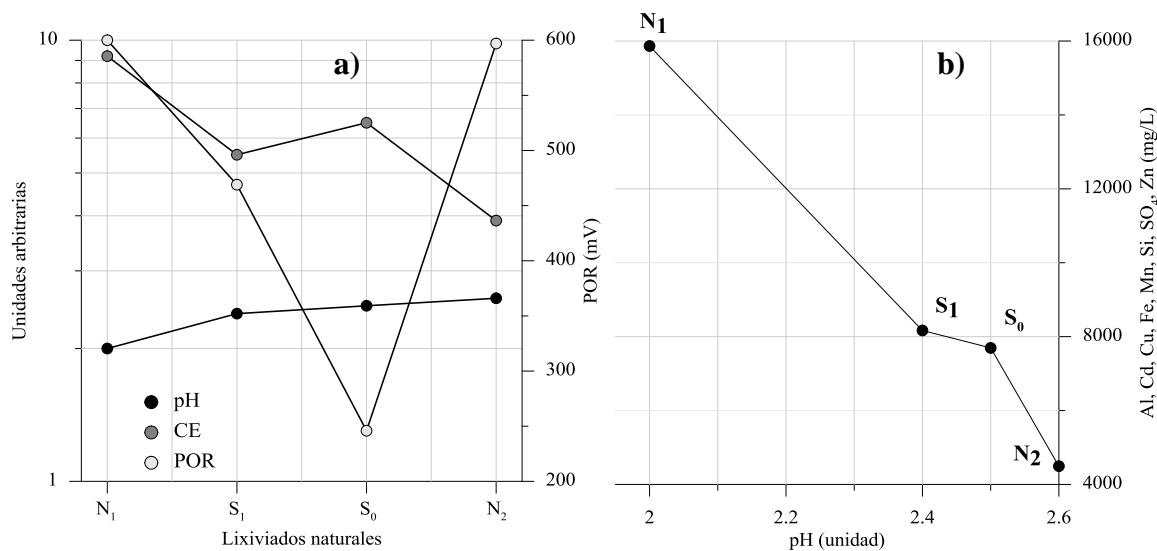


Figura 6. a) Distribución de valores de pH, conductividad eléctrica (CE) y potencial óxido-reducción (POR) en lixiviados naturales, b) Efecto del pH en las concentraciones disueltas de iones.

Con base a la composición química de los lixiviados (Tabla 5), los iones predominantes son el  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  y  $\text{SO}_4^{2-}$ , por lo tanto, se clasifican como lixiviados sulfatados cálcicos magnésicos.

Las concentraciones disueltas de Al, Cd, Cu, Fe,  $\text{SO}_4^{2-}$ , Si y Zn en el lixiviado N<sub>1</sub>, son mayores con relación a las detectados en los otros lixiviados ácidos. Por el contrario, el lixiviado S<sub>1</sub>, presentó las mayores concentraciones de arsénico en comparación a las registradas en los lixiviados N<sub>1</sub>, N<sub>2</sub> y S<sub>0</sub>.

En este sentido, se puede observar el efecto del pH en las concentraciones disueltas de iones mayoritarios y elementos trazas, que indirectamente puede ser comprobado con el comportamiento de la conductividad eléctrica en los lixiviados. Es decir, que a valores de pH más ácidos, existe mayor concentración de iones disueltos y viceversa (Figura 6b). La influencia del pH en la composición geoquímica de las aguas de minas y aguas naturales ha sido reportado muy detallada por Plumlee *et al.*, (1999).

### 5.3 Procesos de atenuación natural

Los jales en el pasado fueron descargados en los alrededores de las instalaciones mineras, sin considerar la peligrosidad que pueden representar al medio abiótico. En otros casos fueron vertidos directamente en los ríos. La peligrosidad de los jales está asociada a la naturaleza tóxica y reactividad química (Jamieson, 2011). Por lo tanto, los riesgos ambientales contra los ecosistemas naturales son latentes.

El destino final de los desechos mineros repercute en la calidad ambiental afectando severamente los recursos naturales. El principal problema ambiental asociado a la industria minera es la generación de drenaje ácido de minas (DAM), ocasionado por la oxidación de la piritita ( $\text{FeS}_2$ ). Es decir, que la  $\text{FeS}_2$  en contacto con oxígeno y agua, genera acidez y concentraciones disueltas de sulfatos, hierro y aluminio.

Por otro lado, la acidez incide en la presencia de otros iones disueltos de interés ambiental. La fracción disuelta de constituyentes inorgánicos pueden migrar hacia las aguas superficiales y acuíferos, a través del transporte en solución combinado con el proceso de erosión hídrica (Smith y Huyck, 1999).

No siempre el manejo inadecuado de los residuos mineros, es tan drástico. En la literatura científica se han reportado casos donde los residuos mineros expuestos a los factores climáticos y con capacidad de generar DAM, no representan un peligro, debido a procesos de atenuación natural de contaminantes (Blowes *et al.*, 1991; Fukushi *et al.*, 2003; Moncur *et al.*, 2005; Alakangas y Öhlander, 2006; Graupner *et al.*, 2007).

Las condiciones actuales que prevalecen en las presas de jales El Fraile, la composición geoquímica y grado de alteración de los jales, nos hace suponer que en los lixiviados naturales, debería de existir una alta carga de elementos potencialmente tóxicos (EPT) disueltos. Sin embargo, es notorio que al comparar las altas concentraciones totales de EPT en los jales (Al (1.8 – 2.3 %), As (1176 – 2746 mg/kg), Ag (41 - 70 mg/kg), Ba (334 – 619 mg/kg), Cd (16 – 50 mg/kg), Cu (98 – 205 mg/kg), Fe (9.75 – 20.45 %), Mn (167 – 2196 mg/kg), Ni (118 – 133 mg/kg), Pb (3049 – 5248 mg/kg), Zn (474 – 5559

mg/kg) y las relativamente bajas concentraciones de éstos en el DAM que fluye de los mismos, nos permite afirmar que en los jales prevalecen procesos de atenuación natural.

### 5.3.1 Fases sólidas identificadas por DRX

La técnica de difracción de rayos X (DRX), permitió identificar una serie de fases minerales en las diferentes muestras de jales analizadas (Anexo 4).

Del grupo de muestras simples de jales (MSJ), se seleccionó una muestra alterada (Fn<sub>11</sub>) y otra ligeramente alterada (Fn<sub>5</sub>). Los minerales identificados en orden de mayor a menor grado de abundancia fueron los siguientes: cuarzo, yeso, jarosita potásica, feldespatos potásicos tipo plagioclasas, hematita, filosilicatos (Fn<sub>11</sub>), cuarzo, yeso, jarosita potásica, feldespatos potásicos tipo sanidina, trazas de filosilicatos (Fn<sub>5</sub>).

Las diferencias mineralógicas entre ambas muestras son mínimas, la principal radica en función de la presencia de hematita en la muestra Fn<sub>11</sub>, que es una fase secundaria que precipitó durante los procesos de oxidación en las muestras de jales alteradas.

Por otro lado, la mineralogía en las muestras compuestas de jales (MCJ) alteradas y ligeramente alteradas, no difiere entre sí. En la muestra alterada C<sub>2</sub> se identificaron fases de cuarzo (SiO<sub>2</sub>), yeso (CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O), jarosita (Fe<sub>3</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub>), filosilicatos (probablemente caolinita), hematita ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), feldespatos potásicos (KNaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>), iguales a los minerales detectados en la muestra ligeramente alterada C<sub>5</sub>. En alguna medida la mineralogía identificada entre MSJ y MCJ, y entre el grado de alteración de los jales, no difiere entre sí.

El hecho que no existan diferencias en la mineralogía, entre el grado de alteración de las muestras de jales (alteradas, ligeramente alteradas), en principio pueden deberse a que todos los minerales primarios, especialmente los sulfuros metálicos, fueron oxidados y precipitado en fases minerales descritas anteriormente. En el caso del yeso es la fase más común en jales oxidados (Johnson *et al.*, 2000) y es la prueba más contundente, que indica la ocurrencia de la oxidación-neutralización. De igual manera la fase mineral de jarosita.

Es decir, que durante la oxidación de pirita y otros sulfuros metálicos se generan iones de sulfatos (Ec. 1, Ec. 10, Ec. 11, Ec. 12). Por otro lado, la disolución de calcita (Ec. 26) y feldespatos (Ec. 40), liberan cationes disueltos de calcio y potasio respectivamente. Por consiguiente, con la alcalinidad generada durante la disolución de calcita, es cuando se promueve la precipitación de yeso y jarosita a diferentes valores de pH.

Así mismo, puede ser que en las muestras ligeramente alteradas, se encontraban al momento de ser descargados en las presas, en menor presencia los sulfuros metálicos, como parte del mismo grado de heterogeneidad de los jales y por consiguiente, fue menor el grado de acidez generado en las muestras ligeramente alteradas.

Por otro lado, la técnica de DRX, presenta la limitante, que detecta solamente las fases que se encuentran arriba del 2% y por lo tanto, minerales en concentraciones menores no pueden ser identificadas por la técnica.

La generación de DAM se debe a la oxidación de la  $\text{FeS}_2$  y otros sulfuros metálicos. Sin embargo, depende del balance entre minerales que en ciertas condiciones generan acidez y alcalinidad. Los rangos de concentración de Ca en moles (1.4 - 2.6) son menores que los registrados en Fe (2.3 - 2.9). Este comportamiento en cierta medida nos indica que los jales tienen baja capacidad de neutralización y es confirmado mediante el análisis de DRX, en el cual se ha reportado la ausencia de fases minerales del grupo de los carbonatos, aunque calcita fue identificada en otros estudios por Armienta *et al.*, (2003) y Talavera *et al.*, (2005). En todo caso la ausencia de minerales del grupo de los carbonatos, puede deberse a que ya fueron consumidos, debido a la reactividad que presentan estos minerales (Jambor y Blowes, 1998).

Por otro lado, la ausencia de sulfuros minerales en ambos tipos de muestras alteradas, puede indicar que las diferencias en el grado de alteración, no se deban al estado de intenso, avanzado, intermedio o nulo de oxidación, sino al estado final del proceso de alteración y oxidación. En todo caso, se tendría que verificar a través de pruebas de balance ácido-base, para valorar si los jales ligeramente alterados, tienen potencial para generar drenaje ácido.

La reactividad de los feldespatos es baja (Jambor y Blowes, 1998) y al parecer su presencia no ha jugado un rol importante en contribuir a consumir la acidez (Ec. 40, Ec. 41), generada en los jales El Fraile. Los feldespatos reaccionan en medios ácidos y por procesos de meteorización química, consumen los iones  $H^+$  generados en ambientes oxidantes. Así mismo, dependiendo del grado de disolución y alteración, en el medio se generan cationes disueltos, ácido silícico y la formación de minerales secundarios (Puura y Neretnieks 2000).

### 5.3.2 Fases minerales identificadas por MEB-EDS

En los análisis semicuantitativo de microscopía electrónica de barrido con espectrometría de rayos X con energía dispersa (MEB-EDS), realizados en muestras compuestas de jales alterados ( $C_2$ ) y jales simples ligeramente alterados ( $Fn_5$ ), nos permite comprobar la presencia de EPT a nivel de trazas, que posiblemente pueden estar sorbidos a ciertas fases minerales.

De acuerdo a la generación de mapas elementales a partir de MEB-EDS, en partículas de muestras ligeramente alteradas ( $Fn_5$ ), podemos observar la asociación de elementos químicos que suponemos corresponden a fases minerales de  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$  y  $Fe_3(SO_4)_2(OH)_6$ . Por otro lado, podemos verificar que puntos concentrados de hierro, posiblemente hematita y jarosita identificados con base a la DRX, se encuentran asociados con sitios concentrados de arsénico (Anexo 25).

De los análisis semicuantitativos generados en partículas de muestras alteradas ( $C_2$ ), podemos observar que hay diferencias en la distribución de metales y metaloides (Anexo 10). En principio, las concentraciones (wt %) muestran el siguiente orden:  $Fe > O > S > Si > Al$ . Otros elementos se encuentran en niveles de concentración más bajos (Mg, Cu, As). Además, existen análisis que presentan altas concentraciones de plomo ( $C_2$ -20,  $C_2$ -21). Las cuales suponemos pueden estar referidas a minerales de anglesita ( $PbSO_4$ ) y plumbojarosita ( $PbFe_6(SO_4)_4(OH)_{12}$ ).

En cuanto a los análisis semicuantitativos generados en partículas de muestras ligeramente alteradas (Fn<sub>5</sub>), podemos observar que el orden de distribución de concentraciones varía con respecto al de muestras alteradas (Anexo 11). Las concentraciones están distribuidas con base al siguiente orden: Fe > O > Pb > S > Si > Mn > Zn > Al. Los otros elementos se encuentran en forma de trazas.

De los análisis de MEB-EDS realizados en muestras de jales alteradas y ligeramente alteradas, podemos observar que existen algunos metales que se encuentran en altas concentraciones, principalmente el Pb y Mn. De igual modo, fueron determinados en altas concentraciones, a través de técnicas de fluorescencia de rayos X (FRX).

No obstante, mediante la técnica de DRX, no fue identificada ninguna fase relacionada a estos metales. Se considera, que tal comportamiento puede ser debido a que en los jales, las fases mayoritarias que se encuentran por arriba del límite de detección de la técnica de DRX, dificulta la identificación de otros minerales. La presencia del Pb puede deberse a la presencia de anglesita, plumbojarosita y beundantita, mientras una fracción del Mn, podría estar asociado a óxidos, y que por las concentraciones de manganeso en jales compuestos (< 0.18 %), y el límite de detección de la técnica de DRX son difíciles de identificar. En todo caso se tendría que utilizar técnicas de microscopías electrónicas más sofisticadas, para asegurar su presencia en los jales.

De todos los metales analizados en las diferentes muestras de jales, el único metal que presentan diferencias entre las muestras alteradas y ligeramente alteradas es el manganeso. En caso de la presencia de los óxidos u otras fases de manganeso, podría ser un importante factor, que determine las diferencias entre las muestras de jales. En el anexo 26, podemos observar como los espectros generados de análisis MEB-EDS son bien definidos y prevalecen sobre otros metales como el hierro.

### 5.3.3 Geodisponibilidad del Fe, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, As, Cu y Pb

La mayoría de iones disueltos de Fe y SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, generados durante la oxidación de pirita (Ec. 1 a Ec. 4), han precipitado principalmente formando fases minerales de hematita



y jarosita (Ec. 45), de acuerdo a la identificación mineralógica realizada con la técnica de difracción de rayos X. Por lo tanto, en los lixiviados naturales y sintéticos, la movilidad del hierro y en cierta medida los sulfatos, están siendo controlado por estos minerales.

Los óxidos e hidroxisulfatos de hierro, son comunes en zonas mineras donde se genera drenaje ácido de minas y se caracterizan por ser estables en condiciones ácidas y oxidantes (Cornell y Schwertmanita, 1996; Alpers *et al.*, 1989).

Los índices de saturación calculados con el software Visual MINTEQ, para ambas fases, nos indican que los jales El Fraile están sobresaturados con respecto a hematita y jarosita, aunque con base a las concentraciones disueltas de metaloides y metales en los lixiviados N<sub>1</sub> y S<sub>1</sub> y sus respectivos índices de saturación (- 0.58, 0.73), la jarosita se estaría disolviendo (Anexo 9). Por otro lado, estos índices nos indican que la hematita es más estable con respecto a la jarosita.

Los minerales de hierro identificados en las muestras de jales, nos confirman que el hierro fue oxidado a ión férrico y por lo tanto, es probable que las concentraciones disueltas de hierro en los lixiviados naturales, sean originadas del proceso de oxidación de Fe<sup>2+</sup>, después de ocurrida la oxidación de pirita. Es decir, son iones que no pudieron precipitar, aunque de acuerdo a la ecuación 3, el ión férrico en presencia de agua, precipite como ferrihidrita o se hidrolice de acuerdo a la pK<sub>1</sub>: 2.2. Por otro lado, de acuerdo al diagrama de pH vs Eh, el hierro en las condiciones químicas que se encuentran los jales El Fraile, debería estar en forma disuelta como Fe<sup>2+</sup> (Figura 24).

Lo más seguro es que los iones disueltos de hierro en los lixiviados naturales, sean debido a la disolución de ferrihidrita en medios ácidos (Ec. 3), lo cual puede ser verificado con los índices de saturación (-1.37 - +0.22). Esta fase mineral, no fue identificada con la técnica de difracción de rayos X, lo cual puede deberse a la abundancia de otros minerales.

La movilidad del hierro en lixiviados sintéticos generados de jales alterados, al igual que en los lixiviados naturales, es controlada por hematita y jarosita. Sin embargo,

adicionalmente en los lixiviados sintéticos, es probable que la ferrihidrita regule la geodisponibilidad del hierro.

Las diferencias en la concentración de hierro disuelto, en los lixiviados sintéticos generados de jales alterados (C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>, C<sub>4</sub>, C<sub>6</sub>), con el método de agua en equilibrio con dióxido de carbono (NOM-141, SEMARNAT, 2003), son debidas a la incidencia del pH, (Tabla 5). En principio se descarta, que las concentraciones disueltas de hierro, estén relacionadas a la concentración total de hierro, debido a que las mayores concentraciones de hierro disuelto (L<sub>2</sub>: 16.1 mg/L) obtenidas con la NOM-141 (Tabla 5), no corresponde con la muestra de jal que registra las mayores concentraciones de hierro (Anexo 3).

Así mismo, la más alta concentración disuelta de hierro (42 mg/L) obtenida con tiempo de agitación de 8 días (Anexo 5), no coincide con la muestra de jal, que tiene la mayor concentración total de hierro. Por lo tanto, particularmente la solubilidad del hierro depende del pH y la mineralogía.

En cuanto a las concentraciones disueltas de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> en lixiviados naturales y sintéticos, están siendo controladas por la presencia de yeso y jarosita en los jales. Los índices de saturación reflejan que los lixiviados naturales (N<sub>1</sub>: -0.58, S<sub>1</sub>:0.73), están insaturados con respecto a jarosita. De modo similar, los índices de saturación del yeso (0.06 - 0.22), nos indican que los lixiviados naturales están insaturados con respecto a esta fase (Anexo 9). Por lo tanto, la oxidación de pirita, es la principal fuente del sulfato en los lixiviados, seguida de la disolución de yeso.

Los procesos de sorción en jales mineros se han destacado por la retención de altas cargas de contaminantes. Los óxidos, hidróxidos e hidroxisulfatos de hierro, se caracterizan por controlar por mecanismos de sorción, la movilidad de elementos potencialmente tóxicos en desechos de minas (Courtin - Nomade *et al.*, 2003; Lee *et al.*, 2005; Gunsinger *et al.*, 2006; Graupner *et al.*, 2007).

Las cargas eléctricas que predominan sobre las superficies sólidas dependen del pH. Así mismo, es un importante parámetro que determina la capacidad de sorción de ciertos

iones en la interacción de fases líquidas y sólidas. Las cargas pueden ser medidas a través del punto de carga cero (PCC), que en teoría es definido como el pH en el cual la carga superficial neta es igual a cero. Es decir, es el pH en donde el número de cargas positivas es igual a las cargas negativas (Park y Regalbuto, 1995; Sposito, 1998)

El PCC de la hematita es de 9.5 (Penners *et al.*, 1986) y su formación en los jales El Fraile, fue originada en ambiente oxidante y pH ácidos. Por lo tanto, en teoría las superficies de la hematita están protonadas y por ende deberían estar cargadas positivamente (Cheng *et al.*, 2009). El hecho de que las superficies presenten cargas positivas, le permite adsorber aniones de la interfaz sólido-líquido.

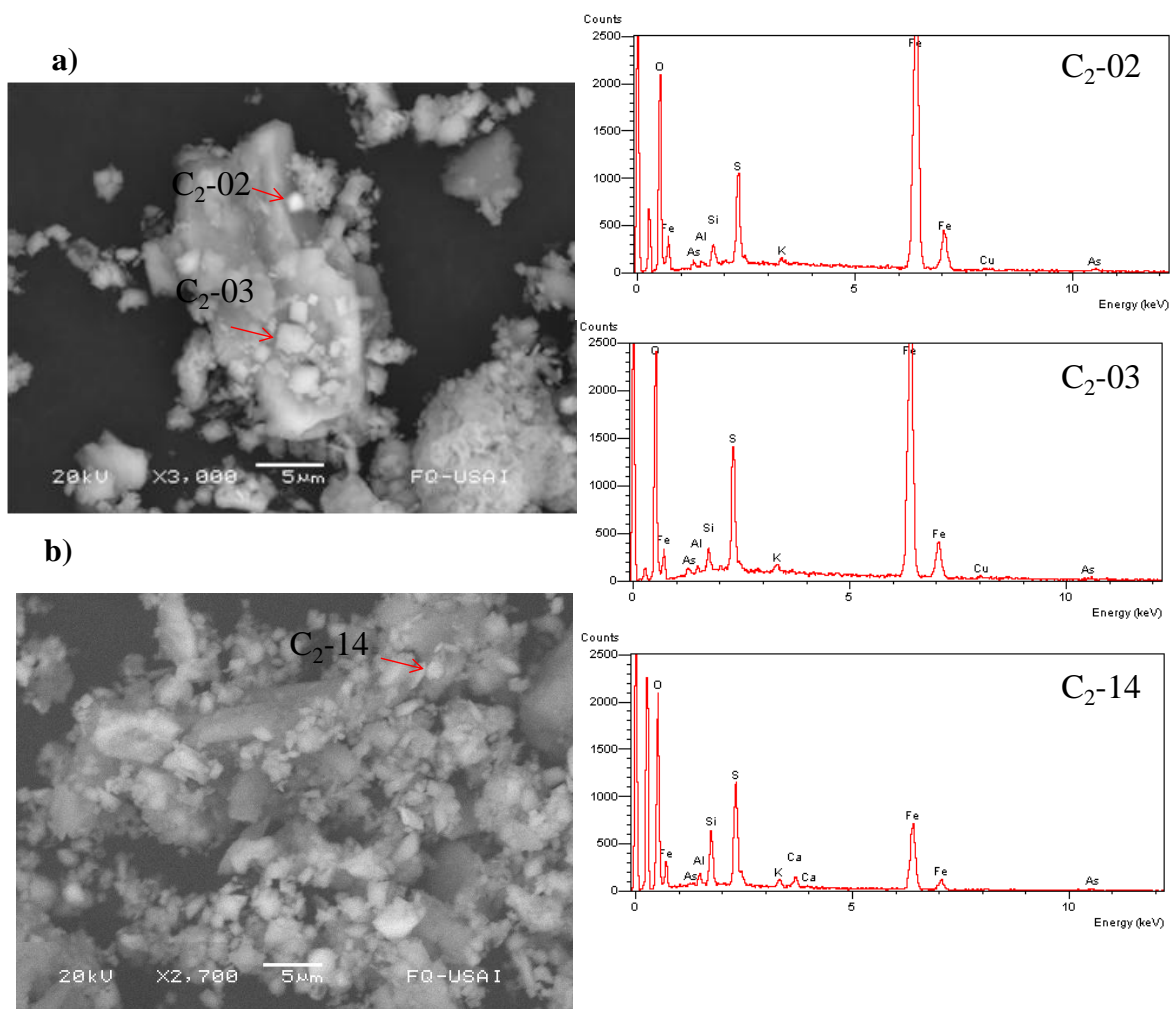
Las especies de As más comunes son los arsenatos y arsenitos y su presencia en medios acuosos dependen de las condiciones de óxido-reducción. Los arsenatos predominan en ambientes oxidantes. Por consiguiente, el As detectado en los lixiviados El Fraile, debería estar presente como  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  y  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  de acuerdo al diagrama de pH vs Eh reportado por Cheng *et al.*, 2009.

La especie de  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  por la carga negativa que presenta puede estar sorbida a la superficie de la hematita, mientras la otra especie sin carga ( $\text{H}_3\text{AsO}_4$ ), es la forma como debería estar el As en los lixiviados ácidos El Fraile.

La fase mineral de jarosita también identificada en los jales El Fraile, puede ser otro mecanismo que regule la movilidad del As. Courtin - Nomade *et al.*, (2003) reportó concentraciones de As 5.7 wt% sorbidas sobre la superficie de jarosita. Otros autores han revelado que esta fase sólida retiene considerables concentraciones de As (Lee *et al.*, 2005).

El control de la movilidad del As por la presencia de fases minerales de hierro, puede ser comprobado con el barrido realizado con el microscopio electrónico (MEB) y los análisis semicuantitativo generados mediante EDS, en las partículas de la muestra compuesta C<sub>2</sub> (Figura 7). Los espectros y análisis semicuantitativo nos indican que el hierro es el elemento más abundante. Así mismo, puede notarse que se encuentran asociados a otros elementos (O, As, Al, Si, S, K, Cu, Pb). De esta asociación puede derivarse la

presencia de jarosita ( $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ ) y hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) ya identificada por DRX. Sin embargo, adicionalmente se puede verificar que estos minerales de hierro, tienen asociados As, Cu y Pb, y posiblemente estar retenidos por procesos de sorción, en la superficie de los óxidos e hidroxisulfatos de hierro.



**Figura 7. Imágenes y espectros generados con técnica de MEB-EDS en muestra compuesta de jal ( $\text{C}_2$ ).**

En los análisis semicuantitativo no ha sido posible diferenciar que fase mineral retiene más As. No obstante, puede observarse que los minerales de hierro identificados

retienen As entre 0.48 % wt - 1.35 %wt. Así mismo, en los análisis podemos confirmar que las fases de hierro, atrapan por procesos de sorción cantidades de otros metales.

Las concentraciones de Cu retenidos oscilan entre 0.43% wt - 0.79% wt. Por lo tanto, se revela que los hidróxidos de hierro, pueden estar reteniendo trazas de cobre, y es la razón por la cual se registran bajas concentraciones disueltas de Cu en los lixiviados sintéticos. En la partícula C<sub>2</sub>-01, se observa que el Pb (7.3% wt) posiblemente está siendo retenido en las fases de hierro en concentraciones importantes (Anexo 10).

Otro aspecto importante que podemos suponer apoyados en los análisis de MEB-EDS, y de la asociación de elementos, es basado en la presencia de feldespatos potásicos (KAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>), los cuales pueden estar reteniendo algunas trazas de As. Recientemente ha sido reportado que los feldespatos tienen la capacidad de retener el As a pH neutros característicos de aguas naturales (Litter *et al.*, 2012).

En otro particular, ha sido reportado que la ferrihidrita retiene considerable concentraciones de As. Sin embargo, la inestabilidad de esta fase en condiciones ácidas y oxidantes, puede permitir la removilización del As.

El Pb es el metal que se encuentran en mayores concentraciones en los jales simples y compuestos. Sin embargo, las concentraciones disueltas en los lixiviados naturales se encuentran por debajo del límite de detección de la técnica de análisis (Tabla 4), y no corresponde con la concentración base seca (mg/kg) detectada en los jales (Pb: 3739.5 - 4590.7).

La geodisponibilidad de un elemento que inicialmente se encuentra contenida en una matriz sólida, está relacionada con la susceptibilidad a la alteración química, así como, de la exposición de la fase sólida a procesos de meteorización (Plumlee, 1994; Smith y Huyck, 1999)

El Pb en los lixiviados naturales El Fraile se encuentre por debajo del límite de detección (Tabla 5), y se justifica por la ocurrencia de procesos de atenuación natural

encargados de controlar la movilidad del Pb. También en los lixiviados sintéticos obtenidos con las diferentes variables experimentales, el Pb se detectó por debajo del límite de detección. Así mismo, otros metales presentan fracciones disueltas muy bajas, comparadas con las detectadas en los lixiviados naturales (Tabla 5).

La beudantita ( $\text{PbFe}_3\text{AsO}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$ ) en el presente estudio, no fue identificada por la técnica de difracción de rayos X, debido posiblemente al traslape de picos de la fase de beudantita con la jarosita. Sin embargo, anteriormente en los jales El Fraile ya había sido identificada y se reportó que controla por procesos de atenuación natural la movilidad del As, Cd, Pb y Zn (Romero *et al.*, 2007)

Los jales El Fraile fueron depositados entre 1950-1960, cuando tuvo auge la minería en Taxco (Talavera *et al.*, 2005), en ese momento es probable que el Pb estaba representado por la galena ( $\text{PbS}$ ). La oxidación de galena por el ion férrico, produce iones disueltos de  $\text{H}^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{2+}$  (Ec. 18). Algunos iones de plomo y sulfatos reaccionan para precipitar como anglesita ( $\text{PbSO}_4$ ). Frau *et al.*, 2009, identificó la anglesita en residuos mineros oxidados generados de la explotación de yacimientos de galena y arsenopirita

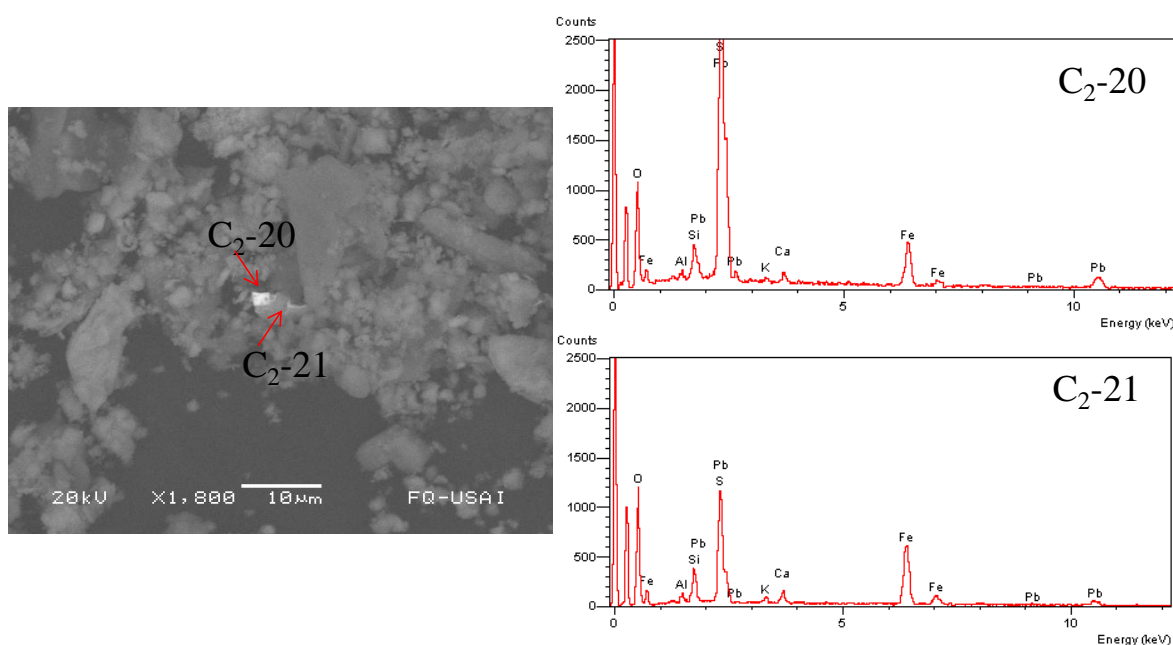
La formación de anglesita ( $\text{PbSO}_4$ ) puede ser la fase sólida que controla las concentraciones disueltas de Pb en los lixiviados El Fraile. La  $\text{PbSO}_4$  es muy estable bajo un amplio rango de valores de pH (0.5 - 5) y condiciones oxidantes (Brookins, D.K., 1988; Roussel *et al.*, 2000).

La anglesita puede producir un efecto de blindaje sobre la superficie de la galena ( $\text{PbS}$ ), hasta el punto de inmovilizar o disminuir la remoción del Pb liberado en la oxidación de galena. También los iones disueltos de Pb podrían estar sorbidos o coprecipitando en los oxihidróxidos de hierro (Lee *et al.*, 2005).

En la imagen generada con MEB-EDS, se observa un revestimiento o costra sobre la superficie de una partícula perteneciente a la muestra compuesta oxidada C<sub>2</sub>. Los espectros generados de esas partículas indican la presencia de O, Si, S, Ca, Fe y Pb y menos representativos por sus pesos elementales (% wt) Al y K (Figura 8).

Los análisis semicuantitativos generados de la partícula que reviste ( $C_2-20$ ) a otra de mayor tamaño ( $C_2-21$ ), nos indican que los elementos mencionados anteriormente tienen un orden de abundancia de acuerdo al peso elemental.

En el revestimiento los elementos de mayor a menor son:  $Pb > O > Fe > S$ , mientras la partícula que es revestida presenta el siguiente orden de abundancia  $O > Fe > Pb > S$  (Anexo 10). Este comportamiento revela que la partícula revestida ( $C_2-21$ ) puede ser el producto de oxidación de la galena, una fase de anglesita asociada con óxidos de hierro. En cambio, el análisis semicuantitativo en la partícula  $C_2-20$ , puede pertenecer a la galena ( $PbS$ ) que no fue identificada por DRX.



**Figura 8. Imagen y espectros generados con técnica de MEB-EDS en muestra de jales Fraile norte ( $C_2$ )**

Romero et al., (2007), colectó lixiviados naturales en la presa de jales El Fraile, y reportó Pb por debajo del límite de detección. De acuerdo al análisis de MEB-EDS logró identificar la presencia de anglesita en jales oxidados y adicionalmente plumbojarosita ( $PbFe^{3+}_6(SO_4)_4(OH)_{12}$ ) en jales medianamente oxidados. La plumbojarosita es un mineral muy estable en condiciones ácidas, prevalecientes en las regiones mineras (Frau *et al.*, 2009). La estabilidad puede ser fundamentada con base a la constante del producto de la

solubilidad (Kps). Chapman *et al.*, 1983, calculó la Kps usando la energía libre de Gibbs de formación, el valor reportado de la constante es Kps:  $10^{-16.28}$ .

Por otro lado, ha sido reportado que la beundantita ( $\text{PbFe}_3\text{AsO}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$ ), es una fase mineral estable bajo condiciones ácidas y controla la movilidad del As y Pb, ya que por procesos de sorción sirve como un mecanismo importante de atenuación natural. Este mineral fue identificado en los jales El Fraile y por supuesto, puede ser un mecanismo adicional que regula las concentraciones disueltas de As y Pb (Romero *et al.*, 2007).

En cuanto a la distribución de metales y metaloides disueltos en lixiviados sintéticos, obtenidos de muestras compuestas de jales ligeramente alterados, se puede observar que la mayoría se encuentran por debajo del límite de detección (Tabla 5). En principio, puede deberse a un proceso de atenuación natural, aunque también una condición del pH y grado de oxidación de los jales.

En los lixiviados sintéticos que presentan un pH de 6.1, se han detectado algunos iones mayoritarios ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ) y otros metales (Mn y Zn). Su presencia en los lixiviados, se debe a la solubilidad de las fases minerales que contienen a estos elementos y al estado de alteración de las muestras de jales.

El yeso y feldespatos identificados en las muestras de jales ligeramente alterados, son las fases minerales que determinan la presencia de los iones de Ca,  $\text{SO}_4^{2-}$  y  $\text{HCO}_3^-$ . En principio el yeso es muy soluble en un amplio rango de valores de pH. Por otro lado, los feldespatos en medios ácidos, se disuelven y generan alcalinidad (Ec. 40). En cuanto, al Mg presente en los lixiviados, puede ser debido a la solubilidad de epsomita ( $\text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), que fue identificada en los jales El Fraile por Talavera *et al.*, (2005).

Las concentraciones disueltas de Mn y Zn, son muy comunes en drenaje neutro, sobre todo cuando existen condiciones apropiadas de potencial redox y están determinadas por la mineralogía de los residuos (Lindsay *et al.*, 2009).



Los diagramas de especiación (Figura 24) realizados en los lixiviados naturales tratados con materiales geológicos, nos indica que la presencia de Zn en los lixiviados tratados que alcanzaron valores de pH entre 6.5-7.0, se debe a la presencia de complejos acuosos neutros ( $\text{ZnSO}_4^0$ ).

Nuestros resultados concuerdan con los trabajos de Nuttall y Younger, (2000), quienes modelaron la distribución de especies de Zn a diferentes valores de pH. De hecho comprobaron que los cambios de pH producen cambios en la distribución de las especies de Zn. De acuerdo a la modelación con WATEQ4F, las especies que predominan a valores de pH entre 6-7 son:  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{ZnCO}_3$ ,  $\text{ZnHCO}_3$ ,  $\text{ZnSO}_4^0$ .

Es muy importante destacar las diferencias que existen en los jales El Fraile, en cuanto al grado de oxidación y consecuentemente el grado de acidez. Los procesos de oxidación alteran la morfología y composición mineralógica de los desechos mineros. La oxidación en los desechos, puede presentarse en estado avanzado o incipiente, y en cierta medida depende del balance entre minerales capaces de generar y neutralizar la acidez y la susceptibilidad y resistencia a la meteorización que tienen los minerales (Smith y Huyck, 1999; Moncur *et al.*, 2005).

Los jales El Fraile, se encuentran alterados (pH: < 3.1) y ligeramente alterados (pH: > 5.5). Los jales fueron generados a partir del método de flotación selectiva y la explotación de yacimientos epitermales de sulfuración intermedia. Así mismo, están expuestos a las mismas condiciones ambientales y mineralógicamente no presentan diferencias.

Adicionalmente, la composición geoquímica de los jales no difiere mucho entre sí, a excepción de las concentraciones de Mn. Los jales alterados presentan los más bajos contenidos de Mn (0.02 % - 0.06 %) en comparación a los detectados en jales ligeramente alterados que presenta una concentración de 0.18 % (Anexo 1 a Anexo 4).

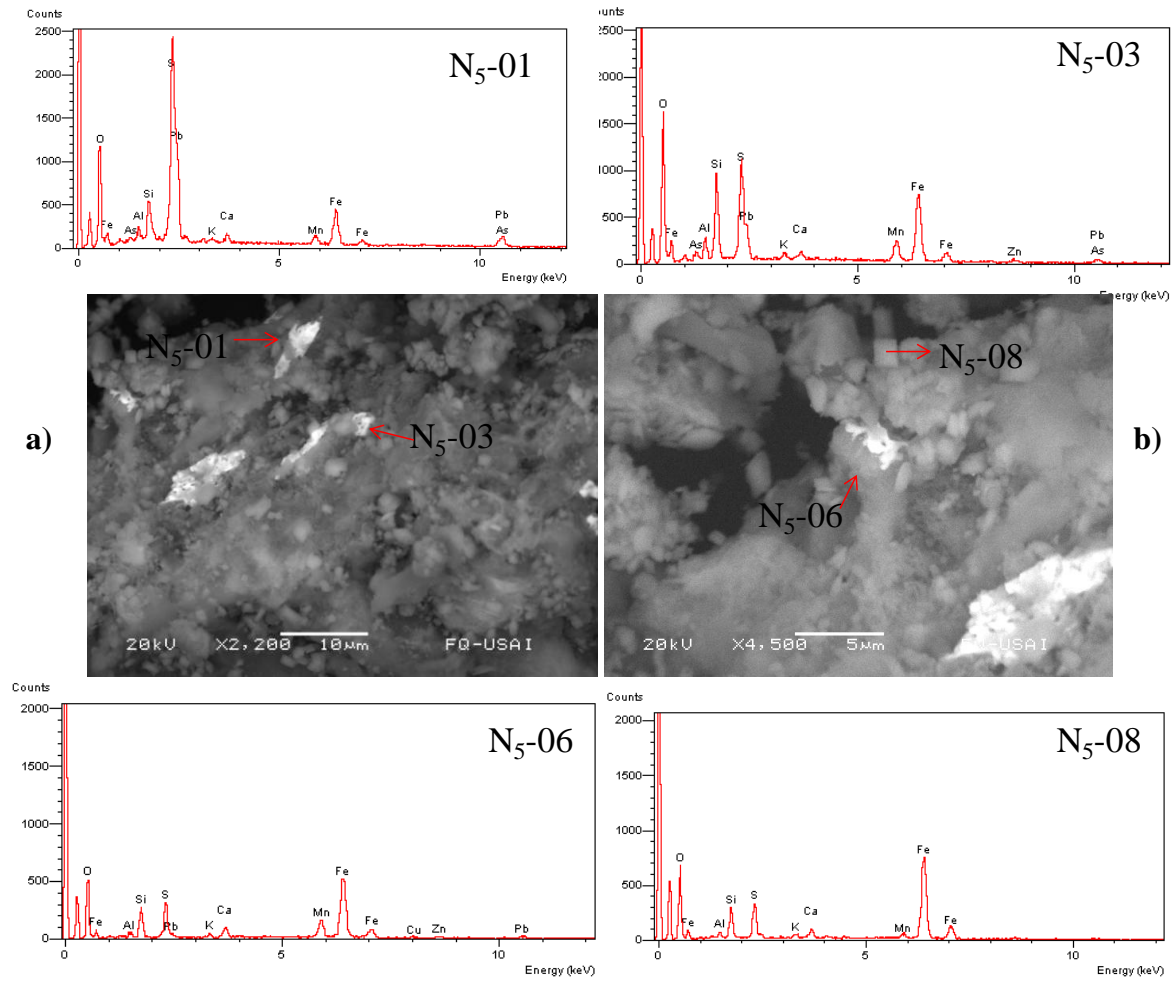
Por otro lado, en el análisis semicuantitativo generado con espectrometría de rayos X con energía dispersa (EDS, siglas en inglés), mediante la técnica de microscopia

electrónica de barrido (SEM, siglas en inglés), se observa la cuantificación de Mn en jales ligeramente alterados, en cambio, en jales alterados no fue detectado (Figura 9, Anexo 10 - 11).

Los oxihidróxidos de Mn son muy variados y se encuentran en diferentes ambientes geológicos. Normalmente se encuentran como mezclas de granos finos. Tienen una baja cristalinidad y presenta una diversidad de estructuras atómicas. Por consiguiente, son muy difíciles de estudiar e identificar (Post, 1999). Por lo tanto, pudiera ser la causa de no ser identificados en nuestra investigación con la técnica de difracción de rayos X.

La abundancia de las concentraciones totales de Mn en los jales ligeramente alterados (562.6 mg/kg - 2195.5 mg/kg), con respecto a las concentraciones en jales alterados (167 mg/kg – 579.4 mg/kg).

La concentración de Mn es la única diferencia que existe entre ambos tipos de muestras, de todos los análisis realizados en los jales. Por lo tanto, es probable que los protones generados durante los procesos de oxidación de sulfuros metálicos, fueran sorbidos por fases sólidas de manganeso, que además pudiera retener otros metales y formar compuestos estables a pH casi neutros (> 5.5). En los espectros generados con EDS, se puede verificar la asociación de varios metales y metaloides (O, Fe, As, Al, Si, S, Pb, K, Ca, Mn, Zn), los picos de mayor intensidad corresponde con la abundancia.



**Figura 9. Imágenes y espectros generados con técnica de MEB-EDS en la muestras de jal Fn<sub>5</sub>.**

Los oxihidróxidos de Mn, se caracterizan por presentar puntos de carga cero (PCC) bajos, similares a los valores reportados para algunos tipos de arcillas. La birnesita, pirolusita, todorokita, criptomelano, tienen PCC que oscilan entre 1.18 - 3.98 (Smith, 1999; Kosmulski, 2002; Tan *et al.*, 2008).

Los valores de pH en los jales ligeramente alterados son  $> 5.5$ . Por lo tanto, el pH es mayor que el PCC de los oxihidróxidos de Mn y teóricamente deberían estar cargados negativamente y por ende sorber protones y cationes metálicos. Si bien es cierto, no fueron identificadas fases de Mn con difracción de rayos X. Sin embargo, la técnica de SEM-EDS, aporta cierta evidencia de su presencia.

La capacidad de adsorción de  $Pb^{2+}$  que tienen las birnesitas sintéticas ((Na,Ca)Mn<sub>7</sub>O<sub>14</sub>·2.8H<sub>2</sub>O) preparadas en medios ácidos, es mayoritariamente determinada por los sitios vacantes de Mn, dicho proceso deriva en la liberación de  $Mn^{2+}$ ,  $H^+$  y  $K^+$  (Zhao, *et al.*, 2009). Recientemente Villalobos *et al.*, (2014), remarcó que las birnesitas sintéticas, retienen As, Pb y Zn, destacando la significativa gran cantidad de capas catiónicas vacantes y sitios de bordes reactivos (12 sitios/nm<sup>2</sup>). Así mismo, sugiere que el  $As^{5+}$ , forma una estructura bidentada sobre los sitios superficiales de coordinación de la birnesita.

Las diferencias en el grado de oxidación y alteración de los jales El Fraile, han sido reportadas por otros autores que han desarrollado investigaciones en el misma área de estudio (Armienta *et al.*, 2003; Talavera *et al.*, 2005). Sin embargo, en ninguno de los trabajos, se explican a que se deben tales diferencias.

En un estudio comparativo, se analizaron jales provenientes de actividades mineras en Taxco. Los jales se caracterizan por presentar un color café (oxidados) y gris (sin signos visibles de oxidación). No obstante, independientemente de la peligrosidad no reportan a que se deben la presencia de diferentes tipos de jales en la misma presa (Romero y Gutiérrez-Ruiz, 2010).

Estudios realizados en varias regiones de México, han reportado jales con diferentes grados de oxidación y/o alteración. La alteración de los jales, se ha asociado al grado de exposición a la intemperie y que los jales más superiores presentan un mayor grado de oxidación. Por otro lado, los jales que no se encuentran alterados coincide con la presencia de calcita (Amézquita-Mendoza *et al.*, 2006; Méndez-Ortiz *et al.*, 2007; Romero *et al.*, 2008; Armienta *et al.*, 2012).

La prueba de balance ácido-base ha sido ampliamente utilizada en el mundo, para valorar la peligrosidad que pudieran representar los jales sin ningún signo de alteración. Sin embargo, la prueba presenta limitantes en cuanto a la sobrevaloración de minerales que generan y neutralizan acidez y por consiguiente se recomiendan pruebas cinéticas para complementar la evaluación de los riesgos ambientales.

Se ha propuesto en México otra metodología, para identificar el riesgo ambiental de los desechos mineros, en la que se consideran principalmente: la geología del yacimiento, forma de mineralización, método de beneficio y textura de los jales (Ramos-Arroyo y Siebe-Grabach, 2006).

En los últimos años con los avances tecnológicos en la caracterización de minerales, se ha comenzado a promover la importancia de la mineralogía para predecir impactos ambientales (Jamieson, 2011). En nuestro caso particular, sugerimos que los contenidos de Mn asociados a posibles fases de manganeso, en jales ligeramente alterados pueden ser el factor que incide en los tipos de alteración detectados en los jales El Fraile.

En la literatura científica no se ha encontrado, el aporte que puede hacer la presencia de oxihidróxidos de Mn, en función de controlar la acidez generada por la oxidación de pirita y otros sulfuros metálicos. Este proceso debería ser un importante mecanismo de atenuación natural, que debe ser estudiado con mayor detalle.

En las presas de jales El Fraile son evidentes los jales de color gris ligeramente alterados y café-amarillo alterados (Fotografía 1b, Fotografía 1d). Así mismo, se observan zonas donde se han formado capas cementantes conocidas en inglés como hardpans. Estas capas se forman debido a la oxidación de minerales primarios, que resultan en la precipitación de fases secundarias de yeso, goetita, hematita, jarosita y conforman la zona activa de oxidación.

Algunas capas presentan mayor estabilidad con relación a otras, la estabilidad depende en cierta medida de los espesores de las capas cementantes. En algunos casos alcanzan hasta espesores de 60 cm entre las capas cementantes y zona activa de oxidación (Romero *et al.*, 2007).

#### **5.4 Peligrosidad de jales de acuerdo a los criterios de la NOM-141**

Las concentraciones totales de los elementos potencialmente tóxicos contenidos en jales, en sí no representan un peligro. Sin embargo, la fracción disuelta (As, Cu, Pb, Zn)

liberada de las fases sólidas (FeAsS, CuFeS<sub>2</sub>, PbS, ZnS etc.) por procesos mecánicos, químicos y biológicos es la que puede ocasionar efectos en la calidad ambiental de los recursos naturales (Plumlee, 1994; Smith y Huyck, 1999).

Las altas concentraciones de Fe, Al, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> y elementos trazas en los lixiviados naturales es congruente con el grado de alteración (oxidación) de los jales y posiblemente de la naturaleza de la formación geológica y presencia de sulfuros metálicos, que es la roca encajonante de los yacimientos epitermales explotados en Taxco, mediante la técnica de minado subterráneo (socavón 1412).

Los depósitos minerales se caracterizan por la presencia de mineralizaciones polimetálicas en profundidad con predominio de Ag, Pb y Zn (Camprubí y Albison, 2006). Las mineralizaciones están asociadas a rocas sedimentarias de la Formación Mezcala y Formación Morelos, así como, a las rocas metamórficas representadas por los esquistos de Taxco, que subyacen a los depósitos minerales (Talavera-Mendoza *et al.*, 2005; Morán-Zenteno *et al.*, 1998).

La concentración total está relacionada con la naturaleza de los residuos mineros y del tipo de yacimiento mineral. Los jales El Fraile fueron generados a partir de la extracción de yacimientos polimetálicos de Ag, Pb y Zn y del beneficio mineral.

Los valores de pH, CE y POR detectados en las soluciones acuosas, indican condiciones ácidas, oxidantes y de alta salinidad, respectivamente y nos sugieren que en los jales, actualmente, hay condiciones para la generación de drenaje ácido (Tabla 5).

La alta carga de contaminantes reflejada en términos de concentración total (Figura 5), sugiere un peligro para el medio abiótico circundante, si se toma en cuenta que los jales están oxidados y sujetos a erosión hídrica y eólica, debido a que fueron depositados sin considerar ningún tipo de control ambiental para evitar su dispersión al entorno.

La carga de contaminantes de los lixiviados naturales depende de la naturaleza geológica de los jales (tipo de yacimiento, mineralogía etc.) y las condiciones químicas

(temperatura, pH, potencial óxido-reducción) y ambientales, a las que se encuentran expuestos los residuos mineros. El manejo tecnológico de los jales, es un factor adicional que determina la geodisponibilidad de EPT (Plumlee *et al.* 1999; Nordstrom 1999; Meza-Figueroa y Maier 2009).

Los jales El Fraile, han sido estudiados por otros autores (Armienta *et al.*, 2003; Talavera-Mendoza *et al.*, 2005; Romero *et al.*, 2007). Los valores de pH y las concentraciones totales de elementos potencialmente tóxicos (EPT) reportadas por estos autores, muestran cierta similitud con nuestros datos. En el sentido que predominan los jales alterados y ligeramente alterados y se encuentran entre los intervalos de concentración total reportados por los autores.

Particularmente, los rangos de concentración del As y Cu en el presente estudio se encuentran entre los rangos reportados por estos autores. Sin embargo, existen concentraciones totales de Cd, Mn, Pb y Zn (Armienta *et al.*, 2003; Talavera-Mendoza *et al.*, 2005; Romero *et al.*, 2007) en estas investigaciones, que son mayores que los reportado por Corrales-Pérez y Romero, (2013). De tal forma, que las diferencias en las concentraciones de EPT indican la heterogeneidad o variabilidad de los jales.

Los procesos de oxidación que predominan en los jales y galería subterránea han derivado en la generación de acidez, lo cual se manifiesta en los valores de pH tanto en los jales como en los lixiviados. Se puede sugerir que la generación de acidez, se debe a la oxidación de la pirita, de acuerdo a las reacciones (Ec. 1 a Ec. 3) que han sido reportadas en la literatura especializada (Lin, 1997; Nordstrom y Southam, 1997).

Como se puede verificar en las reacciones, la oxidación de la pirita, libera acidez ( $H^+$ ), hierro ( $Fe^{2+}$ ) y sulfatos ( $SO_4^{2-}$ ), que subsecuentemente se oxida a  $Fe^{3+}$ . El ión férrico puede tomar dos vías, precipitar como ferrihidrita ( $Fe(OH)_3$ ) o ejercer el papel de oxidante de acuerdo a la reacción de la ecuación 4.

#### 5.4.1 Lixiviados naturales generados de presas de jales y socavón 1412

Las variaciones en el grado de acidez que registran los lixiviados naturales, puede ser explicado mediante las reacciones químicas descritas en el marco teórico. En principio el lixiviado N<sub>1</sub>, presenta mayor acidez y por ende mayores concentraciones de sulfatos y EPT disueltos, en comparación a los lixiviados N<sub>2</sub> y S<sub>1</sub> (Figura 10). Este comportamiento, puede ser debido, a que en medios ácidos se favorece la disolución de minerales que contienen a estos EPT (Plumlee *et al.*, 1999).

La caracterización de los jales Fraile norte y Fraile sur con base a la distribución de la concentración total de EPT no difiere entre sí. Por el contrario, a pesar que las concentraciones de hierro (Fe<sub>2</sub>O<sub>3t</sub>) en jales no difieren entre sí, se han detectado diferencias en las concentraciones disueltas de Fe en los lixiviados naturales.

El lixiviado N<sub>1</sub> fue colectado del sitio donde se conformó la muestra compuesta C<sub>1</sub>. El lixiviado N<sub>2</sub> se recolectó del lugar que se formó la muestra compuesta C<sub>4</sub> y finalmente el lixiviado S<sub>1</sub>, se colectó de la presa El Fraile sur, donde se conformó la muestra C<sub>6</sub>. Estos jales compuestos presentan concentraciones de hierro (Fe<sub>2</sub>O<sub>3t</sub> %) de 16.08, 15.60 y 13.33 respectivamente (Anexo 3).

Las menores concentraciones de hierro detectadas en los lixiviados N<sub>2</sub> (459.3 mg/L) y S<sub>1</sub> (716.6 mg/L), es debido a la formación de fases minerales de hierro estable en condiciones oxidantes, que difieren en tipo y abundancia, posiblemente del sitio donde se colectó el lixiviado N<sub>1</sub> (1505.0 mg/L). El Fe<sup>3+</sup> generado de la oxidación de pirita, puede ser hidrolizado y precipitar como fases cristalinas y amorfas de oxihidroxisulfatos de hierro (Johnson *et al.*, 2000). Así mismo, Ramirez–Mendez y Armienta–Hernandez, 2012, reportan que la presencia de hierro disuelto en aguas ácidas, es favorecida por la disolución de hidróxidos de hierro, los cuales son solubles a pH de 2.8.

La superioridad del lixiviado N<sub>1</sub> en términos de acidez (pH: 2.0) se debe a la etapa cuatro de oxidación de la pirita. La oxidación de pirita por Fe<sup>3+</sup> genera mayor cantidad de



moles de hidrógeno (Ec. 4). En consecuencia, puede ser la explicación de la mayor acidez detectada en el lixiviado N<sub>1</sub>.

Por otro lado, la acidez y las concentraciones de sulfatos y hierro liberadas durante la oxidación de la FeS<sub>2</sub> y otros sulfuros metálicos, son congruentes con los altos valores de conductividad eléctrica determinado en los jales y lixiviados naturales y de esta forma se confirma la generación de drenaje ácido de minas. No obstante, hay que tener presente que en la literatura ha sido reportado concentraciones disueltas de ciertos EPT (As, Mo, Zn etc.) a pH básicos (Nordstrom, 2011; Nuttaly y Younger, 2000).

Las condiciones de acidez, inciden en las altas concentraciones de Ca y Mg (Figura 10a), generadas por la disolución de carbonatos y aluminosilicatos (CaCO<sub>3</sub>, CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) que contienen estos iones (Ec. 21, Ec. 22, Ec. 39). Adicionalmente, a las que pudieran ser generadas de la disolución del yeso (Ec. 58).

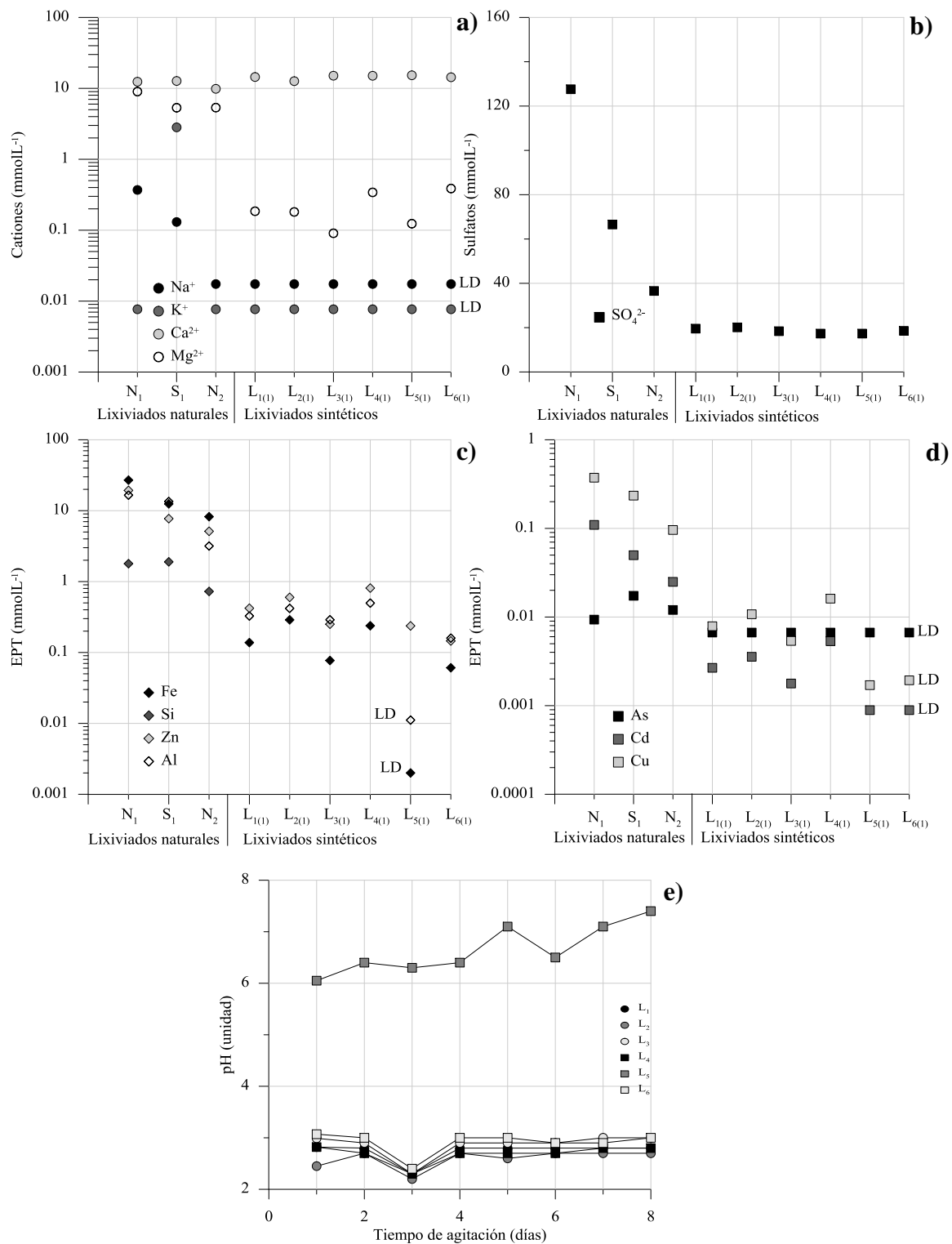


Figura 10. Distribución de concentración disueltas de iones mayoritarios y elementos potencialmente tóxicos en lixiviados naturales y sintéticos.

La peligrosidad de los jales representa un riesgo latente para el medio abiótico circundante, debido a que las condiciones climáticas prevalecientes en la zona donde, favorecen la formación de drenaje ácido con elementos potencialmente tóxicos disueltos que contaminan cuerpos de agua superficiales (río Cacalotenango) y que podría contaminar los acuíferos de la zona.

La naturaleza tóxica de los jales y las condiciones climáticas en la zona, favorecen el transporte de altas cargas de partículas en suspensión, que son depositadas en el río Cacalotenango por procesos de erosión hídrica. Por lo tanto, los sedimentos pueden almacenarse en el fondo del lecho del río y convertirse en una trampa de contaminantes, que pueden ser liberados, si las condiciones de pH del río se vuelven ácidas y por consiguiente, adicionalmente convertirse en una fuente de contaminación que alteraría la composición química y equilibrio ecológico del río Cacalotenango.

Recientemente Méndez-Ramírez y Armienta-Hernández, (2012) reportaron que las aguas del río Cacalotenango, se caracterizan por presentar valores de pH básicos (8.2), bajas concentraciones de sulfatos (~ 5 meq/L) y algunos elementos trazas (Zn, Cu, Cd) menor al límite de detección. Sin embargo, el río Taxco al pie de los jales Guerrero, presenta pH ácido (2.8), con concentraciones altas de sulfatos (> 50 meq/L) y los iones bicarbonatos no fueron detectados. Así mismo, en las aguas detectaron la presencia de trazas en concentraciones variables (1.73 mg/L (Cd), 3.94 mg/L (Cu) y 245 mg/L (Zn).

La alcalinidad del río Taxco al pie de los jales Guerrero ha sido agotada, la cual en cierta medida ha de ser favorecida por el bajo caudal del flujo ( $0.023 \text{ m}^3/\text{seg}$ ) y por lo tanto, las condiciones físicas-químicas en el río Taxco, favorecen la presencia de elementos trazas.

Por consiguiente, el caso anteriormente descrito, puede servir de ejemplo para prevenir la contaminación puntual del río Cacalotenango por vertido de drenaje ácido, considerando que puede ocurrir bajo las mismas condiciones del río Taxco.

En el anexo normativo 1 de la Norma Oficial Mexicana 141 (NOM-141-SEMARNAT-2003), se establece el procedimiento para evaluar la peligrosidad de jales generados del beneficio de yacimientos metálicos y no metálicos.

El primer método consiste en determinar la extracción de los constituyentes tóxicos de los residuos mineros y determina la peligrosidad en función de la movilidad de los elementos potencialmente tóxicos (EPT) a través de la prueba de agua en equilibrio con dióxido de carbono.

Posteriormente los lixiviados acuosos (sintéticos) generados a partir de los desechos, son comparados con los límites máximos (mg/L) establecidos en la Norma Oficial Mexicana 052 (NOM-052-SEMARNAT-2005). Si los valores en los lixiviados sintéticos son mayores a los establecidos en la NOM-052 (As: 5.0, Ag: 5.0, Ba: 100, Cd: 1.0, Cr: 5.0, Hg: 0.2, Pb: 5.0, Se: 1.0), estos se clasifican como residuos peligrosos.

De los constituyentes tóxicos listados en la NOM-052, la mayoría (Ag, Ba, Cr, Pb) Se) en los lixiviados naturales se encuentran por debajo de los límites de detección de la técnica de análisis. Particularmente, las concentraciones de As en los tres tipos de lixiviados naturales ( $N_1$ ,  $N_2$ ,  $S_1$ ) son menores que el límite máximo permisible de 5 mg/L establecido en la NOM-052 (SEMARNAT 2005).

El cadmio es el único metal en los lixiviados naturales que se encuentra por encima del valor guía ( $> 1.0$  mg/L) establecido en dicha norma y por consiguiente los lixiviados son clasificados como peligrosos.

Existen otros metales como: Al, Cu, Fe, Mn, Zn, que no aparecen reportados en la NOM-052, y que deberían ser de interés ambiental, por los efectos tóxicos que pueden causar en los seres humanos y medio ambiente en general. Estos elementos han sido normados por otras agencias internacionales de protección ambiental (EPA, 1986; CCME, 2008).

#### 5.4.2 Lixiviados sintéticos de acuerdo al protocolo de la NOM-141

En los lixiviados sintéticos (18hrs: L<sub>1(1)</sub>, L<sub>2(1)</sub>, L<sub>3(1)</sub>, L<sub>4(1)</sub>, L<sub>5(1)</sub>, L<sub>6(1)</sub>) generados de soluciones acuosas en contacto con jales alterados (C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>, C<sub>4</sub>, C<sub>6</sub>) y ligeramente alterados (C<sub>5</sub>), se han detectado diferencias en los valores de pH. En las muestras alteradas los pH oscilan entre 2.5 - 3.1, con conductividades eléctricas (CE) entre 2.6 - 2.9 mS/cm y potenciales óxido-reducción (POR) que van desde 412.3 hasta 430.5 mV (Tabla 5).

Estos parámetros en la muestra ligeramente alterada son diferentes (pH: 6.1, CE: 2.0 mS/cm, POR: 290.0 mV). Los menores valores de POR en la muestra ligeramente alterada nos sugieren, que los jales se encuentran menos oxidados con respecto a los jales alterados.

Los iones mayoritarios en los lixiviados sintéticos (Tabla 5) presentan los siguientes intervalos de concentración (mg/L): Ca<sup>2+</sup> (507.0 - 603.1), Mg<sup>2+</sup> (2.2 - 9.4), Cl<sup>-</sup> (0.9 - 2.1), SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (1661.0 - 1931.0). Los iones de sodio y potasio no fueron detectados en ninguna de las muestras líquidas.

Por otro lado, los bicarbonatos únicamente fueron detectados en la muestra ligeramente alterada (50 mg/L). Los otros iones en la muestra ligeramente alterada presentaron las siguientes concentraciones: Ca<sup>2+</sup>: 612.7, Mg<sup>2+</sup>: 3.0, Cl<sup>-</sup>: 0.9, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>: 1661.0.

En cuanto a los elementos potencialmente tóxicos (EPT) en lixiviados sintéticos generados de jales alterados (JA), las concentraciones disueltas oscilan en los siguientes intervalos: Al: 4.3 - 13.4, Cd: 0.1 - 0.6, Cu: 0.3 - 0.9, Fe: 3.4 - 16.1, Mn: 2.2 - 13.2, Zn: 9.5 - 53.0. En cambio, ciertos elementos (Al, Cd, Cu, Fe) en el lixiviado sintético L<sub>5(1)</sub> se encuentran por debajo del límite de detección. De los EPT descritos, solamente en L<sub>5(1)</sub> fueron detectados el Mn (7.6) y Zn (15.5).

Otros constituyentes inorgánicos (As, Ag, Ba, Co, Cr, Ni, Pb) en ambos tipos de lixiviados, están por debajo del límite de detección. El Co y Cr, en los jales también no fueron detectados, por lo tanto, es la razón de la ausencia en lixiviados sintéticos. De igual

manera, el Ni fue detectado cerca del límite de detección, en las muestras simples de jales Fn<sub>8</sub> y Fn<sub>12</sub>. En las muestras compuestas de jales el Ni se encontró por debajo del límite de detección (Anexo 1, Anexo 2)

En los lixiviados sintéticos preparados a partir de la NOM-141 (SEMARNAT-2003), se puede observar la diferencias en la cuantificación de la fracción soluble y movilidad de ciertos metaloides y metales con relación a la concentración total.

En el anexo 8 podemos verificar que Cd (39.5% - 66.2%), Mn (21.5% - 65.5%) y Zn (29.2% - 76.2%) en lixiviados sintéticos preparados a partir de jales alterados, presentan mayor movilidad que As (nd), Ba (nd), Cu (4.7% - 16.6%), Fe (0.07% - 0.32%) y Pb (nd), debido a la química particular de cada elemento, a la mineralogía y a las condiciones prevalecientes en los jales.

En el caso de la movilidad del Cd, Mn y Zn, puede deberse a que están en forma de oxihidróxidos metálicos, los cuales son muy solubles en medios ácidos. Los índices de saturación calculados mediante Visual minteq, nos confirman que en medios ácidos, la distribución de las especies iónicas de estos metales se encuentra en forma disuelta, mientras el As, Ba, Cu, Fe y Pb, a pesar que se encuentran en condiciones oxidantes, se encuentran formando parte de fases estables de óxihidroxidos de hierro. En el caso de Ba y Pb, puede deberse a la formación de barita (BaSO<sub>4</sub>) y anglesita (PbSO<sub>4</sub>), los cuales son estables a pH ácidos.

En los lixiviados sintéticos, algunos de los constituyentes inorgánicos (As, Ag, Ba, Cr, Pb) regulados en la NOM-052(SEMARNAT-2005), se encuentran por debajo del límite de detección de la técnica de análisis. Por otro lado, de todos los metales normados en la NOM-052 solamente fue detectado Cd. Las concentraciones disueltas varían entre 0.1 mg/L y 0.6 mg/L y de acuerdo al límite máximo permisible regulado en la NOM-052, no es peligroso.

En los lixiviados naturales ácidos, las concentraciones de Cd oscilan entre 2.8 mg/L – 12.3 mg/L, y con base a la NOM-O52, los jales El Fraile son clasificados como

peligrosos. Con la salvedad que los lixiviados naturales ácidos no son obtenidos con solución extractante, sino que son colectados en condiciones reales de campo.

En este sentido, surge una contrariedad con respecto a la peligrosidad de los residuos. Es decir, que el extracto o lixiviado sintético, obtenido a través del procedimiento de extracción de constituyentes tóxicos (NOM-141), no es peligroso, en cambio los lixiviados ácidos, generados sobre la presa de jales El Fraile, en época húmeda son peligrosos.

Es importante destacar, que en caso de no haber colectado lixiviado natural y solamente haber procedido a utilizar el método de extracción de metales y metaloides (NOM-141), se hubiera valorado que los residuos de la presa El Fraile no son peligrosos, cuando en realidad en condiciones de campo son peligrosos.

En zonas húmedas es preferible obviar el método de extracción y asegurar la colecta de lixiviado natural en época de lluvias. Por lo tanto, las campañas de muestreo para valoración de peligrosidad de jales, deben planificarse en función de la pluviosidad de la zona de estudio. Sin embargo, en las zonas secas se deberán considerar las limitantes del método de extracción y tener presente las variaciones realizadas al protocolo de extracción, mediante pruebas en lotes, que se discutirán más adelante.

Los valores de pH, CE y POR en lixiviados naturales (LN) y lixiviados sintéticos (LS) obtenido a partir de JA son muy similares entre sí. Sin embargo, las concentraciones disueltas de iones mayoritarios y EPT en los LS, son menores en varios órdenes de magnitud, con respecto a las detectadas en los LN (Figura 10).

De esta manera, se confirma las limitantes analíticas de la prueba de agua en equilibrio con dióxido de carbono (SEMARNAT 2003), en cuanto a las concentraciones de constituyentes inorgánicos, aunque los parámetros generales (pH, CE, POR) determinados con el método, si simulan las características de los LN en campo.

Las inconsistencias detectadas y limitaciones analíticas del método propuesto en la NOM-141-SEMARNAT 2003, en cuanto a la valoración de la peligrosidad de los residuos mineros, puede contribuir a elaborar conclusiones erróneas, causando a mediano y largo plazo graves repercusiones ambientales y efectos a la salud humana, de quienes habitan en los alrededores de los depósitos de jales El Fraile.

Por consiguiente, dada la importancia de establecer métodos analíticos más precisos y confiables, para valorar la peligrosidad de desechos mineros, se realizaron algunas variantes al método de agua en equilibrio con dióxido de carbono.

En la NOM-052 (SEMARNAT, 2005), no se encuentran listados como constituyentes tóxicos Al, Cu, Mn y Zn. Estos metales se encuentran en concentraciones altas en los lixiviados naturales y de acuerdo a la normas internacionales EPA, (1986) y CCME, (2008), éstas concentraciones son perjudiciales para la fauna acuática. Por lo tanto, considerando la toxicidad que representa para la fauna acuática, deberían ser incluidos en la lista de constituyentes tóxicos de la NOM-052.

#### *5.4.3 Variaciones al protocolo de prueba de la NOM-141*

Las inconsistencias detectadas entre los lixiviados naturales y lixiviados sintéticos en términos de concentraciones disueltas de metales y metaloides, nos permitió proceder a realizar algunas variantes propuesta en el método de extracción de constituyentes tóxicos (NOM-141).

Por otro lado, ya había sido comprobado anteriormente que la composición química de los lixiviados sintéticos es muy diferente de la química de los lixiviados naturales. Romero *et al.*, (2007), preparó lixiviados sintéticos de los jales El Fraile por el método propuesto por Martycak *et al.*, (1994), debido a que las condiciones climáticas, no permitieron la recolecta de lixiviados naturales.

El método propone utilizar una relación de mezcla de 1:3 (50 g de jales mezclados con 150 ml de agua destilada), con tiempos de agitación de 8 días. En esas condiciones los



lixiviados sintéticos presentaron composición química similar a química de los lixiviados naturales colectados en campo por Romero *et al.*, (2011).

En otra investigación realizada por Romero *et al.*, (2011), se prepararon lixiviados sintéticos a partir de los jales El Fraile, con el método de extracción propuesto en la NOM-141. En este estudio se plantea que los lixiviados sintéticos, muestran muchas discrepancias con las concentraciones naturales, por lo tanto, no es apropiado para el estudio de la peligrosidad de jales. Finalmente, reporta que con el método propuesto por Martycak *et al.*, (1994), se obtienen lixiviados que representan más las características de los lixiviados en campo.

Otros estudios han reportado que a menores relaciones de mezclas y mayores tiempos de agitación, permiten obtener lixiviados sintéticos más representativos de las condiciones reales de campo (Doye y Duchesne, 2003; Aguilar *et al.*, 2007).

#### 5.4.3.1 Relación 1:20 vs tiempos de agitación de 18 hrs y 192 hrs

En lixiviados sintéticos ( $L_1$ ,  $L_2$ ,  $L_3$ ,  $L_4$ ,  $L_5$ ,  $L_6$ ) obtenidos a partir de muestras compuestas de jales ( $C_1$ ,  $C_2$ ,  $C_3$ ,  $C_4$ ,  $C_5$ ,  $C_6$ ), con relación 1:20 y con tiempos de agitación de 18 horas y 192 horas, se observan algunas diferencias con base a los tiempos de agitación (Anexo 5).

Los valores de pH y CE medidos en lixiviados sintéticos ( $L_{1(8)}$ ,  $L_{2(8)}$ ,  $L_{3(8)}$ ,  $L_{4(8)}$ ,  $L_{6(8)}$ ) obtenidos a partir de JA ( $C_1$ ,  $C_2$ ,  $C_3$ ,  $C_4$ ,  $C_6$ ), con relación 1:20 y con tiempos de agitación 192<sub>hrs</sub> (8), nos indican que son muy similares entre sí (Anexo 5). La similitud de los valores de pH y CE en cada lixiviado, puede ser debido a la estabilidad y equilibrio alcanzando con tiempo de 192<sub>hrs</sub> (Figura 10e).

Por el contrario, el lixiviado “ $L_{5(8)}$ ”, obtenido de jales ligeramente alterados (JLA) ( $C_5$ ), presenta variaciones en los valores de pH, con mayor tiempo de agitación. Es decir, que a mayor tiempo de agitación aumenta los valores de pH.

El POR medido en ambos tipos de lixiviado sintético (LS), registra mayores valores con tiempo de 192<sub>hrs</sub> con respecto a los valores alcanzados con 18<sub>hrs</sub>. Es decir, que el tiempo de agitación debería de promover la liberación del oxígeno que se encuentra entre los microporos de las partículas (Figura 11a).

Por otro lado, en los LS generados de JA, se han determinado la presencia de metales disueltos en las siguientes concentraciones (mg/L): Al (5.5 - 15.4), Cd (0.1 - 0.5), Cu (0.4 - 0.8), Fe (2.3 - 42.0), Mn (2.0 - 12.7), Zn (9.3 - 62.3). Los primeros cuatro metales no fueron detectados en el “L<sub>5(8)</sub>”, igual que lo sucedido en “L<sub>5(1)</sub>” (Anexo 5).

Existen otros metaloides y metales (As, Ag, Ba, Co, Cr, Ni, Pb) en los LS, que no fueron detectados al aumentar el tiempo de agitación, todos a excepción del As, tampoco fueron detectados en los lixiviados naturales El Fraile (Tabla 5). La ausencia del Co, Cr y Ni en los lixiviados naturales y lixiviado sintético, es debido a que no fueron detectados en las muestras de jales y en el caso del Ni fue detectado únicamente en la muestra C<sub>5</sub> (Anexo 2).

Por otro lado, la no detección de Ag, Ba y Pb en LS preparados con diferentes tiempos de agitación, se debe a que estos metales en los jales, pueden estar formando parte de fases minerales estables en condiciones de acidez. De igual modo, estos metales no fueron detectados en los lixiviados naturales (Tabla 5), de esta forma se confirma una evidencia de la ocurrencia de procesos de atenuación natural descrita con anterioridad en el acápite 5.3. En otro particular, podemos asegurar que los tiempos de agitación de 18<sub>hrs</sub> y 192<sub>hrs</sub>, no favorece la presencia de estos metales en ambos tipos de lixiviados (Anexo 5).

De manera general podemos observar que los experimentos realizados en LS obtenidos de JA y JLA, con relación 1:20 y tiempos de agitación de 18<sub>hrs</sub> y 192<sub>hrs</sub>, no presentan un efecto significativo en el aumento de las concentraciones de ciertos elementos químicos (Figura 11).

En el caso del Cd y Cu se sugiere que las variaciones mínimas de pH en LS ácidos, no son un factor que inciden en la distribución de ambos metales (Anexo 5). Por lo tanto, la

mineralogía de los jales podría estar ejerciendo un papel importante, en el control de estos metales.

De acuerdo a la técnica de DRX, no fue identificada una fase primaria o secundaria que contenga exclusivamente al Cu. Sin embargo, fueron identificadas fases de hematita y jarosita, las cuales podrían estar controlando la movilidad del Cd y Cu. En los análisis semicuantitativo generados con MEB-EDS, se puede inferir que la hematita puede estar reteniendo al Cu por procesos de sorción.

Las concentraciones de Cu retenidos oscilan entre 0.43% wt - 0.79% wt (Anexo 10). En la literatura científica se ha reportado la sorción de estos cationes metálicos sobre la superficie de los hidróxidos de hierro (Lee *et al.*, 2005).

En otro particular, las concentraciones de Al, Fe, Mg, Mn y Zn en algunas muestras, pareciera son influenciadas por el tiempo de agitación (Figura 11). Las concentraciones de estos metales son mayores con 192<sub>hrs</sub> de agitación. Por otro lado, depende del pH o grado de alteración de las muestras de jales a partir de donde fueron generados los LS. El lixiviado sintético “L<sub>2</sub>”, presenta el pH más ácido (Figura 11a) y las más altas concentraciones disueltas de Al, Fe, Mg, Mn y Zn (Figura 11d).

En principio la muestra “L<sub>2</sub>”, fue el único lixiviado que experimentó aumentos en todas las concentraciones de Al, Fe, Mg, Mn y Zn, utilizando mayor tiempo de agitación (Figura 8d). No obstante, en el resto de muestras líquidas, en ocasiones aumentan los contenidos de Al (L<sub>1</sub>, L<sub>6</sub>), Fe (L<sub>1</sub>, L<sub>4</sub>), Mg (L<sub>3</sub>, L<sub>4</sub>, L<sub>5</sub>), Mn (L<sub>1</sub>) y Zn (L<sub>3</sub>) con tiempo de 192<sub>hrs</sub>, pero en otras situaciones disminuye. Es decir, que hay lixiviados que presentan mayor concentración de Al (L<sub>3</sub>), Fe (L<sub>6</sub>), Mg (L<sub>1</sub>, L<sub>6</sub>), Mn (L<sub>4</sub>, L<sub>5</sub>, L<sub>6</sub>) y Zn (L<sub>1</sub>, L<sub>4</sub>, L<sub>5</sub>, L<sub>6</sub>) con tiempo de agitación de 18<sub>hrs</sub> (Figura 11).

Este comportamiento puede ser debido a los valores de pH alcanzados en los lixiviados sintéticos con diferentes tiempos de agitación. En el lixiviado “L<sub>2</sub>”, se observa claramente la influencia del tiempo de agitación en las concentraciones disueltas de Al, Fe, Mg, Mn y Zn. Los valores de pH en el lixiviados “L<sub>2</sub>” son < 2.7, mientras en los otros

lixiviados sintéticos (L<sub>1</sub>, L<sub>3</sub>, L<sub>4</sub>, L<sub>5</sub>, L<sub>6</sub>) son > 2.8. Es decir, que posiblemente las fases que contienen a estos metales, son más solubles a pH < 2.

Pruebas de lixiviación fueron utilizadas para evaluar la oxidación de sulfuros y la influencia de los procesos de atenuación del As y metales trazas en residuos mineros de una mina de Wolframio en Korea. En las pruebas no se observaron diferencias significativas del efecto de los tiempos de agitación, sobre las concentraciones disueltas de As, Cu, Pb y Zn, en comparación a la concentración total detectada en los sólidos (Lee *et al.*, 2005).

En el caso del SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> y Ca<sup>2+</sup> en la mayoría de muestras líquidas, se ha detectado disminución en las concentraciones en ambos iones, con mayor tiempo de agitación. Los iones de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (L<sub>4</sub>) y Ca<sup>2+</sup> (L<sub>2</sub>) experimentaron aumentos con tiempos de 192<sub>hrs</sub>, solamente en una muestra para cada caso. En lo que respecta a distribución de concentraciones disueltas de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> con tiempos de lixiviación de 18<sub>hrs</sub> y 192<sub>hrs</sub>, se observa que generalmente las mayores concentraciones de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> se obtienen con tiempos de agitación de 18<sub>hrs</sub> (Figura. 11b).

En pruebas experimentales realizadas con desechos de rocas de mina y suelos contaminados. Se cuantificaron las concentraciones disueltas de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> obtenidas de mezclas de sustratos con ácido nítrico 0.001 - 0.1 M (1:20), y tiempos de agitación de 30 días. Las mayores concentraciones de sulfatos se obtienen el primer día de agitación, después hasta el último día de lixiviación, se alcanzan mayores concentraciones, lo cual se atribuyen a la oxidación y disolución de sulfuros minerales (Lee *et al.*, 2005).

En nuestro caso particular, no existen aumentos en los iones de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> con mayores tiempos de lixiviación, ni cambios significativos de pH, que aseguren la oxidación y disolución de sulfuros. En todo caso, lo que puede estar ocurriendo, es que el yeso (CaSO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O) presente en los jales, es la fase mineral que controla la movilidad de los iones SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> y Ca<sup>2+</sup> y por lo tanto, debido a su alta solubilidad, la mayor cantidad de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> es liberada con tiempos de 18<sub>hrs</sub>.

La distribución de las concentraciones totales de metales y metaloides base seca en jales, fueron utilizadas para orientar mapeos elementales con la técnica de MEB-EDS, con la finalidad de identificar posibles asociaciones con contaminantes normados en la NOM-141.

La microsonda electrónica modelo JEOL JXA-8900R fue utilizada para generar imágenes composicionales. Los análisis realizados en la submuestra Fn<sub>5</sub>, en cuanto a la distribución elemental de Ba, Cd, Cu, Pb y Zn, nos sugiere que a pesar que algunos (Pb y Zn) se registran en altas concentraciones, no se observa en las imágenes composicionales su abundancia con respecto a la señal de intensidad del metal que se analizó al momento del análisis.

En cambio, en las imágenes composicionales generadas con respecto al Ca, S y Fe, si fue observada una distribución composicional más definida (Anexo 25), de la cual podría generarse asociaciones minerales. Existen pequeñas áreas para algunos metales que representan alta señal de intensidad, que coinciden entre sí, con otros elementos.

En el caso del mapa composicional generado para Ca y S, existen sectores que coinciden ambos elementos, por lo tanto, se podría atribuir a la presencia de yeso que fue identificada por difracción de rayos X. De igual manera, para el Fe y K, que pudiera ser relacionado con la presencia de jarosita. Así mismo, existe áreas donde el Fe y As son coincidentes y se sugiere que el As, esta sorbido a fases de hierro.

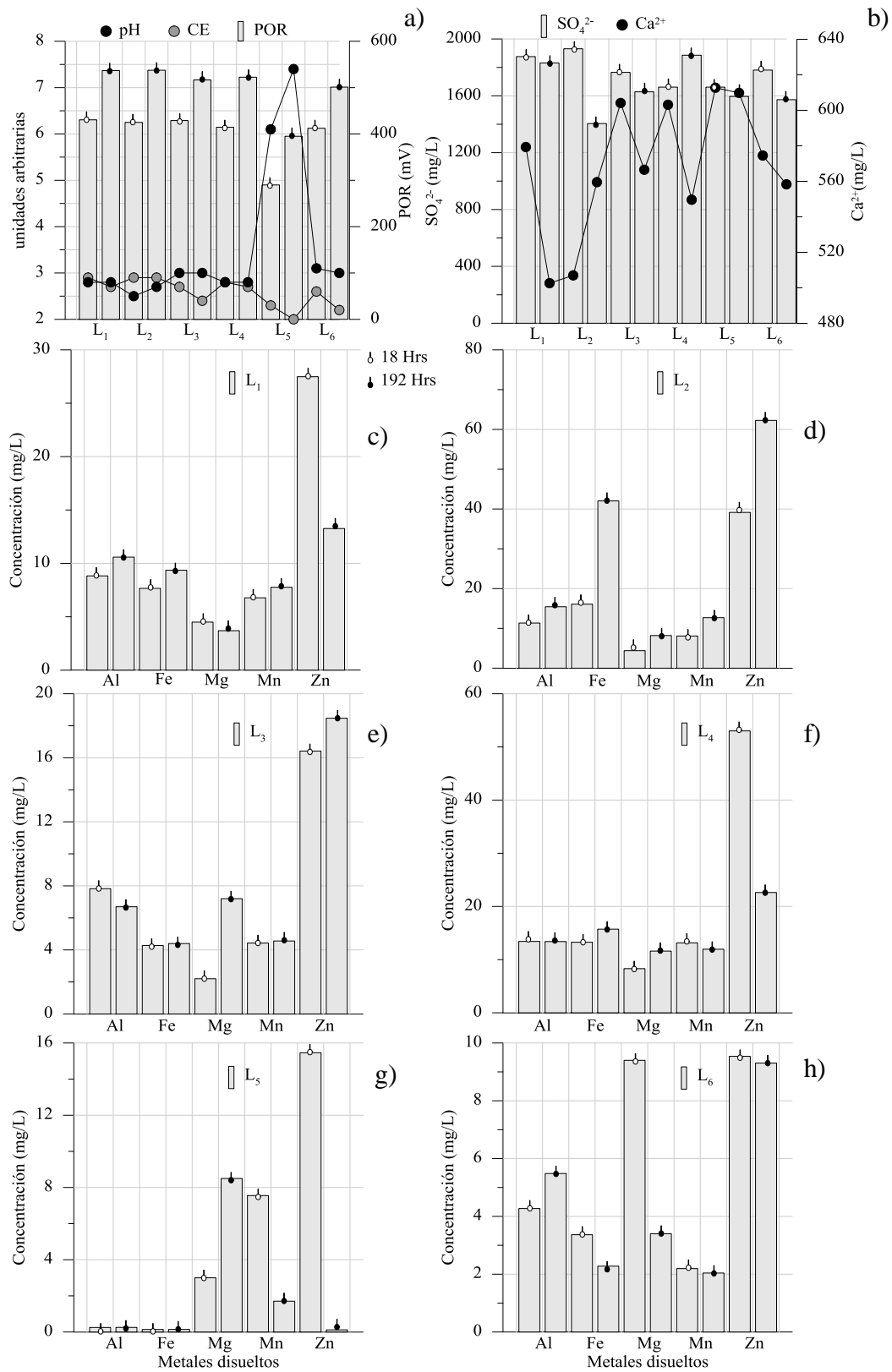


Figura 11. Distribución de metales en lixiviados sintéticos obtenidos de muestras compuestas, en relación 1:20 y tiempos de agitación de 24 horas y 192 horas.

Las mayores concentraciones disueltas en lixiviados sintéticos corresponde al Ca y  $\text{SO}_4^{2-}$ , lo cual es congruente con la disolución de yeso. Sin embargo, las bajas concentraciones de K y Fe, pueden deberse a la estabilidad de jarosita en ambientes ácidos (Anexo 5, Anexo 25).

Los sulfuros metálicos son un grupo de minerales que tienen potencial para generar drenaje ácido. No obstante, los minerales pertenecientes al grupo de los carbonatos y aluminosilicatos, son los responsables de neutralizar la acidez que en ciertas condiciones sea generada por los sulfuros. Por lo tanto, el balance mineralógico entre estos dos grupos de minerales ha determinado el carácter químico de los lixiviados.

En cuanto al pH alcanzado en los lixiviados sintéticos ácidos, puede ser debido a la inexistencia de calcita, producto del proceso de disolución. La fase mineral de calcita no fue identificada mediante la técnica de difracción de rayos X (Anexo 5). Por otro lado, los lixiviados sintéticos generados de las muestras de jales ligeramente alteradas, presentan un carácter casi neutro y puede ser debido a la presencia de otras fases minerales que neutralizan la acidez, que en principio no fueron identificadas por difracción de rayos X.

#### 5.4.3.2 Relaciones 1:20, 1:10, 1:3 vs tiempos de agitación de 24, 48, 72 hrs

En el caso del lixiviado  $L_5$ , se registró un ascenso significativo de los valores de pH con respecto a tiempo de agitación de 192<sub>hrs</sub>. Sin embargo, en los otros lixiviados no se observan cambios considerables, a excepción del descenso del pH obtenido al tercer día de agitación (Figura 10e). Por consiguiente, se procedió a rediseñar otro experimento con tiempos de agitación de 24, 48 y 72<sub>hrs</sub> y relaciones de mezclas de 1:20, 1:10 y 1:3 y nuevamente se obtuvieron LS de las muestras  $C_2$ ,  $Fn_5$  y  $Pm_4$ .

El lixiviado más ácido ( $N_1$ ) en la presa de jales El Fraile fue colectado en la parte baja del talud (Figura 3). Por lo tanto, en dirección hacia arriba de esta zona, se colectó la muestra  $Pm_4$  y registró el valor de pH más ácido de todos los jales analizados. Así mismo, presentó las mayores concentraciones de arsénico (Anexo 6).

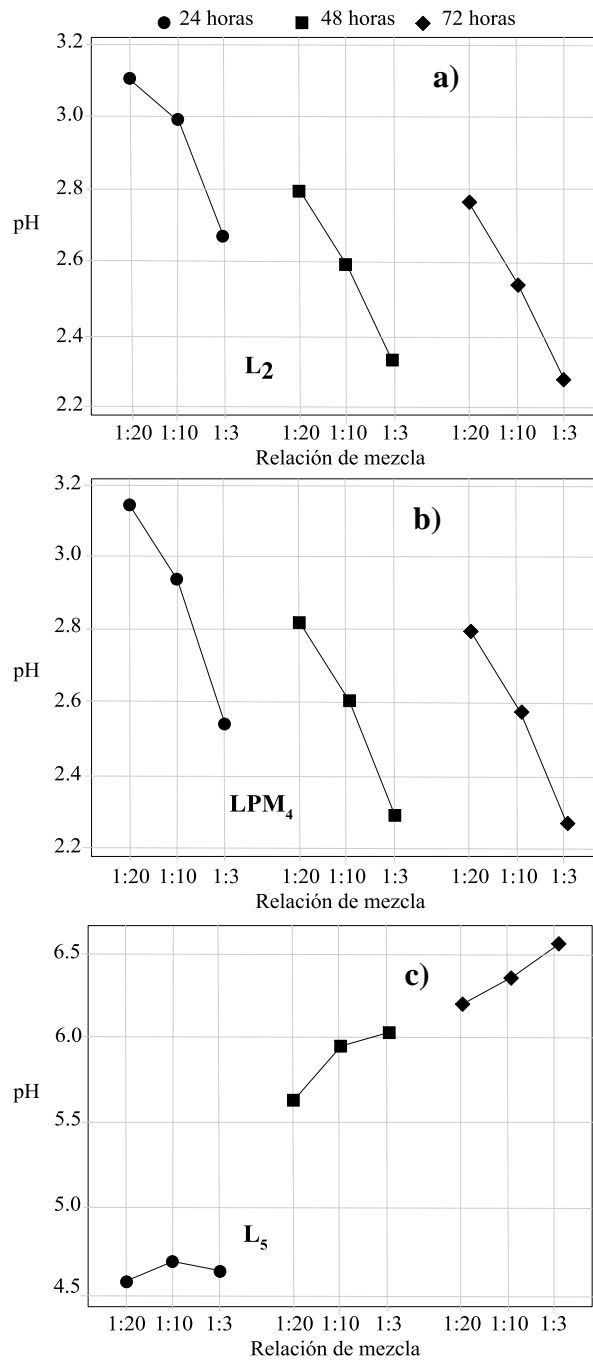


Figura 12. Distribución de los valores de pH en lixiviados sintéticos obtenidos con diferentes relaciones (1:20, 1:10, 1:3) y tiempos de agitación (24, 48, 72 horas). a) Distribución de valores de pH en L<sub>2</sub>, b) Distribución de valores de pH muestra alterada LPM<sub>4</sub>, c) Distribución de valores de pH en muestra L<sub>5</sub>.



Los lixiviados obtenidos de JA presentan valores de pH que oscilan entre 2.2 - 3.1. Los valores de pH obtenidos con relación 1:10 y 1:3, presentan pH más ácidos que los registrados con relación 1:20. Así mismo, los pH alcanzados con tiempos de agitación de 48<sub>hrs</sub> y 72<sub>hrs</sub> son menores, que los obtenidos con tiempo de 24<sub>hrs</sub>. El pH de los lixiviados no muestra variación entre tiempos de agitación de 48<sub>hrs</sub> y 72<sub>hrs</sub> (Figura 12a, Figura 12b).

Los valores de pH<sub>72hrs</sub> obtenidos con relación 1:3 en muestras de LS de muestras de JA, disminuyen en 0.9 unidades con respecto al valor inicial de pH<sub>24hrs</sub> (Figura 12a, Figura 12b), mientras en muestras de LS obtenidos de muestras de JLA, los pH<sub>72hrs</sub> ascienden en 2.02 unidades en comparación al pH inicial (Figura 12c).

Doye y Duchesne, (2003), evaluó la distribución del pH en jales oxidados mezclados con agua en relaciones 1:3, 1:6 y 1:20, con tiempo de agitación de 52 semanas. Ellos determinaron que el equilibrio del pH es alcanzado tempranamente al reaccionar los residuos con agua. Así mismo, se comprobó que los mayores valores de pH se obtuvieron con relación 1:3. En general los valores de pH oscilan entre 2 y 3 y no varía sustancialmente con el tiempo de agitación

Por el contrario, en nuestros experimentos la distribución de los valores de pH en lixiviados sintéticos (Ln<sub>5</sub>) obtenidos de la muestra de JLA (Fn<sub>5</sub>) es diferente al obtenido en muestras JA. En principio los valores de pH se encuentran entre 4.5 - 6.5. Los valores de pH incrementan con respecto a menores relaciones y mayores tiempos de agitación (Figura 12c). Las relaciones de sólidos-líquidas extractantes y tiempo de mezclas utilizados, son un factor que incide en los valores de pH.

Todos los análisis geoquímicos realizados en muestras de jales alterados y ligeramente alterados son muy similares entre sí. Sin embargo, la única diferencia radica en el grado de alteración de las muestras, que concuerdan con los valores de pH.

**Tabla 5. Concentraciones disueltas de metaloides y metales en lixiviados sintéticos generados a partir de diferentes relaciones y tiempos de agitación.**

Lixiviados	As	Ag	Ba	Co	Cr	Ni	Pb	Se	V	Al	Ca	Cd	Cu	Fe	Mg	Mn	Si	Zn	pH
	(µg/L)									(mg/L)									72 hrs
L <sub>2</sub> (1:20)	28.7	8.8	2.2	22.3	22.0	17.2	38.4	<ld	<ld	9.2	336.4	0.4	0.6	15.8	6.6	8.2	4.7	37.4	2.76
L <sub>2</sub> (1:10)	33.5	4.9	0.3	42.1	42.2	40.0	36.0	<ld	<ld	19.1	456.9	0.8	1.3	44.5	13.5	16.2	5.1	73.1	2.54
L <sub>2</sub> (1:3)	121.9	<ld	<ld	119.3	128.7	112.0	42.2	<ld	<ld	59.4	439.6	2.4	4.1	170.1	41.8	47.2	7.8	204.4	2.28
Lpm <sub>4</sub> (1:20)	<ld	12.5	2.6	8.5	8.8	9.4	25.1	<ld	0.01	2.9	358.5	0.2	0.2	5.6	1.5	1.9	4.8	6.8	2.8
Lpm <sub>4</sub> (1:10)	2.1	16.0	3.0	14.2	12.8	11.6	30.2	<ld	<ld	5.9	466.4	0.3	0.5	13.2	2.7	3.6	5.1	13.0	2.58
Lpm <sub>4</sub> (1:3)	<ld	<ld	<ld	37.1	32.9	40.6	25.7	<ld	<ld	21.3	506.4	0.9	1.6	75.6	9.6	12.7	7.3	46.7	2.28
Ln <sub>5</sub> (1:20)	5.7	16.1	1.3	13.1	9.3	19.3	21.9	2.6	<ld	0.01	355.2	0.3	<ld	<ld	7.0	11.1	4.9	55.1	6.19
Ln <sub>5</sub> (1:10)	4.5	23.5	0.8	22.4	15.1	29.3	25.4	<ld	<ld	<ld	495.9	0.3	<ld	<ld	13.9	21.4	4.4	80.2	6.36
Ln <sub>5</sub> (1:3)	4.2	30.0	0.7	36.2	30.8	48.4	3.7	12.5	<ld	<ld	480.9	0.4	<ld	<ld	42.9	47.7	4.5	94.5	6.56
Mínimo	2.1	4.9	0.3	8.5	8.8	9.4	3.7	2.6	0.005	0.01	336.4	0.2	0.2	5.63	1.5	1.9	4.4	6.8	2.3
Máximo	121.9	30.0	3.0	119.3	128.7	112.0	42.2	12.5	0.01	59.4	506.4	2.4	4.1	170.1	42.9	47.7	7.8	204.4	6.6
Mediana	5.7	16.0	1.3	22.4	22.0	29.3	25.7	7.5	0.005	9.2	456.9	0.4	0.9	30.2	9.6	12.7	4.9	55.1	2.8
D.E	43.1	8.6	1.0	33.7	37.5	31.5	11.3	7.0	na	20.4	65.5	0.7	1.4	62.4	15.8	17.2	1.2	59.0	1.9
LD (µg/L)	1.1	0.02	0.01	10.0	0.004	135.0	0.3	0.2	0.002	0.01	211.0	0.1	0.1	0.04	200.0	0.05	500.0	0.01	na

Simbología: LD: límite de detección, <ld: menor al límite de detección, na: no aplica, D.E: desviación estándar,

La composición y abundancia mineralógica en jales es un factor importante, que determina indirectamente el pH de los jales, aunque obviamente el pH es una función de la concentración de iones de hidrógeno, pero la reactividad de los minerales y la ocurrencia de reacciones químicas, influyen en la generación de acidez y alcalinidad, esto puede ser verificado en una serie de reacciones (Ec. 1 hasta la Ec. 58).

En los análisis de difracción de rayos X (DRX), no se observan diferencias mineralógicas entre jales alterados y jales ligeramente alterados. Sin embargo, es probable que la abundancia mineralógica de yeso y jarosita, relacionada con las altas concentraciones de hierro (13.3 % - 16.6 %) y calcio (6.0 % - 10.7 %), no haya permitido identificar otras fases minerales reactivas (calcita, dolomita, anortita etc.) que se encuentren relacionadas con la capacidad de generar alcalinidad (Tabla 2, Anexo 3).

Las variaciones alcanzadas con las diferentes relaciones y tiempos de agitación son significativas (Figura 12). El pH está definido por el logaritmo de la concentración de iones de hidrógeno ( $\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$ ). Por lo tanto, la diferencia entre valores de pH, debe ser visualizada en unidades logarítmicas. Los cambios en los valores de pH, deberían incidir en las concentraciones disueltas de metales y metaloides en LS.

En la tabla 6 se puede observar que los LS obtenidos con diferentes relaciones (1:3, 1:10, 1:20) y tiempo de agitación de 72<sub>hrs</sub>, presentan concentraciones trazas ( $\mu\text{g/L}$ ) de metaloides y metales en las siguientes concentraciones: As (2.1 - 121.9), Ag (4.9 - 30.0), Ba (0.3 - 3.0), Co (8.5 - 119.3), Cr (8.8 - 128.7), Ni (9.4 - 112.0), Pb (3.7 - 42.2). Estos metales trazas no fueron detectados en los lixiviados naturales a excepción del As, posiblemente se encuentran en forma de impurezas en fases identificadas en los jales y su presencia en los lixiviados puede ser favorecida por procesos de oxidación y disolución.

Por otro lado, se cuantificaron otros metales en mayores concentraciones ( $\text{mg/L}$ ) que los anteriores, los cuales oscilan en los siguientes intervalos: Al (0.01 - 59.4), Ca (336.4 - 506.0), Cd (0.2 - 2.4), Cu (0.2 - 4.1), Fe (5.6 - 170.1), Mg (1.5 - 42.9), Mn (1.9 - 47.7), Si (4.4 - 7.8), Zn (6.8 - 204.4). De manera general las mayores concentraciones de constituyentes inorgánicos se encuentran en la muestra L<sub>2</sub> (Tabla 6).

Las concentraciones de metaloides y metales detectadas en lixiviados sintéticos (LS) varían de acuerdo con las mezclas sólido - líquido (1:20, 1:10, 1:3). Los LS (L<sub>2</sub>, Lpm<sub>4</sub>, Ln<sub>5</sub>) generados a partir de muestras de jales alteradas (C<sub>2</sub>, Pm<sub>4</sub>) y ligeramente alteradas (Fn<sub>5</sub>), registran mayores concentraciones de Cr, Co, Mn, Mg, Ni y Zn en la medida que disminuyen las relaciones de mezclas (Tabla 6). En este caso, el grado de alteración de la muestra de jal a partir de donde fue generado el lixiviado sintético, pareciera no tener efecto (Figura 13, Figura 14). Este comportamiento puede ser justificado, debido a que los metales forman parte de fases minerales solubles, bajo un amplio rango de pH y condiciones óxido-reducción.

No obstante, las concentraciones disueltas de Al, Cu, Cd, Fe y Sí, se encuentran influenciada por el grado de alteración de las muestras de jales. El Al, Cu y Fe en muestras de lixiviados sintéticos generados de muestras ligeramente alteradas, se encuentran por debajo del límite de detección, mientras el Cd y Si, fueron detectados, pero sin observar una influencia debido a la relación de mezclas (Figura 13, Figura 14).

Particularmente el As detectado en el lixiviado “L<sub>2</sub>”, obtenido con diferentes relaciones de mezclas, presenta un aumento en la medida que disminuye la relación de mezcla. Del mismo modo, las concentraciones disueltas de Fe (Figura 14d, Tabla 6). Por consiguiente, el hecho que se comportan de igual manera, se atribuye que el As esta asociado a fases minerales de hierro. En otro sentido, la influencia de la relación de mezcla, podría ser por causa del factor de dilución.

Por otro lado, en las muestras de lixiviados sintéticos “Lpm<sub>4</sub>” y “Ln<sub>5</sub>” no se observa el efecto de la relación en la concentración de As. El lixiviado “Lpm<sub>4</sub>” fue generado de la muestra simple Pm<sub>4</sub>, que presenta una concentración de 3412.1 mg/kg de As y un pH de 2.2 (Anexo 6). Sin embargo, las concentraciones disueltas del As en el lixiviado “Lpm<sub>4</sub>” con diferentes relaciones de mezclas, fueron menores (28.7 µg/L – 121.9 µg/L), que las detectadas en el lixiviado “L<sub>2</sub>” (< 2.1 µg/L), que contiene 1719.0 mg/kg de As y pH de 2.2.

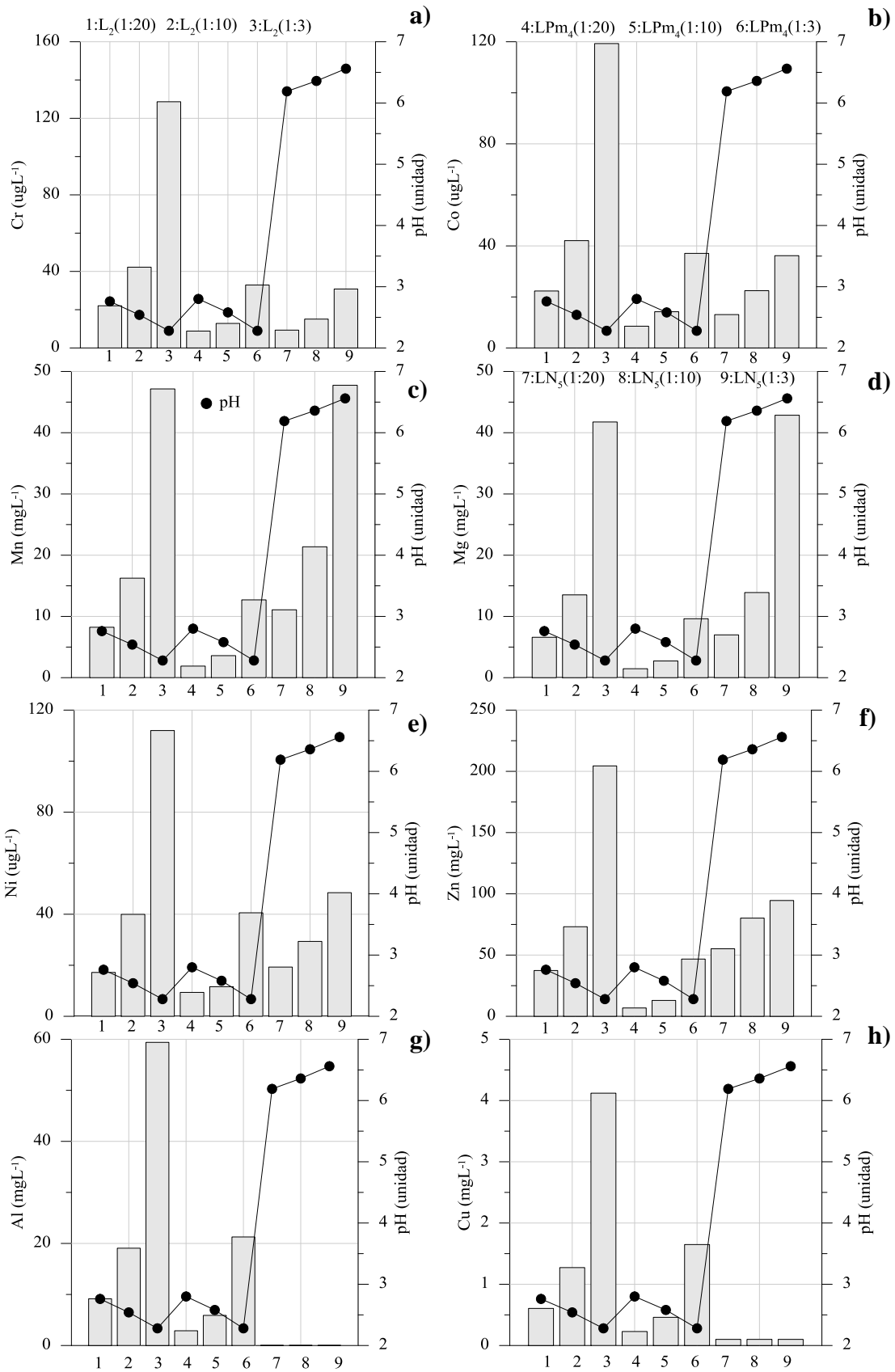


Figura 13. Distribución de metales en lixiviados sintéticos obtenidos a partir de muestras de jales alteradas y ligeramente alteradas, con relaciones 1:20, 1:10 y 1:3

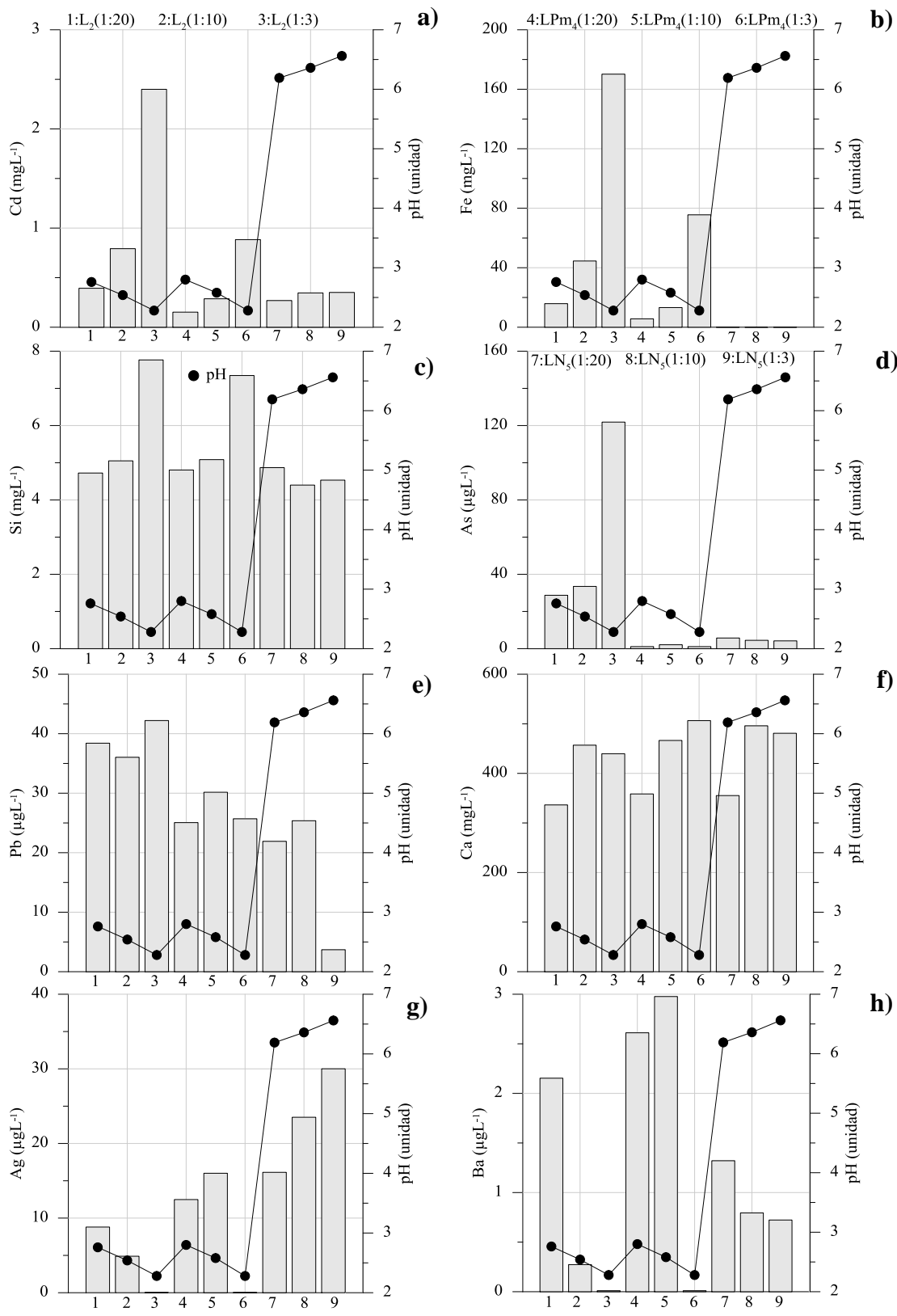


Figura 14. Distribución de metaloides y metales en lixiviados sintéticos obtenidos a partir de muestras de jales alteradas y ligeramente alteradas, con relaciones 1:20, 1:10 y 1:3

Además, en el lixiviado Ln<sub>5</sub> se detectaron concentraciones disueltas de As: < 5.7 µg/L, obtenidas de la muestra de jal Fn5 con una concentración total de As de 2234.0 mg/kg y pH de 5.5 (Tabla 6, Anexo 1).

Este comportamiento puede deberse a las fases minerales a las que esta asociado el As, las cuales son inestables en un bajo rango de pH. Entre las muestras de jales a partir de donde fueron generados los lixiviados sintéticos, existe una diferencia en los valores de pH de 0.4 unidades logarítmicas. Otro aspecto a considerar, es que las fases minerales difieran entre las muestras de jales.

En el lixiviado “L<sub>5</sub>”, no se observó efecto de la relación de mezcla en la concentración de As disuelto, lo cual puede deberse a que el As se encuentra asociado a la jarosita, la cual se comporta de manera estable a pH casi neutros (Tabla 6).

En otro particular, el efecto del pH sobre las concentraciones de estos elementos, al parecer tiene un efecto significativo. Las concentraciones aumentan en la medida que disminuye el pH, igual que la distribución de metales y metaloides en LN en función del pH (Figura 6a), aunque en LS generados a partir de muestras de JLA, aumenta el pH y a la vez ascienden las concentraciones de Cr, Co, Mn, Mg, Ni, Zn y Ag (Figura 13, Figura 14). En este sentido, debe remarcarse que los metales forman parte de fases minerales solubles, bajo un amplio rango de pH y condiciones óxido-reducción, sin descartar la influencia del factor de dilución.

Doye y Duchesne, (2003), llevaron a cabo experimentos en lotes, para evaluar la neutralización del drenaje ácido con diferentes materiales industriales. En jales oxidados mezclados con agua en relaciones 1:3, 1:6 y 1:20, se obtuvieron mayores concentraciones disueltas de Al, Ca, Mg, Na, K, Fe, Cu y Zn, cuando se utilizaron relaciones de mezclas bajas (1:3) y con tiempos de agitación de 100 días aproximadamente. En el caso de Cu, K, Mg y Zn, las concentraciones disueltas aumentan hasta los 100 días, después disminuyen con mayores tiempos de agitación.

El efecto de la relación de mezcla en la distribución de Al, Ca, Mg, Cu y Zn de acuerdo a lo reportado por Doye y Duchesne, (2003), es igual a los resultados obtenidos en nuestros experimentos, con relaciones de mezclas de 1:3, 1:10 y 1:20. Estos autores plantean que los controles de solubilidad de estos metales, están determinados por procesos de precipitación – disolución. Las fases que controlan la solubilidad del Al, Ca, Cu, Mg, Na, K, Fe son: feldespatos-K-Na, clorita, calcita producto de la alteración de feldespatos-Na y ensamblajes minerales de hierro (oxihidróxidos, óxidos, jarosita).

En otro particular, las concentraciones disueltas de As, Ag, Ba, Cu, Mn, Pb y Zn en lixiviados sintéticos obtenidos con un tiempo de agitación de 72 horas y una relación 1:3, muestran diferencias en la distribución de cada elemento, en cuanto a las concentraciones totales y grado de alteración de los jales. En principio la mayor concentración disuelta de un metaloide o metal en los lixiviados sintéticos, no necesariamente corresponde a la muestra de jal, que presenta el pH más ácido y la más alta concentración del elemento en cuestión (Figura 15).

Particularmente, en el caso del arsénico, la concentración total no determina la concentración disuelta, igualmente sucede con los otros metales. Por el contrario, el grado de alteración de la muestra de jal, puede ser un factor que determina la geodisponibilidad de los elementos potencialmente tóxicos.



Particularmente el comportamiento mostrado por el arsénico en los lixiviados sintéticos, difiere de lo reportado por Aguilar *et al.*, (2007). La ruptura de una presa de jales generados de la explotación de una mina de piritita en Aznalcóllar - España, permitió evaluar la contaminación del suelo con arsénico.

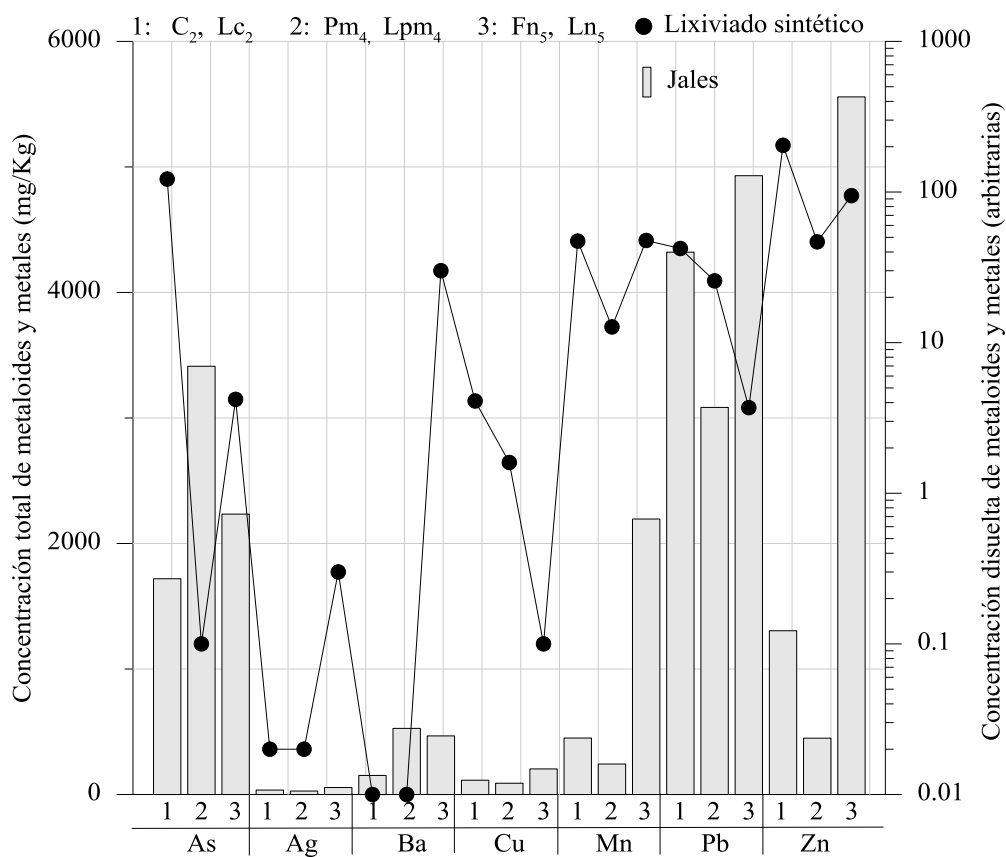


Figura 15. Distribución de concentración disuelta de metaloides y metales en lixiviados sintéticos obtenidos en relación 1:3 en función de la concentración total de EPT en jales alterados y ligeramente alterados

Los resultados indican que las concentraciones disueltas de arsénico detectadas en soluciones acuosas, están determinadas por el pH y la concentración total de As en los jales. Es decir, que las concentraciones disueltas de As, incrementan en la medida que disminuye el pH y aumentan las concentraciones totales de As.

Sin embargo, el efecto del grado de oxidación de las muestras de colas en la geodisponibilidad del As, concuerda con lo reportado por Aguilar *et al.*, 2007. Ellos reportan que durante los primeros 9 días de agitación no detectaron As soluble. No obstante, observaron un efecto del tiempo con respecto a la concentración disuelta de As. Entre 25 – 40 días, aumentaron hasta en 5 órdenes de magnitud las concentraciones de As, cuando la oxidación y solubilización de los sulfuros enlazados al As en colas son más altas y a los períodos de lluvias ocurridos.

Los procesos de oxidación prevalecen en los jales alterados. Sin embargo, en los jales ligeramente alterados son incipientes. Las diferencias en el grado de alteración son confirmadas con la coloración que presentan los jales. Los jales alterados son de color amarillo – anaranjado y los ligeramente alterados de color gris, aunque estas diferencias en el grado de alteración no pueden observarse mineralógicamente.

La composición mineralógica de ambos jales, nos indican que no existen diferencias entre sí. En el caso de jales alterados tienen baja capacidad de neutralizar la acidez, debido a la ausencia de fases minerales de calcita, ankerita y dolomita. En cuanto a la calcita fue identificada por Armienta *et al.*, (2003) y Talavera *et al.*, (2005), pero no se especifica el grado de alteración de las muestras de jales analizadas.

Por otro lado, los análisis realizados en los jales ligeramente alterados, no nos indican con certeza científica, a que se deben las diferencias en el grado de alteración de las muestras, si todos los jales El Fraile, están expuestos a la mismas condiciones climáticas, fueron generados del mismo proceso de beneficio, no existen diferencias en las concentraciones totales de metales y metaloides y mineralogía.

En todo caso la ausencia de minerales del grupo de los carbonatos, puede deberse a que ya fueron agotados, debido a la reactividad que presentan estos minerales. La calcita fue reportada en los jales El Fraile por Armienta *et al.*, (2003) y Talavera *et al.*, (2005). Así mismo, los feldespatos fueron de las fases más abundantes reportadas por Talavera *et al.*, 2005.

En la literatura científica ha sido reportado, el potencial de los feldespatos en la neutralización de la acidez (Ecuación 41), en nuestro caso la presencia de feldespatos potásicos, por su baja reactividad pareciera no estar ejerciendo esa función.

Adicionalmente a los procesos geoquímicos anteriores ocurren otros de mucha utilidad para justificar la movilidad de contaminantes. La disolución - precipitación, que incide en la formación de fases minerales secundarias, producto de la alteración de minerales primarios. Talavera *et al.*, 2005, identificó una serie de minerales primarios (cuarzo, feldespatos, calcita, barita, pirita, pirrotita, galena, calcopirita, esfalerita, magnetita) a partir de los cuales se formaron las fases secundarias identificadas en nuestro estudio (yeso, jarosita, hematita, filosilicatos) y las reportadas por otros autores (Armenta *et al.*, 2003; Romero *et al.*, 2007).

La mineralogía primaria de los desechos mineros depende del tipo de yacimiento mineral explotado y del método de procesamiento utilizado para la obtención del mineral. Por lo tanto, a partir de la mineralogía y la interacción con los factores ambientales, se derivan los riesgos ambientales (Jamieson, 2011).

Plumlee *et al.*, (2009) ha reportado la caracterización geoquímica de residuos sólidos, generados de la explotación de diferentes tipos de depósitos minerales en América del Norte. Así mismo, en sus resultados puede ser observado, las diferencias que existen entre las concentraciones disueltas de contaminantes y la naturaleza geológica del material a partir de donde fueron generados los lixiviados. Las concentraciones disueltas de metaloides y metales generadas de colas, durante la explotación y beneficio de yacimientos de sulfuros masivos vulcanogenicos son muy altas comparadas a las registradas en colas provenientes de yacimientos de baja sulfuración.

Las concentraciones disueltas de metaloides y metales generadas en desechos de minas, de la explotación y beneficio de yacimientos polimetálicos de Cu, Pb y Zn de acuerdo a lo reportado por Plumlee, *et al.*, (1999) son altas, comparadas con las registradas en los lixiviados naturales el Fraile.

De acuerdo a Camprubí y Albison, (2006), el distrito minero de Taxco se caracteriza por la presencia de epitermales de sulfuración intermedia. Las mineralizaciones se encuentran en forma de mantos y stockwork con presencia de sulfuros de Ag, Pb y Zn. Por lo tanto, la concentración base seca de metaloides y metales, detectada en los jales El Fraile, es congruente con el tipo de depósito mineral.

#### *5.4.4 Implicaciones ambientales de preparar lixiviados con la NOM-141*

En el anexo normativo 1 de la norma oficial mexicana 141 (NOM-141), se describe el procedimiento para evaluar la peligrosidad de los residuos mineros, la cual consiste en la aplicación del método de extracción de metales y metaloides con agua en equilibrio con CO<sub>2</sub> y la prueba balance ácido - base (SEMARNAT, 2003). La NOM-141 es de carácter preventivo y establece como criterios de evaluación, la geodisponibilidad de elementos potencialmente tóxicos y el potencial de generación de drenaje ácido de mina.

El método de extracción de constituyentes tóxicos para caracterizar la peligrosidad de los jales, fue elaborada con base al protocolo de la prueba ASTM-3987-85 (ASTM, 1985) modificando las características del extractante.

Las limitaciones de la prueba ASTM-3987-85, deben de ser consideradas de vital importancia, cuando se pretende aplicar el método. Las limitaciones analíticas del método de extracción de metales y metaloides, pueden contribuir al momento de evaluar la peligrosidad de residuos mineros, a elaborar conclusiones erróneas, causando a mediano y largo plazo graves repercusiones ambientales y efectos a la salud humana, de quienes habitan en los alrededores de los depósitos de jales.

En la literatura científica se ha reportado la utilización de varios métodos para valorar la obtención de constituyentes inorgánicos disueltos a partir de sustratos sólidos, así como, la eficiencia de los sustratos en el control de elementos potencialmente tóxicos (Gleisner y Herbert, 2002; Doye y Duchesne, 2003; Kuechler y Noack, 2007; Biterna *et al.*, 2007; Palma y Mecozzi, 2010).

En los últimos años en México algunos autores han aplicado métodos de extracción de constituyentes inorgánicos, para evaluar la composición geoquímica de lixiviados sintéticos, obtenidos a partir de residuos mineros (Manz y Castro, 1997; Armienta *et al.*, 2003; Talavera *et al.*, 2004; Romero *et al.*, 2007; Romero *et al.*, 2011, Labastida *et al.*, 2013).

En la NOM-141 se describe que en ningún momento pretende simular el tipo de lixiviado que se produce bajo condiciones de campo (SEMARNAT, 2003). Sin embargo, el método propuesto en la norma oficial, debería de asegurar que la composición geoquímica del extracto acuoso obtenido de los jales, sea lo más similar posible con el lixiviado colectado en campo. De esta forma, se permitiría evaluar la peligrosidad de los jales de manera más acertada.

De acuerdo al protocolo de extracción de constituyentes inorgánicos establecido en la NOM-141, las concentraciones obtenidas en lixiviados sintéticos, son muy distantes a las detectadas en lixiviados naturales. No obstante, utilizando relaciones de mezclas menores y mayores tiempo de agitación a los propuestos en la NOM-141, se alcanzan concentraciones disueltas de metaloides y metales en lixiviados sintéticos, más similares a las detectadas en lixiviados naturales (Figura 16).

Los valores de pH en lixiviados naturales oscilan entre 2.0 - 2.5 y difieren de los lixiviados sintéticos (pH: 2.8-5.4). Estas soluciones son influenciadas por el grado de alteración de las muestras de jales y el equilibrio de los valores de pH es alcanzado a partir de 96 horas de agitación. Este comportamiento afecta los valores de conductividad eléctrica y potencial redox.

Por lo tanto, debido a la heterogeneidad de las muestras de jales y la influencia en la composición química de los lixiviados sintéticos, es de suma importancia el diseño de muestreo, que permita representar satisfactoriamente la peligrosidad de los residuos, adicionalmente a las variantes evaluadas en el presente estudio (tiempos de agitación y relaciones de mezclas).

Un aspecto de relevancia que debe de considerarse al momento del muestreo de campo, relacionado al grado de alteración de los desechos mineros, es la mineralogía de los jales. Las novedosas técnicas de identificación mineralógica, desarrolladas en la actualidad, son una herramienta que debe ser aprovechada para evaluar de manera más precisa la peligrosidad de los residuos (Jamieson, 2011).

La concentración total detectada en los jales, no tiene ninguna relación con la geodisponibilidad registrada en las soluciones acuosas generadas a partir de dichos residuos, ya que las concentraciones disueltas de elementos potencialmente tóxicos, podría estar asociado con la estabilidad de las fases minerales a las que están asociado los contaminantes de interés ambiental. Así mismo, del pH, redox y grado de alteración de las muestras.

Las concentraciones disueltas (mg/L) de metaloides y metales en lixiviados naturales (As: 0.7 - 1.3, Cd: 2.8 - 12.3, Cu: 6.1 - 23.7, Fe: 716.0 - 1505.0, Zn: 334.5 - 1262.5,  $\text{SO}_4^{2-}$ : 3509.0 - 12249.0) son mayores en varios órdenes de magnitud que los contenidos detectados en lixiviados sintéticos (As: 0.005 - 0.043, Cd: 0.093 - 0.589, Cu: 0.287 - 0.885, Fe: 0.013 - 16.09, Zn: 9.5 - 53.01,  $\text{SO}_4^{2-}$ : 1661.2 - 1930.5) obtenidos con 24 horas de agitación, aunque también existen diferencias con los sintéticos obtenidos con 192 horas de agitación. Las concentraciones disueltas son generadas de jales que presentan concentraciones totales (mg/kg) de As: 1654.7 - 2376.5, Cd: 12.0 - 23.5, Cu: 114.1 - 156.4, Fe: 9.6 % - 12.7 %, Zn: 653.5 - 3112.3.

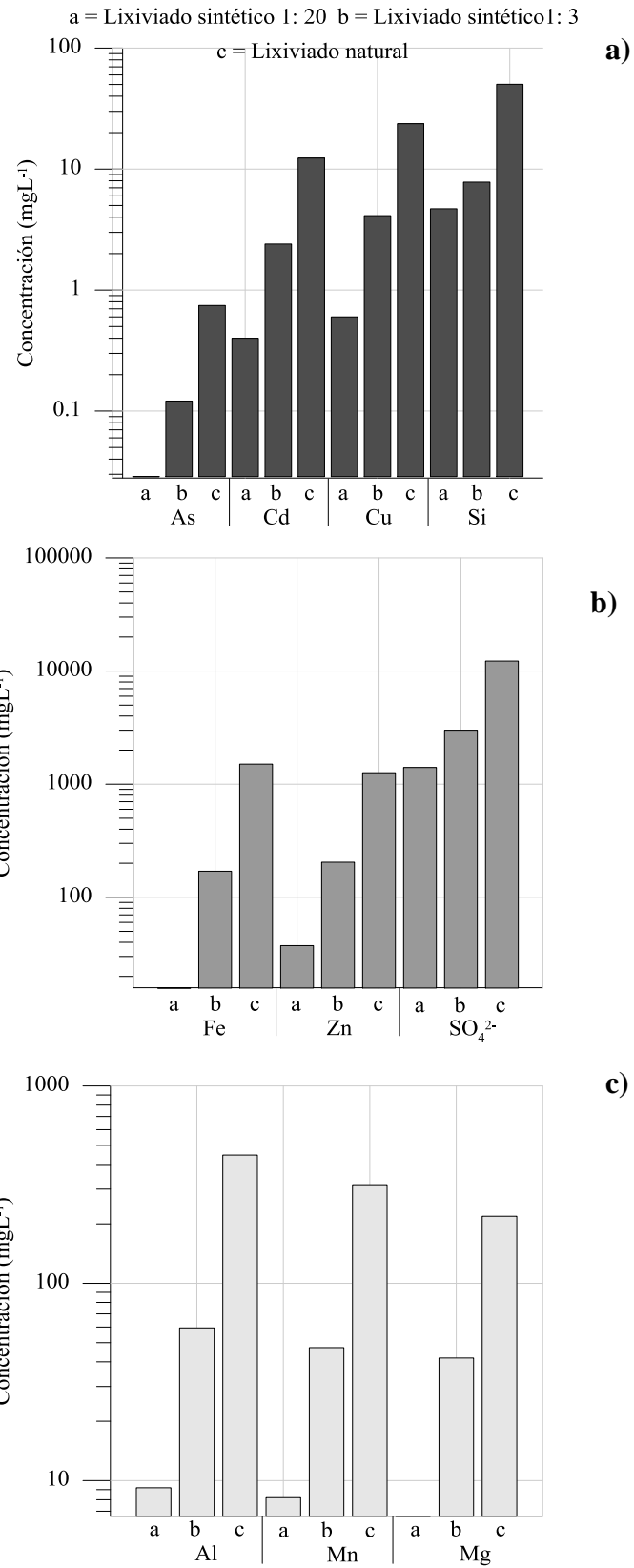


Figura 16. Comparación de la distribución de metales entre lixiviados sintéticos y naturales

Las estrategias establecidas para identificar el riesgo ambiental de jales, reportadas por Ramos - Arroyo y Siebe - Grabach, (2006), pueden ser aspectos complementarios, para determinar de forma más confiable la peligrosidad de los residuos.

Dentro de las estrategias se plantean considerar la textura de los jales, ya que la granulometría gruesa favorece la difusión del oxígeno y la poca retención de humedad. La geología del yacimiento mineral determina los contenidos de metales y metaloides.

Los jales característicos de menas tipo stockwork, presentan menores concentraciones de metales y metaloides, que los jales originados del beneficio de minerales de menas tipo filón o brechas.

Por otro lado, el método de beneficio mineral en correspondencia con la estructura ingenieril diseñada para cada método y finalmente definir un modelo conceptual sobre los procesos geoquímicos que controlan la acidificación y liberación de elementos potencialmente tóxicos.

## **5.5 Tratamiento de lixiviados naturales y sintéticos**

### *5.5.1 Caracterización química y mineralógica de los materiales geológicos utilizados en el tratamiento*

Los resultados de difracción de Rayos X (DRX) antes del tratamiento, nos permiten afirmar que los tres tipos de rocas son mineralógicamente diferentes. La roca lutita presenta mayor diversidad de fases minerales.

En esta roca se identificaron los siguientes minerales: cuarzo ( $\text{SiO}_2$ ), calcita ( $\text{CaCO}_3$ ), anortita-sódica ( $\text{CaNaAlSi}_3\text{O}_8$ ), muscovita ( $\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})\text{OH}_2$ ), clorita ( $(\text{Mg,Fe})_3(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot (\text{Mg,Fe})_3(\text{OH})_6$ ) y caolinita ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ), mientras en el terrero La Concha solamente fueron identificadas calcita, dolomita ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ) y cuarzo. Finalmente, la roca caliza se caracteriza por presentar menos fases minerales, únicamente fueron reportados minerales de calcita y cuarzo (Tabla 7).



La presencia de calcita en las tres rocas, explica los altos valores ( $\text{kgCaCO}_3/\text{ton}$ ) de “potencial de neutralización (PN)” de las mismas, que varían entre 648 y 871. El mayor valor de “PN” (871) corresponde al terrero La Concha, seguido de la roca caliza (860) y lutita (648). La presencia adicional de dolomita justifica la superioridad del terreno La Concha en términos de “PN”. En otro particular, los aluminosilicatos (muscovita, anortita -sódica) identificados en la roca lutita posiblemente están contribuyendo al valor de “PN” registrado en la roca (Tabla 7).

En cuanto a la composición geoquímica (Tabla 8), en la muestra de lutita destacan las concentraciones (%) de  $\text{SiO}_2$  (44.5),  $\text{CaO}$  (22.1),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (7.6),  $\text{Na}_2\text{O}$  (2.6) y  $\text{K}_2\text{O}$  (0.67), que es consecuente con la mineralogía de la roca.

En el terrero La Concha, sobresalen las concentraciones (%) de  $\text{CaO}$  (41.6),  $\text{MgO}$  (12.0) y  $\text{SiO}_2$  (2.6). El terrero presentó mayor concentración de  $\text{MgO}$ , la cual se asocia a la presencia de dolomita. Por otro lado, la roca caliza registró las mayores concentraciones de  $\text{CaO}$  (51.7) con relación a las detectadas en las otras rocas.

**Tabla 6. Composición mineralógica y potencial de neutralización de rocas y terreros.**

<b>Técnica de análisis</b>	<b>Lutita</b>	<b>Caliza</b>	<b>Terreros</b>
Mineralogía (DRX), antes del tratamiento	cuarzo, calcita, anortita-sódica, muscovita, clorita, mica, caolinita	calcita, cuarzo	calcita, dolomita, cuarzo
Mineralogía (DRX), después del tratamiento	yeso, ferrihidrita	yeso, ferrihidrita	yeso, ferrihidrita
Mineralogía (Raman), después del tratamiento	calcita, cuarzo, yeso	No se detectaron espectros	calcita, cuarzo, yeso, yukonita

En todas las rocas fueron detectados concentraciones de elementos mayores ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ), que pueden estar presentes como impurezas en los minerales identificados.

Finalmente se puede destacar, que la composición geoquímica de todas las rocas, es congruente con la presencia de los minerales identificados. Además con base a los resultados presentados en Tabla 8, los tres tipos de rocas de la zona de estudio se distinguen por la ausencia o muy bajas concentraciones de elementos potencialmente tóxicos.

### 5.5.2 *Pruebas en lotes*

#### 5.5.2.1 Drenaje ácido de mina natural

Los lixiviados ácidos colectados en las presas de jales El Fraile, fueron tratados con rocas y residuo minero (terrero La Concha), colectados en los alrededores de la zona de estudio. Mediante la pruebas en lotes, se confirmó que la composición química inicial de los lixiviados naturales cambió sustancialmente como resultado de los tratamientos.

En principio los valores de pH, pasan de un carácter ácido (2.0 - 2.6) a casi neutro o neutro (6.1 - 7.0). Los ascensos en los valores de pH concuerdan con la detección de iones de bicarbonatos (16.4 mg/L - 94.4 mg/L), que inicialmente en los lixiviados ácidos fueron detectados por debajo del límite de detección.

En este sentido los cambios de pH ejercen un efecto importante, en la distribución de los valores de conductividad eléctrica (CE). Las CE en lixiviados ácidos oscilaban entre 3,900 uS/cm hasta 9200 uS/cm. No obstante, con el aumento del pH en lixiviados tratados, las CE varían entre 2700 uS/cm y 4000 uS/cm, logrando una disminución de los valores de CE del 59% (Anexo 12, Anexo 13)

En cuanto a la distribución de concentraciones de iones mayoritarios en lixiviados sin tratamiento y lixiviados con tratamiento, se puede observar que las concentraciones en lixiviados tratados varían con relación a las inicialmente detectadas en lixiviados ácidos.

**Tabla 7. Composición geoquímica de las rocas y terreros.**

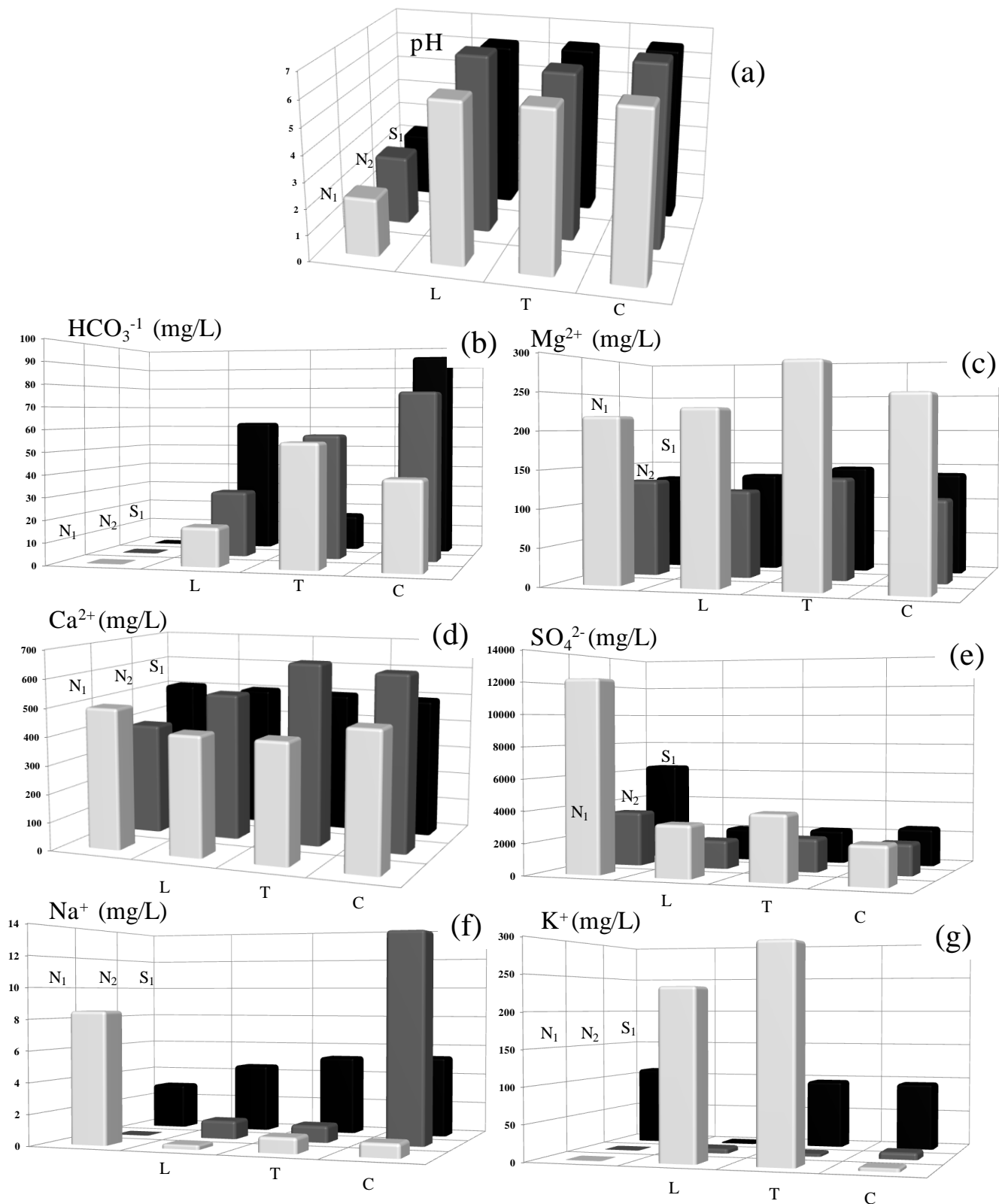
<b>Composición geoquímica de las rocas antes del tratamiento</b>																					
<b>Materiales geológicos</b>	<b>As</b>	<b>Ag</b>	<b>Ba</b>	<b>Cd</b>	<b>Co</b>	<b>Cr</b>	<b>Cu</b>	<b>Mn</b>	<b>Ni</b>	<b>Pb</b>	<b>Zn</b>	<b>SiO<sub>2</sub></b>	<b>TiO<sub>2</sub></b>	<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3t</sub></b>	<b>MnO</b>	<b>MgO</b>	<b>CaO</b>	<b>Na<sub>2</sub>O</b>	<b>K<sub>2</sub>O</b>	<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>
	(mg/kg)											(%)									
L	9.5	nd	1033.6	nd	nd	nd	nd	252.9	nd	nd	nd	44.52	0.26	7.68	2.17	0.05	1.20	22.10	2.55	0.67	0.09
T	7.5	nd	136.2	nd	nd	nd	nd	195.9	nd	9.8	nd	2.66	0.01	0.92	0.20	0.04	12.01	41.57	nd	0.02	0.02
C	11.5	nd	183.7	nd	nd	nd	nd	182.3	nd	nd	nd	6.60	0.01	0.77	0.28	0.04	0.62	51.69	nd	0.05	0.02
Mínimo	7.5	na	136.2	na	na	na	na	182.3	0.0	9.8	na	2.66	0.01	0.77	0.20	0.04	0.62	22.10	2.55	0.02	0.02
Máximo	11.5	na	1033.6	na	na	na	na	252.9	0.0	9.8	na	44.52	0.26	7.68	2.17	0.05	12.01	51.69	2.55	0.67	0.09
Mediana	9.5	na	183.7	na	na	na	na	195.9	na	9.8	na	6.60	0.01	0.92	0.28	0.04	1.20	41.57	na	0.05	0.02
D.E	2.0	na	505.0	na	na	na	na	37.5	na	na	na	23.12	0.14	3.95	1.12	0.01	6.41	15.04	na	0.37	0.04
<b>Composición geoquímica de las rocas después del tratamiento</b>																					
LN <sub>1</sub> -1:10	23.1	nd	nd	60.9	nd	nd	555.3	2698.4	278.2	26.7	7964.6	16.99	0.09	6.04	13.68	0.04	0.00	19.09	0.83	0.28	0.04
TN <sub>1</sub> -1:10	88.0	nd	277.7	54.7	nd	nd	1440.6	1366.3	377.0	70.0	4637.6	1.74	0.01	3.61	7.21	0.07	4.27	30.81	0.05	0.02	0.02
CN <sub>1</sub> -1:10	84.5	nd	302.7	45.5	nd	nd	1447.1	1851.0	415.9	62.2	11051.3	2.46	0.00	3.96	9.75	0.05	0.00	29.11	0.18	0.03	0.02
Mínimo	23.1	na	277.7	45.5	na	na	555.3	1366.3	278.2	26.7	4637.6	1.74	0.00	3.61	7.21	0.04	0.00	19.09	0.05	0.02	0.02
Máximo	88.0	na	302.7	60.9	na	na	1447.1	2698.4	415.9	70.0	11051.3	16.99	0.09	6.04	13.68	0.07	4.27	30.81	0.83	0.28	0.04
Mediana	84.5	na	290.2	54.7	na	na	1440.6	1851.0	377.0	62.2	7964.6	2.46	0.01	3.96	9.75	0.05	0.00	29.11	0.18	0.03	0.02
D.E	36.5	na	17.6	7.7	na	na	513.0	674.2	71.0	23.1	3207.6	8.61	0.05	1.31	3.26	0.02	2.46	6.33	0.42	0.15	0.01

Simbología: nd: no detectado, na: no aplica, D.E: desviación estándar

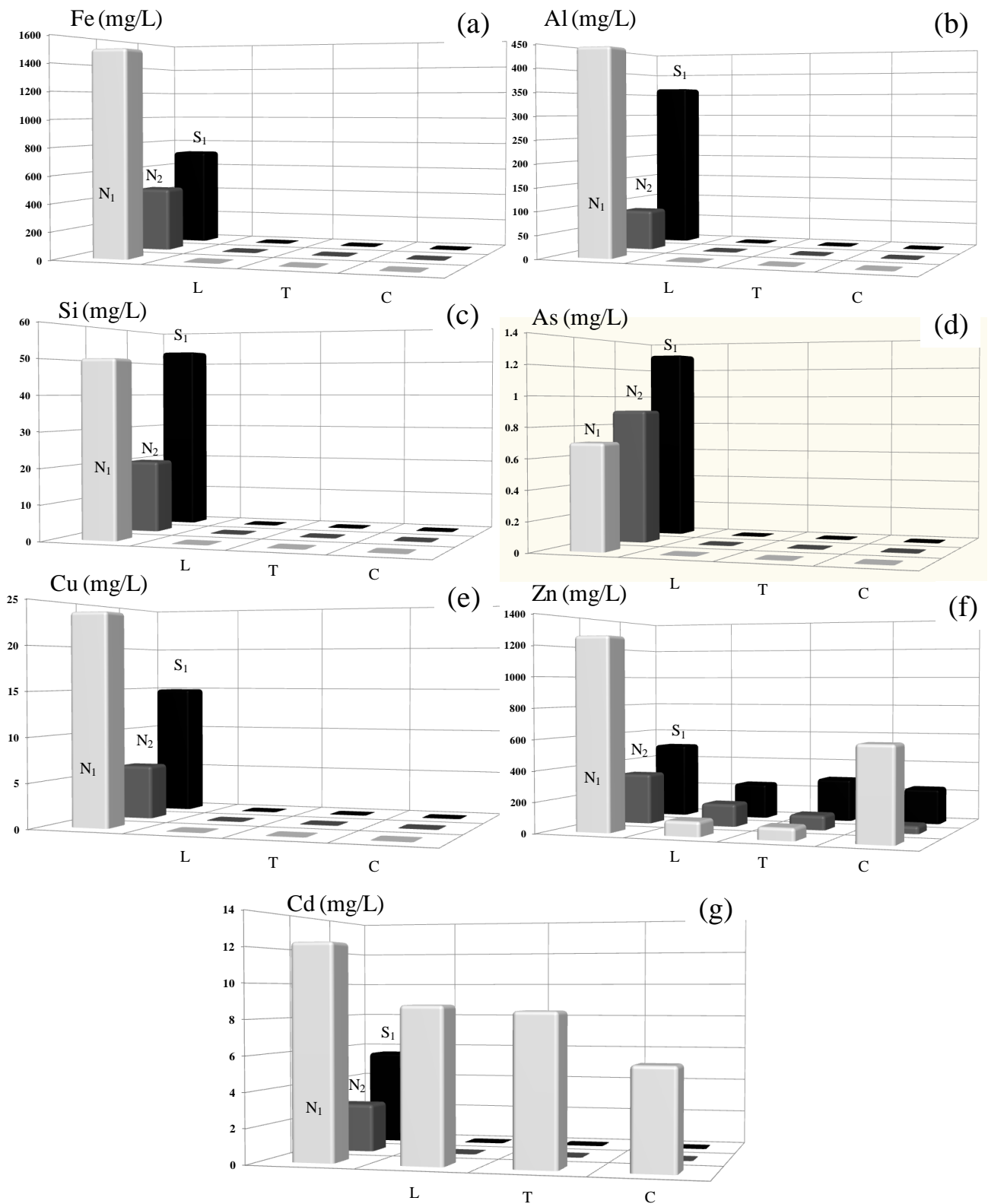
En el lixiviado tratado N<sub>1</sub>, se detectaron disminuciones de Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup> y SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, con respecto a las detectadas en los lixiviados ácidos. Sin embargo, las concentraciones de K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup> y HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> en N<sub>1</sub> tratado aumentan. En el caso del lixiviado tratado N<sub>2</sub>, se detectaron disminuciones en Mg<sup>2+</sup> cuando fue tratado con lutita y caliza y los SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> con todos los materiales evaluados, los otros iones registraron aumentos. Finalmente, el lixiviado tratado S<sub>1</sub>, registró disminución en las concentraciones de K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup> y SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> y aumentos en Na<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup> y HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> (Figura 17).

De todos los iones mayoritarios en lixiviados ácidos, el ión sulfato presenta las mayores concentraciones disueltas (3509 mg/L - 12249 mg/L), los cuales concuerdan con los altos valores de conductividad eléctrica (3900 µS/cm - 9200 µS/cm) registradas en las soluciones ácidas (Anexo 13). Las rocas y terrero son más eficientes en la remoción de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, cuando los lixiviados ácidos presentan mayor concentración, igual a lo observado con los valores de conductividad. Es decir, que la mayor remoción de sulfatos se registra en el lixiviado N<sub>1</sub> (Figura 17e).

Existen metaloides y metales disueltos (As, Al, Cu, Fe<sub>total</sub>, Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Si) en lixiviados ácidos que fueron removidos (100%) eficientemente al ser tratados con las rocas y terrero. No obstante, existen otros metales (Cd, Zn) de interés ambiental que no fueron removidos en su totalidad (Figura 18).



**Figura 17. Cambios en la composición química de los lixiviados tratados con respecto a los lixiviados ácidos.**



**Figura 18. Eficiencia de las rocas y terrero en la remoción de EPT en lixiviados ácidos generados en los jales El Fraile.**

De hecho el Cd fue removido en un 100%, de los lixiviados ácidos que registraron concentraciones menores a 5.6 mg/L ( $N_2$ ,  $S_1$ ), en cambio, cuando la concentración de Cd es mayor, la remoción es parcial. En el lixiviado ácido  $N_1$  se detectó 12.3 mg/L de Cd, sin embargo, al ser tratado con las rocas y terrero, el Cd fue removido entre 28.5% y 53.7%. Por otro lado, las eficiencias en la remoción del Zn por efecto de las rocas y terrero oscilan entre 42.9% y 93.5% (Anexo 12, Anexo 13).

Las diferencias en la eficiencia de remoción de Cd y Zn en los diferentes tratamientos, se explica a través de los diagramas de pH vs Eh y modelo de regresión lineal explicado en el acápite 5.5.2.4.

#### 5.5.2.2 Variaciones al protocolo de prueba en lotes y respuesta en lixiviados tratados.

El tipo de relación de mezcla y el tiempo de agitación son las principales variables experimentales que se utilizaron para evaluar los tratamientos del drenaje ácido natural, mediante las pruebas en lotes. Los resultados anteriores se obtuvieron de pruebas en lotes, donde se utilizó una relación 1 (roca pulverizada) : 20 (lixiviados naturales) y un tiempo de agitación de  $24 \pm 0.25$ . Es decir, que se utilizaron 10 gramos de rocas y fueron mezclados en recipientes con 200 ml de lixiviado natural. Al evaluar la eficiencia de tres tipos de sustratos reactivos (lutita: L, caliza: C, terrero: T) en el tratamiento de tres lixiviados naturales ( $N_1$ ,  $N_2$ ,  $S_1$ ), se definen 9 tratamientos con base a las mezclas (L vs  $N_1$ , L vs  $N_2$ , L vs  $S_1$ , C vs  $N_1$ , C vs  $N_2$ , C vs  $S_1$ , T vs  $N_1$ , T vs  $N_2$ , T vs  $S_1$ ).

La eficiencia mostrada por las rocas descrita en el acápite anterior, marcaron las directrices para continuar evaluando si la eficiencia de las rocas, puede ser mejorada variando el tipo de relación de mezcla, tiempos de agitación, y la granulometría de la roca.

Así mismo, la experiencia obtenida a través de la preparación de lixiviados sintéticos con diferentes variantes hechas al protocolo de la NOM-141 (SEMARNAT, 2003), nos sirvió de apoyo para rediseñar experimentos en lotes. Por lo tanto, fueron analizados los resultados registrados en cuanto a tiempos de agitación y relaciones de mezcla (Anexo 5, Anexo 7).

A continuación se muestran los efectos de estas variables experimentales sobre los valores de pH, conductividad eléctrica y potencial óxido - reducción.

#### 5.5.2.2.1 Relación 1:20 vs tiempos de agitación de 24, 120 horas

El tratamiento de lixiviados ácidos con rocas y terreros utilizando pruebas en lotes, fue nuevamente estudiado. Se utilizó una relación de mezcla de 1:20 y un tiempo de agitación de 24, pero realizando mediciones a diferentes intervalos. En el registro de datos, se observó que los lixiviados ácidos (2.3 - 2.7) tratados con rocas y terreros, otra vez alcanzaron valores de pH casi neutros (6.1 - 6.7), similares a los alcanzados en los primeros experimentos (6.1 - 7.0), este comportamiento puede ser observado en el anexo 13 y anexo 14.

Así mismo, en el anexo 14 podemos observar que en los lixiviados tratados disminuyó la conductividad eléctrica (1600  $\mu\text{S}/\text{cm}$  - 3200  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ), en comparación a las detectadas inicialmente en los lixiviados ácidos (3500  $\mu\text{S}/\text{cm}$  - 8500  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ). Además los valores de potencial óxido - reducción en los lixiviados tratados fueron menos oxidantes (196.6 mV - 232.5 mV), que los registrados inicialmente en lixiviados ácidos (487.4 - 594.0 mV).

La distribución de los valores de pH en lixiviados tratados con rocas, obtenida a través de mediciones a diferentes intervalos durante un tiempo de agitación de 24 horas, nos indican que las rocas son menos eficientes en alcanzar altos valores de pH cuando son mezcladas con el lixiviado  $N_1$ . Así mismo, se puede observar que los máximos valores de pH son alcanzados después de 16 horas de iniciada la agitación (Figura 19 a, Figura 19c, Figura 19e).



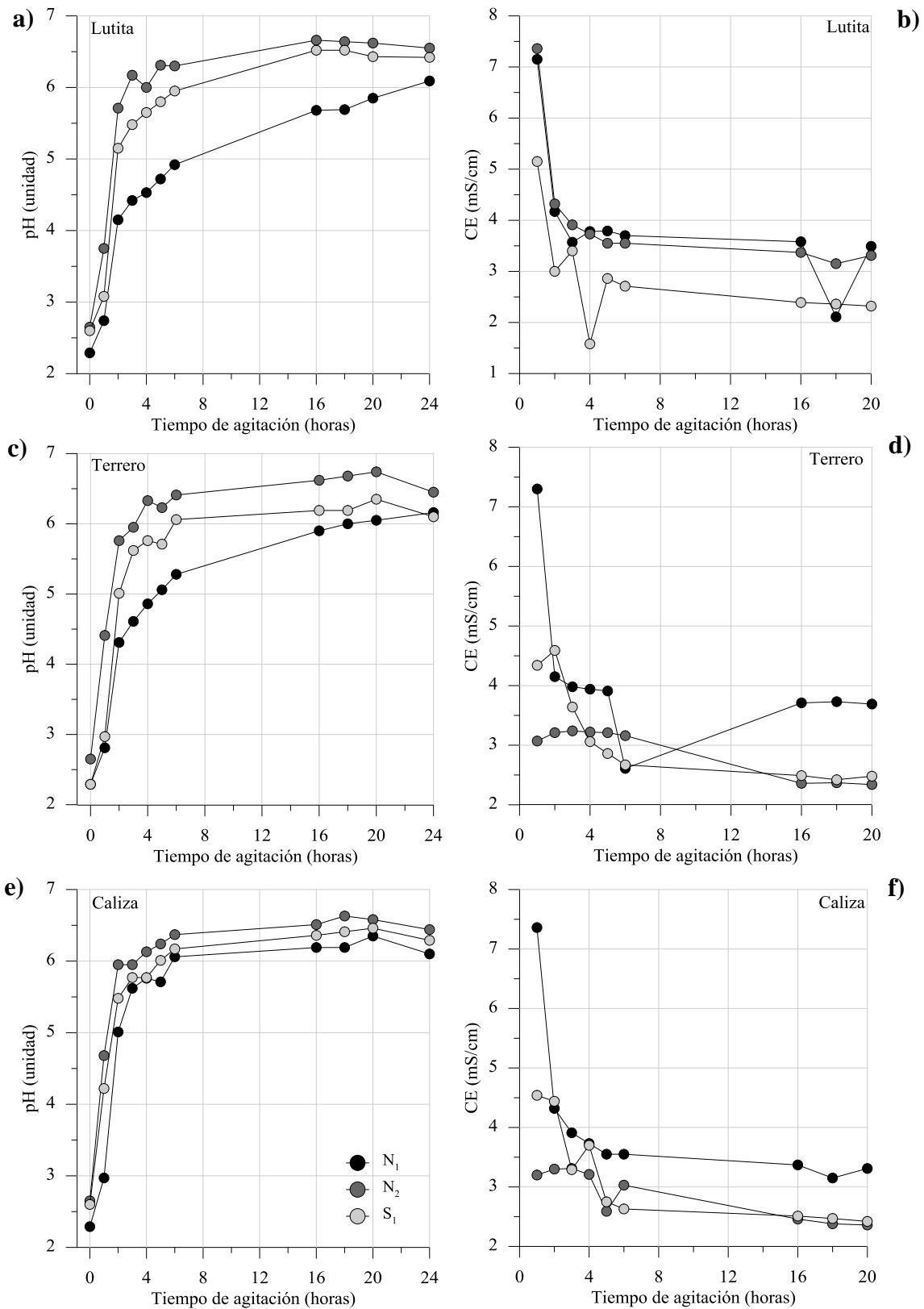


Figura 19. Comportamiento de los valores de pH medidos en pruebas en lotes durante 24 horas. a y b) pH y CE alcanzada por lutita en contacto con lixiviados ácidos, c y d) pH y CE alcanzada por Terrero La Concha en contacto con lixiviados ácidos, e y f) pH y CE alcanzada por la caliza en contacto con lixiviados ácidos.

Las conductividades eléctricas (CE) rápidamente disminuyen con respecto a las CE inicialmente registradas en los lixiviados ácidos, después de aproximadamente 2 horas de iniciada la agitación. Después de este período los lixiviados experimentan disminución en los valores de CE, pero son menores en términos de órdenes de magnitud a los alcanzados a las 2 horas.

Los valores más bajos de CE en lixiviados tratados durante el tiempo de agitación estipulado, se obtienen cuando se alcanzan los mayores valores de pH, aunque el ascenso en el valor de pH no necesariamente implica una disminución del valor de la CE (Figura 19 b, Figura 19d, Figura 19f). El lixiviado S<sub>1</sub> mezclado con lutita, a las 4 horas de agitación alcanza un pH de 5.6 y una CE de 1.6 mS/cm, después de otra hora de agitación se alcanzó un pH de 5.8 y una CE de 2.9 mS/cm (Anexo 14).

Este comportamiento puede deberse a la especiación de iones de cadmio, sulfato y zinc a diferentes valores de pH. De acuerdo a la eficiencia en la remoción de metaloides y metales, por efecto de las rocas en los lixiviados tratados, estos iones fueron removidos parcialmente (Anexo 12, Anexo 13). Por lo tanto, sus concentraciones disueltas juegan un papel muy importante en la distribución de los valores de conductividad eléctrica en lixiviados tratados.

En la figura 19 se puede observar que los valores de pH en lixiviados tratados, tiende a disminuir después de 20 horas de agitación. Este comportamiento se puede más fácilmente identificar en lixiviados tratados con terrero La Concha y caliza. Por lo tanto, para verificar si el pH disminuye con tiempos mayores de agitación, se realizaron nuevos experimentos en lotes.

En las pruebas en lotes, donde se utilizó una relación 1:20 y un tiempo de agitación de 120 horas, se puede comprobar que los lixiviados alcanzan un pH casi neutro y que los mayores valores de pH, se alcanzan con el primer día de agitación. Sin embargo, a medida que asciende el tiempo de agitación, los valores de pH disminuyen.

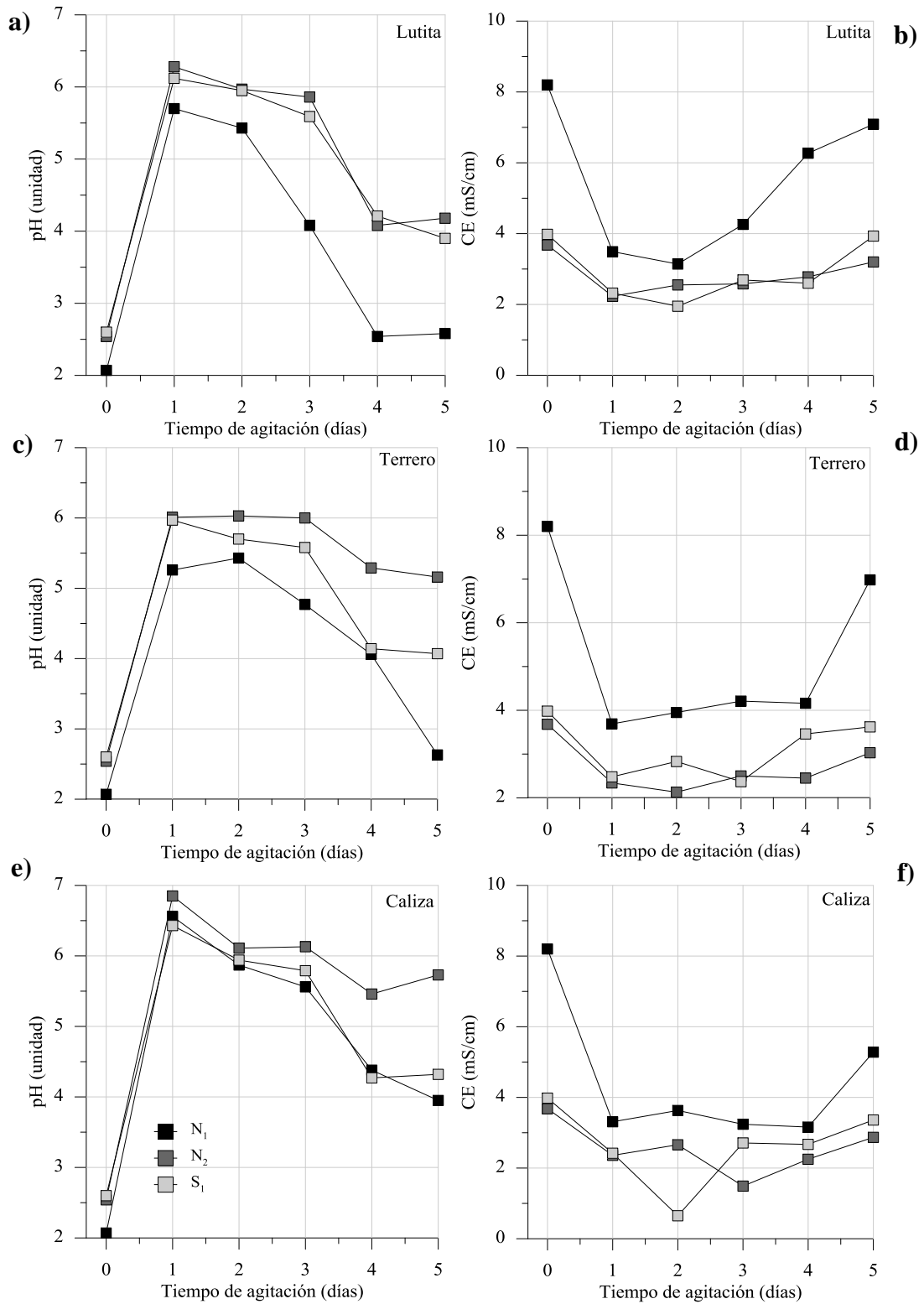


Figura 20. Distribución de los valores de pH y CE medidos en pruebas en lotes durante 5 días en lixiviados ácidos en contacto con rocas y terreros. a y b) pH y CE alcanzada por la lutita en contacto con lixiviados ácidos, c y d) pH y CE alcanzada por el Terrero La concha en contacto con lixiviados ácidos, d y e) pH y CE alcanzada por la caliza en contacto con lixiviados ácidos.

Los valores de pH de los lixiviados ácidos oscilan entre 2.1 y 2.6. No obstante, cuando son tratados se obtienen valores de pH que se encuentran entre 5.4 - 6.9. En cuanto a las conductividades eléctricas los valores iniciales en lixiviados ácidos oscilaban entre 3700  $\mu\text{S}/\text{cm}$  - 8200  $\mu\text{S}/\text{cm}$  y por efecto de los tratamientos los valores descendieron entre 700  $\mu\text{S}/\text{cm}$  - 3200  $\mu\text{S}/\text{cm}$  (Anexo 15). Finalmente los potenciales de oxidación - reducción en los lixiviados ácidos se encuentran entre 436.5 mV - 546.2 mV y disminuyen en lixiviados tratados (239.8 mV - 291.3 mV).

Los máximos valores de pH en lixiviados tratados con rocas y terrero, es alcanzado al mezclar las rocas con el lixiviado  $\text{N}_2$  ( $\text{N}_2\text{-L}$ : 6.28,  $\text{N}_2\text{-T}$ : 6.03,  $\text{N}_2\text{-C}$ : 6.85). Este mismo comportamiento fue observado en la prueba en lote con duración de 24 horas. Por otro lado, los menores valores de pH en lixiviados tratados, se obtienen cuando las rocas y terrero son mezcladas con el lixiviado ácido  $\text{N}_1$  (Figura 20). Estas diferencias puede deberse a las fuerzas iónicas que presentan los lixiviados ácidos ( $\text{N}_1$ : 0.5335,  $\text{N}_2$ : 0.1653,  $\text{S}_1$ : 0.3041).

La distribución de valores de pH en lixiviados tratados, nos indican que los lixiviados ácidos con fuerza iónicas bajas, pueden alcanzar mayores valores de pH y viceversa. Es decir, que entre menos concentración de sulfatos, hierro, manganeso y aluminio tenga el lixiviado ácido, mayor es la eficiencia de la roca en lo que respecta al ascenso de los valores de pH.

En otro particular, la conductividad eléctrica obtenida con experimentos en lotes, (1:20, tiempo de agitación 5 días) sigue disminuyendo a medida que los lixiviados tratados alcanzan valores de pH casi neutro o neutro (Figura 20).

Al evaluar la eficiencia de las rocas y terrero con pruebas en lotes durante 5 días (120 horas), se observa que los máximos valores son alcanzados al primer día de agitación, posteriormente con mayor tiempo de agitación, comienza a disminuir el valor de pH en los lixiviados tratados, lo cual puede deberse a que los materiales geológicos y los minerales de los que están constituidos, reaccionan con los lixiviados ácidos en las primeras 24 horas de agitación para generar alcalinidad. Una vez se alcanzan valores de pH entre 5.0 - 7.0, es probable que precipiten compuestos de hierro y otros metales, sobre los minerales de calcita

y dolomita entre otros. De esta forma con mayores tiempos de agitación, se estaría disminuyendo la disolución de estos minerales debido a los precipitados que se forma durante el tratamiento de lixiviados ácidos.

Doye y Duchesne, (2003) evaluaron la eficiencia de bauxita y polvo de cemento en la neutralización del drenaje ácido sintético obtenido de colas de minas oxidadas. Ellos reportan que ambos materiales fueron eficientes en neutralizar la acidez y depende del material y proporción utilizado como tratamiento y la relación de mezcla. Ellos reportan valores de pH < 3.0 en lixiviados ácidos y cuando son tratados con diferentes materiales asciende desde 4.0 hasta 8.0 aproximadamente.

En todos los tratamientos se observa máximos valores de pH. Sin embargo, después de cierto lapso de tiempo, comienza a disminuir los valores de pH y en cierta medida la eficiencia en mantener valores de pH estables en límites de casi neutro a neutro, depende de la naturaleza del material y la composición química (Doye y Duchesne, 2003).

#### 5.5.2.2.2 Granulometría de las rocas vs tiempo de agitación

Las muestras colectadas en campo de rocas y terreros fueron pulverizadas con un equipo Herzog o Shatterbox hasta obtener una granulometría fina hasta convertirla en polvo. Esta fue la granulometría que fue utilizada en los primeros experimentos para el tratamiento de lixiviados ácidos.

Sin embargo, para evaluar el efecto de la granulometría de las rocas y terrero sobre la estabilidad del pH de los lixiviados tratados, se utilizaron dos tipos de granulometrías.

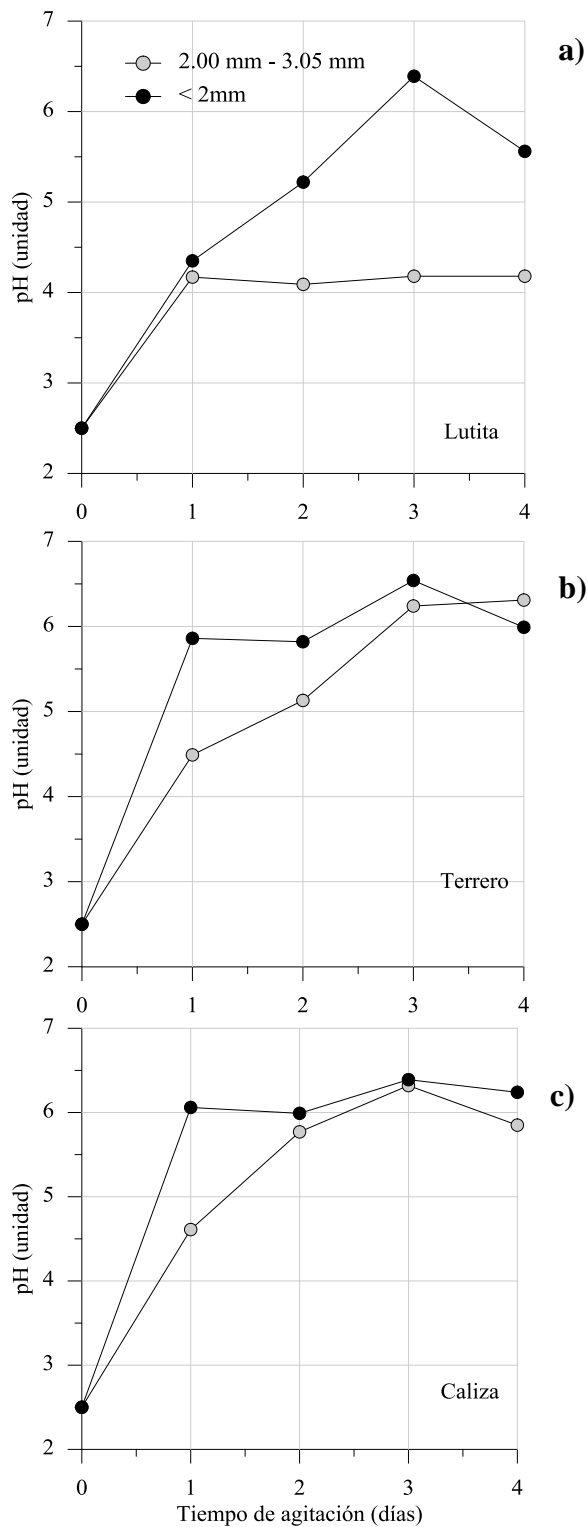


Figura 21. Distribución de los valores de pH en lixiviados tratados con rocas de diferente granulometría. a) pH alcanzado por el lixiviado  $N_1$  en contacto con lutita, b) pH alcanzado por el lixiviado  $N_1$  en contacto con el terrero La Concha, c) pH alcanzado por el lixiviado  $N_1$  en contacto con la caliza.

Los resultados de los experimentos nos indican que la granulometría influye en los valores de pH. Los mayores valores de pH en el lixiviado N<sub>1</sub> se obtienen con granulometría de partículas < 2.0 mm. Es decir, que los sustratos de granulometría más fina (< 2.0 mm) son más reactivos, ya que alcanzan los mayores valores de pH. Sin embargo, observamos en la roca caliza y terrero de mayor granulometría (2.0 mm – 3.05 mm), que también alcanzan valores de pH parecidos a los obtenidos con granulometría fina, aunque los valores de pH van aumentando de forma más lenta (Figura 21).

En general los valores de pH ascienden de 2.5 hasta 6.5, y los valores más bajos se obtienen de mezclar el lixiviado N<sub>1</sub> con la roca lutita de mayor granulometría. Del mismo modo, podemos observar que los valores de pH incrementan a medida que aumenta el tiempo de agitación. Los máximos valores de pH son alcanzados al tercer día de agitación, después el pH tiende a disminuir (Anexo 18, Figura 21).

En otro particular, cuando se mezcla el terrero o roca caliza con el lixiviado N<sub>1</sub>, se observa mayor eficiencia en los valores de pH alcanzados en los lixiviados tratados, en comparación con los obtenidos con la lutita (Figura 21).

#### 5.5.2.2.3 Relaciones de mezclas vs granulometría vs tiempos de agitación.

Al evaluar la eficiencia de los sustratos (rocas y terrero) en cuanto al control de la acidez del lixiviado natural (N<sub>2</sub>), mediante pruebas en lotes, utilizando diferentes relaciones de mezclas, tiempos de agitación y granulometrías. Se observó que los valores de pH alcanzados en los lixiviados tratados N<sub>2</sub> con relación de mezcla 1:5, 1:10, 1:15 con 48 horas de agitación, oscilan entre 6.6 - 7.6 y son superiores a los alcanzados con todos los experimentos anteriores (Anexo 16).

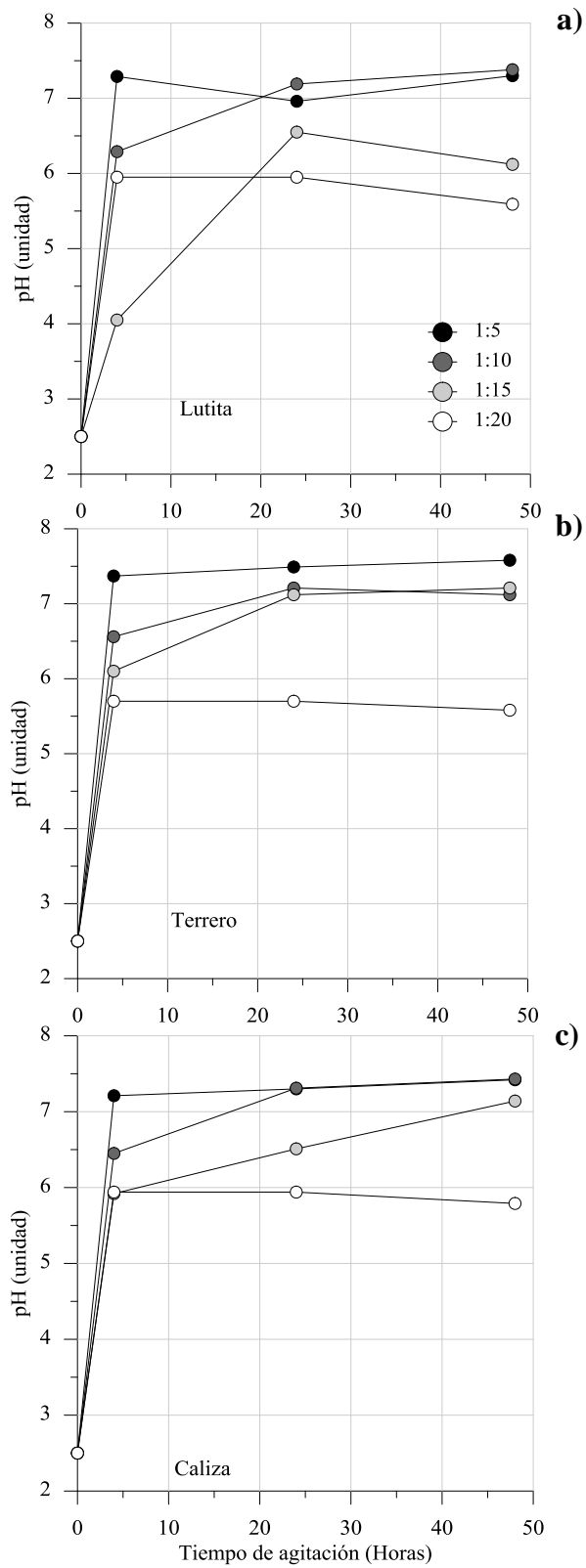


Figura 22. Distribución de los valores de pH en lixiviado tratado  $N_2$  con rocas en diferentes relaciones. a) pH alcanzado por el lixiviado  $N_2$  en contacto con lutita, b) pH alcanzado por el lixiviado  $N_2$  en contacto con el terrero La Concha, c) pH alcanzado por el lixiviado  $N_2$  en contacto con caliza.



Así mismo, se puede comprobar que los valores más bajos de pH a partir de 24 horas de agitación, se obtienen con relación 1:20 y los valores de pH más altos con relaciones de 1:5 y 1:10 (Figura 22). Es decir que con relaciones de mezclas bajas, se favorece un mayor balance de iones bicarbonatos (disolución de calcita y dolomita en medios ácidos) para neutralizar menor volumen de lixiviado ácido.

Por otro lado, podemos constatar que los pH obtenidos con relaciones 1:5 y 1:10 son similares entre sí a partir del primer día de iniciada la prueba, aunque al combinar el lixiviado N<sub>2</sub> con el terrero La Concha se obtienen mayores diferencias con relaciones más bajas. En estos experimentos se observó que los valores de pH en lixiviados tratados aumentan a medida que incrementa los tiempos de agitación. Sin embargo, en otros casos los valores de pH tienen un leve descenso con mayores tiempos de agitación. No obstante, los valores de pH obtenidos en lixiviados tratados con relación 1:20, se mantienen estables a lo largo de la duración de la prueba (Figura 22).

Para valorar si el pH aumenta a medida que disminuyen las relaciones de mezcla, de acuerdo a los resultados del experimento con el lixiviado N<sub>2</sub>, se rediseñó un nuevo experimento con el lixiviado N<sub>1</sub> y S<sub>1</sub>, utilizando una relación menor a 1:5 y aumentando el tiempo de agitación de 48 horas a 168 horas (Figura 23).

En estos experimentos se observó que los lixiviados tratados con relaciones de mezclas 1: 2.5, 1:5, 1:10 y tiempo de agitación de 7 días, alcanzan valores de pH con mayor rango (6.5 - 7.9), que los obtenidos en los primeros experimentos con relación 1:20 (pH: 6.1 - 7.0, 6.1 - 6.7, 6.0 - 6.9). Este comportamiento puede ser verificado en los anexos 14 – 16

Por otro lado, en la mayoría de los casos se obtuvieron mayores valores de pH con relación 1:25, con respecto a los obtenidos con relaciones de mezclas mayores (1:5, 1:10), aunque las diferencias no son tan claras cuando se combina el lixiviado N<sub>1</sub> con el terrero La Concha (Figura 23c). Así mismo, podemos observar que los valores más altos de pH se obtienen de mezclar las rocas y terrero con el lixiviado S<sub>1</sub>.

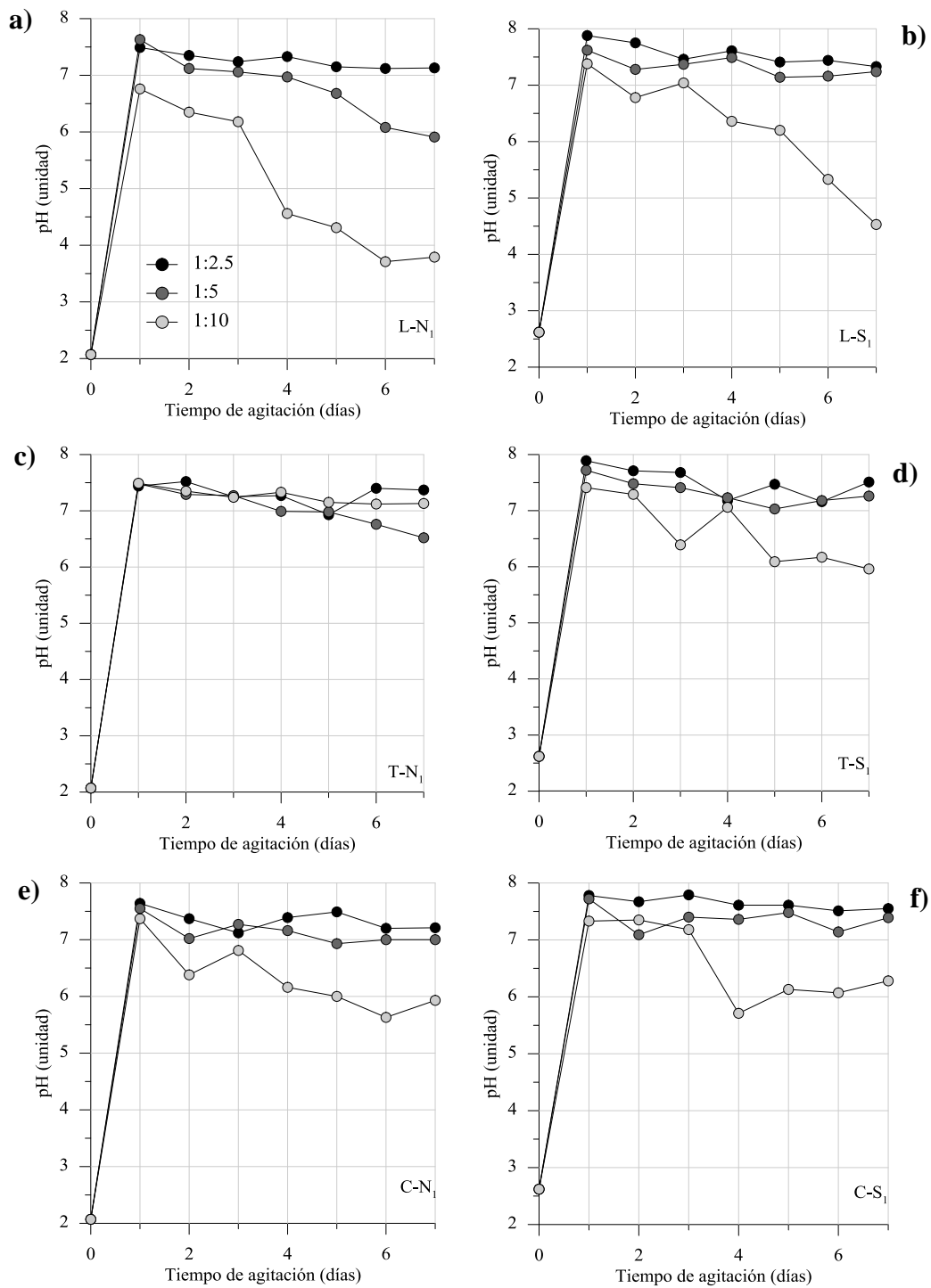


Figura 23. Distribución de los valores de pH en lixiviados tratados N<sub>1</sub> y S<sub>1</sub> con rocas en diferentes relaciones. a y b) pH alcanzado en lixiviados N<sub>1</sub> y S<sub>1</sub> en contacto con lutita, c y d) pH alcanzado en lixiviado N<sub>1</sub> y S<sub>1</sub> en contacto con el terrero La Concha, e y f) pH alcanzado en lixiviado N<sub>1</sub> y S<sub>1</sub> en contacto con caliza.

Es decir, que las rocas son menos eficientes en alcanzar valores más altos de pH, cuando son mezcladas con el lixiviado  $N_1$  (Figura 23).

Además en la figura 23 se observa, que los valores de pH se mantienen estables a lo largo de la prueba, cuando se utiliza relaciones de 1:2.5 y 1:5. Sin embargo, en los experimentos donde se utilizó una relación de 1:10, los valores de pH tienden a disminuir a lo largo de la duración de la prueba. Este comportamiento se puede identificar más fácilmente, cuando se mezclaron los lixiviados ácidos ( $N_1$ ,  $S_1$ ) con roca lutita, en las otras mezclas también existe, aunque cuando se mezclan los lixiviados ácidos con terrero, no se observa tal comportamiento.

La relación de mezcla es un factor que incide en los valores de pH alcanzados en los lixiviados tratados. Los valores de pH disminuyen con relaciones de 1:10 y son menores que los valores alcanzados con relaciones de 1:2.5 y 1:5, puede ser debido a que los minerales que generan alcalinidad se agotan más rápidamente a mayores volúmenes de lixiviados ácidos. Es decir, que la capacidad de neutralización que puedan ejercer las rocas y terrero, es mayor a menores relaciones de mezclas y/o volumen de lixiviado ácido.

La similitud de los valores de pH alcanzados en el lixiviado tratado  $N_2$ , con relaciones 1:5, 1:10 y tiempos de agitación de 48 horas, no se observó en las mismas relaciones con tiempos de agitación de 7 días (168 hrs). En este caso, las diferencias entre los valores de pH son mayores en relación 1:5 en comparación a pH alcanzados con relación 1:10 (Anexo 17).

#### 5.5.2.3 Evaluación de la eficiencia del tratamiento en las pruebas en lotes.

En el anexo 13 se presentan los resultados del tratamiento de los lixiviados ácidos mediante pruebas en lotes, utilizando una relación de mezcla de 1:20 y un tiempo de agitación de 24 horas. Después del tratamiento de los lixiviados " $N_1$ ,  $N_2$ ,  $S_1$ ", los valores de pH se incrementan de 2.0 - 2.6 hasta 6.1 - 7.0 (Figura 17a). El ascenso de los valores de pH, se comprobó que aumenta con mayor tiempo de agitación (Figura 19, Anexo 14). No

obstante, al diseñar experimentos con tiempos de agitación mayores a 24 horas, los valores de pH comienzan a disminuir (Figura 20, Anexo 15).

Por otro lado, logramos observar que al disminuir la relación de mezcla en experimentos con 48 horas de agitación, los valores de pH ascienden de 2.5 (N<sub>2</sub>) hasta 7.6, superior a los valores máximos de pH alcanzados con otras variables experimentales.

Así mismo, se observó que el pH se mantiene estable con tiempo de agitación de 48 horas (Figura 22, Anexo 16). Después de disminuir la relación de mezcla hasta 1: 2.5 y habiendo aumentado el tiempo de agitación hasta 7 días, se verificó que los valores de pH asciende de 2.1 - 2.5 (N<sub>1</sub>, S<sub>1</sub>), hasta 7.5 - 7.9. De esta forma se logró alcanzar mayores valores de pH. Además, se observó que los valores de pH se mantienen estables, aunque se aumente el tiempo de agitación, particularmente en experimentos con relaciones de mezclas bajas (Figura 23, Anexo 17).

Finalmente los experimentos en lotes fueron rediseñados, utilizando una relación de mezcla de 1:20, un tiempo de agitación de 4 días, con la diferencia que se evaluó dos tipos de granulometría (3.05 mm - 2.00 mm, < 2.00 mm). Los resultados nos indican, que los valores de pH ascienden de 2.5 hasta 6.5 y los mayores valores son obtenidos en los experimentos con granulometría fina (Anexo 18).

Los valores de pH alcanzados en los diferentes diseños experimentales, mediante prueba en lotes nos indican que los tres tipos de sustratos (lutita, terrero, caliza) son eficientes para la neutralización de los lixiviados ácidos; lo que es consecuente con los altos valores del potencial de neutralización determinados para cada tipo de sustrato (Tabla 8).

En los lixiviados tratados, el proceso de neutralización se debe, a la disolución de la calcita, identificada en todas estas rocas. En los lixiviados tratados con terrero, la disolución de dolomita, puede estar contribuyendo en la capacidad de neutralizar la acidez de los lixiviados naturales. Finalmente, en el tratamiento del lixiviado N<sub>1</sub>, con lutita y terrero, la neutralización, adicionalmente, puede ser atribuida a la disolución de la muscovita.

De acuerdo a las reacciones descritas (Ec. 21, Ec. 22, Ec. 41), la disolución de la calcita ( $\text{CaCO}_3$ ), dolomita ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ) y muscovita ( $\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})\text{OH}_2$ ) consume acidez ( $\text{H}^+$ ) de los lixiviados ácidos y permite la liberación de iones de  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{HCO}_3^-$ .

En el anexo 13 se pueden observar las variaciones en las concentraciones disueltas de iones mayoritarios y elementos potencialmente tóxicos, en lixiviados ácidos y lixiviados tratados. El incremento de las concentraciones de  $\text{HCO}_3^-$  (Figura 17b) en los lixiviados tratados, con relación a las detectadas en los lixiviados ácidos, confirma una evidencia robusta del proceso de disolución de la calcita y dolomita. También, en los lixiviados tratados con terrero, se observa un incremento de las concentraciones de  $\text{Mg}^{2+}$  (Figura 17c), lo que evidencia la disolución de la dolomita. El ligero incremento de las concentraciones de  $\text{Mg}^{2+}$  en el lixiviado  $\text{S}_1$  tratado con lutita y caliza (Figura 17b), posiblemente, se debe, a que el  $\text{Mg}^{2+}$ , está presente en estas rocas, como impurezas de los minerales identificados.

En el caso de las concentraciones de  $\text{Ca}^{2+}$ , solamente se observa un ligero incremento en los tratamientos con lutita, terrero y calcita del lixiviado  $\text{N}_2$  (Figura 17d), lo que evidencia el proceso de disolución de la calcita. Sin embargo, en los lixiviados  $\text{N}_1$  y  $\text{S}_1$  después del tratamiento, se observa una disminución de la concentración de  $\text{Ca}^{2+}$  con relación a las concentraciones iniciales de estos lixiviados. La disminución o el hecho de haber obtenido solamente un ligero incremento de este catión, en los lixiviados tratados, podría ser explicado debido al proceso de precipitación de yeso ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) según lo indica la Ecuación 58. Este comportamiento, explicaría a la vez la disminución del ión  $\text{SO}_4^{2-}$  en los lixiviados tratados (Figura 17e).

Bajo las condiciones, prácticamente neutras, alcanzadas en el tratamiento de los lixiviados ácidos, se observa la remoción de los elementos potencialmente tóxicos como Fe, Al, Si, As, Cu, Cd y Zn (Figura 18).

En los lixiviados tratados, las concentraciones disueltas de As, Al, Cu, Fe y Si son inferiores al límite de detección de la técnica de análisis, lo que indica una eficiencia

máxima por parte de las rocas y terrero, en cuanto a la remoción de estos contaminantes (Anexo 12).

En los lixiviados antes del tratamiento, las concentraciones de Fe corresponden a la especie  $\text{Fe}^{3+}$ , que es la especie oxidada, lo que es congruente con los valores de POR (469 – 600 mV). Debido a que el tratamiento se realizó en equilibrio con la atmósfera, se puede asumir que las condiciones predominantes durante el mismo son oxidantes, por lo que las especies de Fe y Al deberán ser preferentemente  $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{Al}^{3+}$ , y las de Cu, Zn y Cd como  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  y  $\text{Cd}^{2+}$ .

Las condiciones alcanzadas en el experimento, favorecen la hidrólisis de los cationes trivalentes como el  $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{Al}^{3+}$ , con la subsecuente precipitación de hidróxido de acuerdo a las siguientes reacciones (Ec. 3, Ec. 53), lo que explicaría su total remoción de los lixiviados tratados.

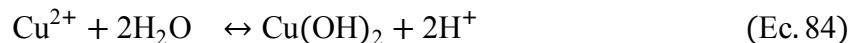
#### 5.5.2.4 Modelación hidrogeoquímica de los resultados de las pruebas de tratamiento en lotes

De acuerdo al diagrama Eh vs pH (Figura 24a y Figura 24b) en condiciones oxidantes y pH neutro, el Fe debe estar preferentemente como un precipitado amorfo de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  y el As como  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  y  $\text{HAsO}_4^{2-}$ .

Lo anterior permite sugerir que la retención del As, en condiciones cercanas a la neutralidad, puede deberse a su sorción en la superficie de los Fe-oxihidróxidos (Foster *et al.*, 1998; Courtin - Nomade *et al.*, 2003; Dold y Fontbote 2001), lo que se puede explicar a través de las siguientes reacciones (Ec.82 y Ec.83).



Por otro lado, la remoción del Cu, puede deberse a su precipitación  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ , de acuerdo a lo descrito en la Ec. 84. Esta afirmación se corrobora con los resultados del diagrama de Eh vs pH (Figura 24c), en condiciones oxidantes y pH prácticamente neutro.



Finalmente la ausencia del Si disuelto en los lixiviado tratados se sugiere, que es debido a la precipitación de  $\text{SiO}_2$  amorfo (Narayan y Tavare, 1993), o a su retención, vía sorción en los Fe - hidróxidos (Foster *et al.*, 1998).

En los lixiviados tratados se determinaron concentraciones disueltas (mg/L) de Zn que varían entre 82 y 600 para  $\text{N}_1$ , entre 52 y 151 en  $\text{N}_2$  y entre 238 y 288 para  $\text{S}_1$ , lo que en términos porcentuales, con respecto a la concentración inicial de cada uno de los lixiviados antes del tratamiento, representa una eficiencia de 52 - 92%, 55 - 88% y 43 - 53 %, respectivamente (Anexo 12).

Así mismo, en el caso del Cd, en el lixiviado tratado  $\text{N}_1$ , se determinaron concentraciones disueltas que varían entre 5.7 y 8.8 mg/L, lo que en términos porcentuales con respecto a la concentración inicial antes del tratamiento, significa una eficiencia de 28 y 54%. En los lixiviados  $\text{N}_2$  y  $\text{S}_1$ , las concentraciones disueltas de Cd son inferiores al límite de detección, lo que indica una eficiencia máxima en la retención de este metal (Anexo 12).

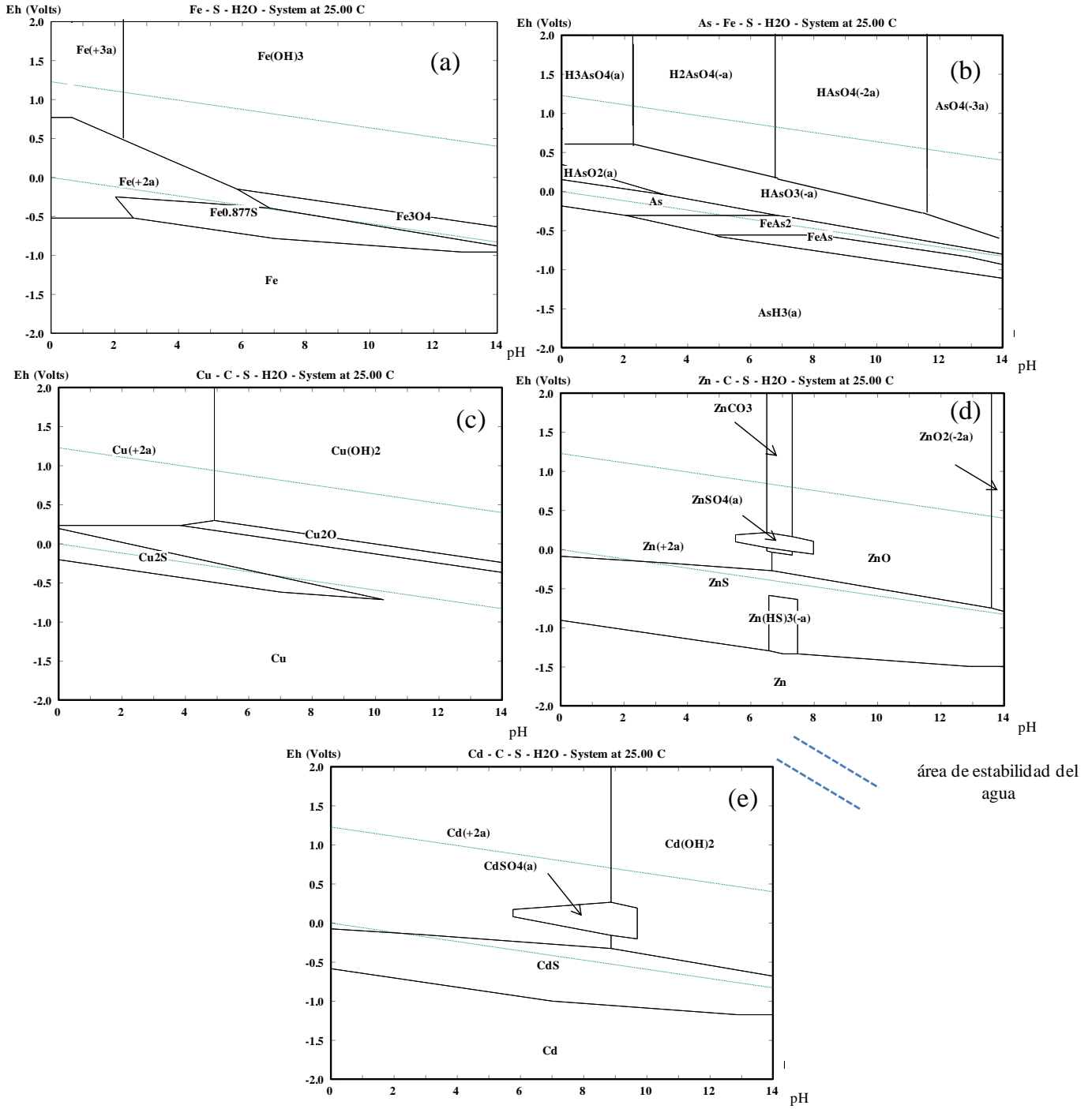
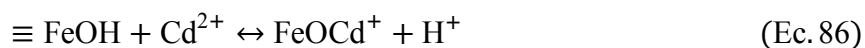
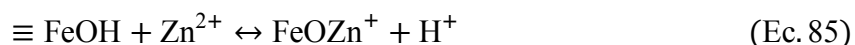


Figura 24. Diagramas de Eh vs pH, para el Fe, As, Cu, Zn y Cd en lixiviados tratados



De acuerdo a diagrama Eh vs pH, en condiciones ligeramente oxidantes, muy cercanas a las de este estudio (Eh = 500 – 600 mV) y rangos de pH que oscilan entre 6.5 – 7.0, parte de la concentración total de Zn y Cd puede estar como  $Zn^{2+}$  y  $Cd^{2+}$ , respectivamente; pero otra parte de la concentración disuelta de estos cationes puede estar formando complejos acuosos neutros:  $ZnSO_4^0$  y  $CdSO_4^0$  (Figura 24d – Figura 24e).

Las especies  $Zn^{2+}$  y  $Cd^{2+}$  podrían estar sorbidas a las superficies de Fe – oxihidróxidos (Benjamin y Leckie, 1981; Romero *et al.*, 2007), que precipitaron durante el tratamiento, de acuerdo a las reacciones descritas en la Ecuación 85 y Ecuación 86; lo que justificaría la parcial remoción de estos contaminantes en los lixiviados tratados (43 – 92% para el Zn y 28- 54 % para el Cd). Sin embargo, la existencia de los complejos acuosos neutros, sería la causa de las concentraciones disueltas remanentes del Zn y Cd después del tratamiento.



El análisis de regresión muestra una dependencia negativa entre la concentración disuelta del Zn y Cd y los valores de pH. El valor del coeficiente de correlación (r) entre las concentraciones disueltas de Zn y el pH es de -0.7, mientras que entre las concentraciones disueltas del Cd y el pH es -0.6. A partir del análisis de regresión se dedujeron las ecuaciones empíricas (Ecuación 87 – Ecuación 88); que permite inferir que si se logra incrementar el pH del tratamiento a valores mayores de 8, la remoción del Zn y del Cd será más eficiente.

$$Zn^{2+} = 1010 - 125.3 \times pH \quad (Ec. 87)$$

$$Cd^{2+} = 10.5 - 1.26 \times pH \quad (Ec. 88)$$

Considerando los diagramas Eh vs pH (Figura 24d – Figura 24e) la remoción de estos metales será vía precipitación de los respectivos óxidos e hidróxidos de acuerdo a las

reacciones descritas en la Ecuación 89 – Ecuación 91. Adicionalmente, en el caso del Zn, el diagrama Eh vs pH (Figura 24d) indica que si se incrementan los valores de Eh, es posible la precipitación como ZnCO<sub>3</sub>, bajo las condiciones neutras (pH = 6.5 y 7.5) a través de la reacción descrita en la Ecuación 19.



### 5.5.3 Pruebas en columnas

#### 5.5.3.1 Drenaje ácido sintético

Los resultados para la obtención de lixiviados sintéticos en pruebas en lotes, utilizando diferentes variables experimentales, fueron retomados en la realización de pruebas en columnas, para evaluar nuevamente la eficiencia de las rocas en la remoción de metaloides y metales de los lixiviados ácidos.

El lixiviado sintético que se hizo fluir a través de las columnas fue colectado en un beaker. Posteriormente fue analizado y se determinó que las rocas y terrero resultan ser eficientes (100%) en la remoción total de Cd, Cu, Fe, Mn y Zn, a excepción de algunas trazas de Fe y Zn detectadas el primer día de contacto del lixiviado sintético con la roca lutita y caliza respectivamente (Tabla 9).

Los lixiviados sintéticos obtenidos con relación 1:3 y tiempos de agitación de 3 días, se caracterizan por presentar un pH de 2.5, con una conductividad eléctrica de 3.4 mS/cm y un potencial de oxido-reducción de 480 mV. Este lixiviado cuando se hace fluir a través de 3 columnas, rellenas individualmente con roca lutita, terrero y caliza, alcanzó diferentes valores de pH dependiendo del tipo de roca (Anexo 19).

Los lixiviados tratados con lutita alcanzaron valores de pH que oscilan entre 7.3 - 8.3, mientras los pH registrados en la columna rellena con terreros varían entre 7.9 - 8.6. Finalmente, los lixiviados colectados a la salida de la columna de caliza, presentan pH que van desde 7.6 - 8.3 (Anexo 19). Los máximos valores de pH son obtenidos del contacto del lixiviado sintético con el terrero La Concha.

Al comparar los valores de pH alcanzados en lixiviados sintéticos (tratados) mediante prueba en columnas y los obtenidos en pruebas en lotes (lixiviados ácidos), se puede observar que en pruebas en columnas se obtienen valores más altos de pH. Por otro lado, los valores de pH obtenidos en lixiviados tratados son estables durante la duración de la prueba en columnas (Figura 25). No obstante, los resultados del tratamiento de lixiviados naturales en pruebas en lotes, nos indican que normalmente la eficiencia de la roca, en términos de elevar el pH, tiende a disminuir después de varios días de agitación (Figura 20, Figura 21, Figura 23).

En cuanto a distribución de los valores de conductividad eléctrica (CE), se puede observar que existe estabilidad durante toda la prueba, especialmente en las columnas rellenas de lutita y caliza, aunque los valores de CE en lixiviados sintéticos tratados con terrero, mostraron aumentos a lo largo de la duración de la prueba. La distribución de los valores de potencial de oxido-reducción en lixiviados tratados con rocas y terrero, son muy similar entre sí (Figura 25).

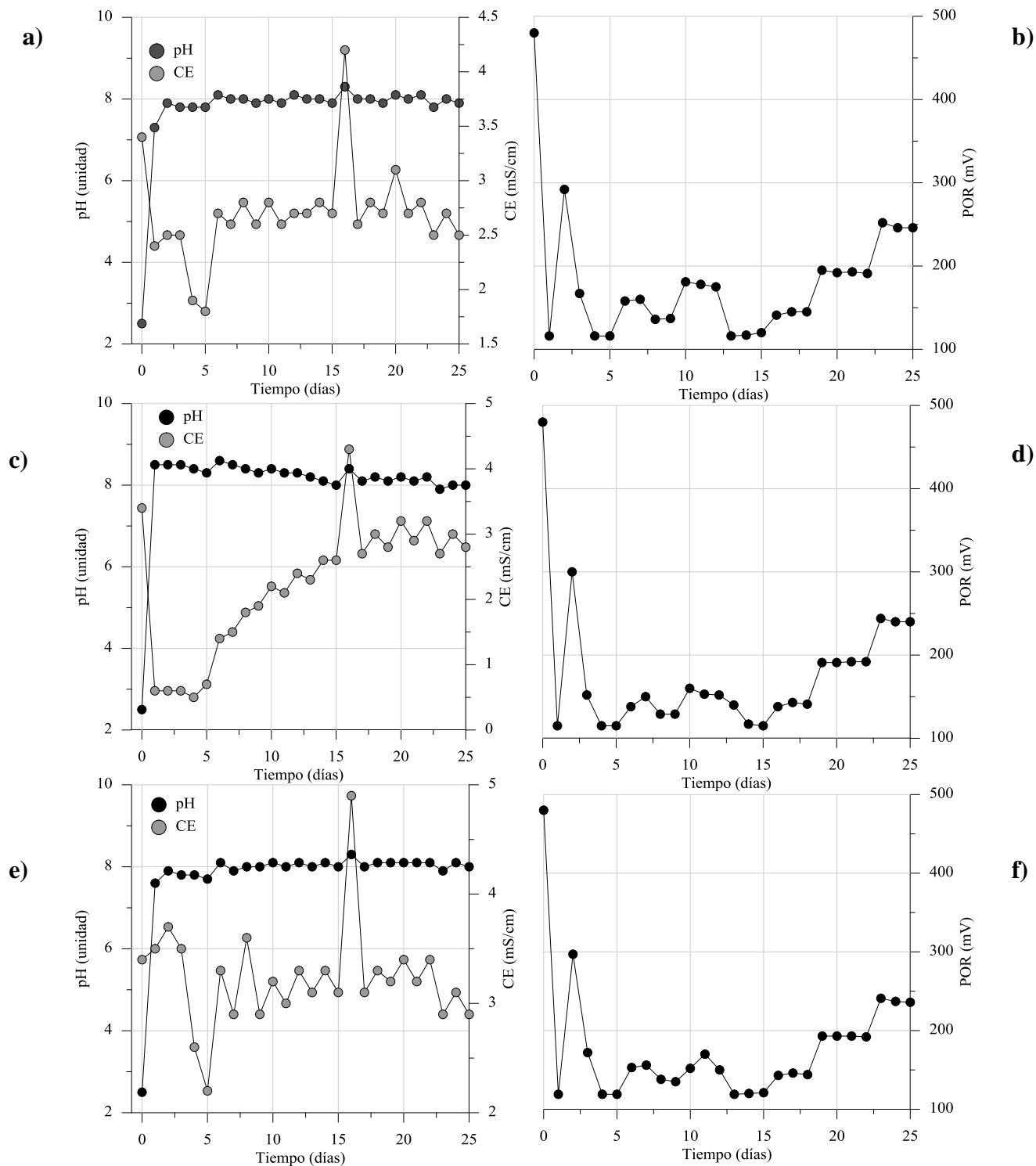


Figura 25. Distribución de los valores de pH, CE y POR en lixiviados sintético tratado con rocas y terreros. a y b) pH, CE y POR en lixiviado tratado con lutita, c y d) pH, CE y POR en lixiviado sintético tratado con terrero, e y f) pH, CE y POR en lixiviado sintético tratado con caliza.

En la tabla 9 podemos observar que el lixiviado sintético utilizado en la prueba en columnas, se caracteriza por presentar concentraciones disueltas (mg/L) de metales variables entre sí: Cd (0.4), Cu (0.9), Fe (24.1), Mn (9.04), Zn (32.5),  $K^+$ (8.5),  $Ca^{2+}$ : (871.0),  $Mg^{2+}$  (1.8),  $SO_4^{2-}$  (2992.0). Existen otros elementos que se detectaron bajo el límite de detección de la técnica de análisis (As, Ag, Al, Ba, Co, Cr, Ni, Pb).

En el caso de Co y Cr no fue detectado en el lixiviado sintético, debido a que en la muestra compuesta de jales (MCN<sub>1</sub>), se encontraron por debajo del límite de detección (Anexo 6). La detección de estos metales en lixiviados sintéticos, parece tiene que ver con el límite de detección de la técnica de análisis en muestras sólidas y en el caso de los lixiviados del tipo de relación y los tiempos de agitación. En los lixiviados sintéticos que fueron preparados con relaciones 1:3, 1:10 y 1:20, se detectaron las mayores concentraciones de Co (119.3 ug/L) y Cr (128.7 ug/L), con relación 1:3 (Tabla 6), a pesar que en las muestras de jales a partir de donde fueron generados los lixiviados los metales se encontraron menor al límite de detección (Anexo 2).

Los otros metaloides y metales (As, Ag, Al, Ba, Ni, Pb) no fueron detectados debido a que posiblemente están presentes como fases minerales muy estables bajo condiciones de acidez. Por otro lado, estos datos nos indican que las bajas concentraciones de estos mismos elementos detectadas en las rocas, no son capaces de reaccionar bajo condiciones de acidez, es decir, que las concentraciones totales en rocas no son geodisponibles o móviles.

Existen diferencias en la eficiencia de remoción del Cd y Zn de lixiviados naturales y sintéticos tratados en rocas mediante pruebas en lotes y columnas. Estos metales fueron removidos parcialmente de los lixiviados naturales. En los lixiviados naturales N<sub>2</sub> y S<sub>1</sub>, el Cd fue removido en un 100%. Sin embargo, del lixiviado N<sub>1</sub> fue removido parcialmente. Particularmente el Zn fue removido de forma parcial de todos los lixiviados naturales (Anexo 12).

**Tabla 8. Eficiencia de remoción de metales en lixiviados sintéticos en pruebas en columnas.**

	As	Ag	Ba	Co	Cr	Ni	Pb	Al	Cd	Cu	Fe	Mn	Zn	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	BI	pH	CE
LS	(mg/L)																			(%)	(mS/cm)	
	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	0.4	0.9	24.1	9.0	32.5	<ld	8.5	871.0	1.8	2992.9	<ld	15.9	2.5	3.4
<b>L</b>																						
1	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	0.16	<ld	0.3	na	na	na	na	na	na	n	7.3	2.4
3	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	52.1	9.4	699.9	25.4	2481.9	<ld	13.2	7.8	2.5
5	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	na	na	na	na	na	na	n	7.8	1.8
7	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	na	na	na	na	na	na	n	8.0	2.6
10	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	64.2	119.5	679.3	27.0	2799.1	<ld	20.6	8.0	2.8
<b>T</b>																						
1	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	na	na	na	na	na	na	n	8.5	0.6
3	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	27.9	4.5	30.0	49.5	250.3	120.9	3.6	8.5	0.6
5	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	na	na	na	na	na	na	n	8.3	0.7
7	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	44.0	4.2	59.8	135.1	1243.2	<ld	23.8	8.5	1.5
10	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	47.7	2.8	242.3	198.3	2190.2	35.3	20.3	8.4	2.2
<b>C</b>																						
1	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	0.1	na	na	na	na	na	na	n	7.6	3.5
3	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	52.3	97.8	540.3	55.3	615.8	<ld	4.9	7.8	3.5
5	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	na	na	na	na	na	na	n	7.7	2.2
7	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	68.7	69.7	422.6	55.3	904.6	602.2	8.9	7.9	2.9
10	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	69.6	73.1	590.0	63.2	1586.2	<ld	9.2	8.1	3.2
<b>LD</b> (mg/L)	0.05	0.15	0.21	0.05	0.05	0.08	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.08	0.40	0.30	0.40	0.20	0.14	0.10	n	n	n

Simbología: LS: Lixiviado sintético, L: lutita, T: terrero, C: caliza, ld: límite de detección, na: no analizado, n: no aplica, BI: Balance iónico

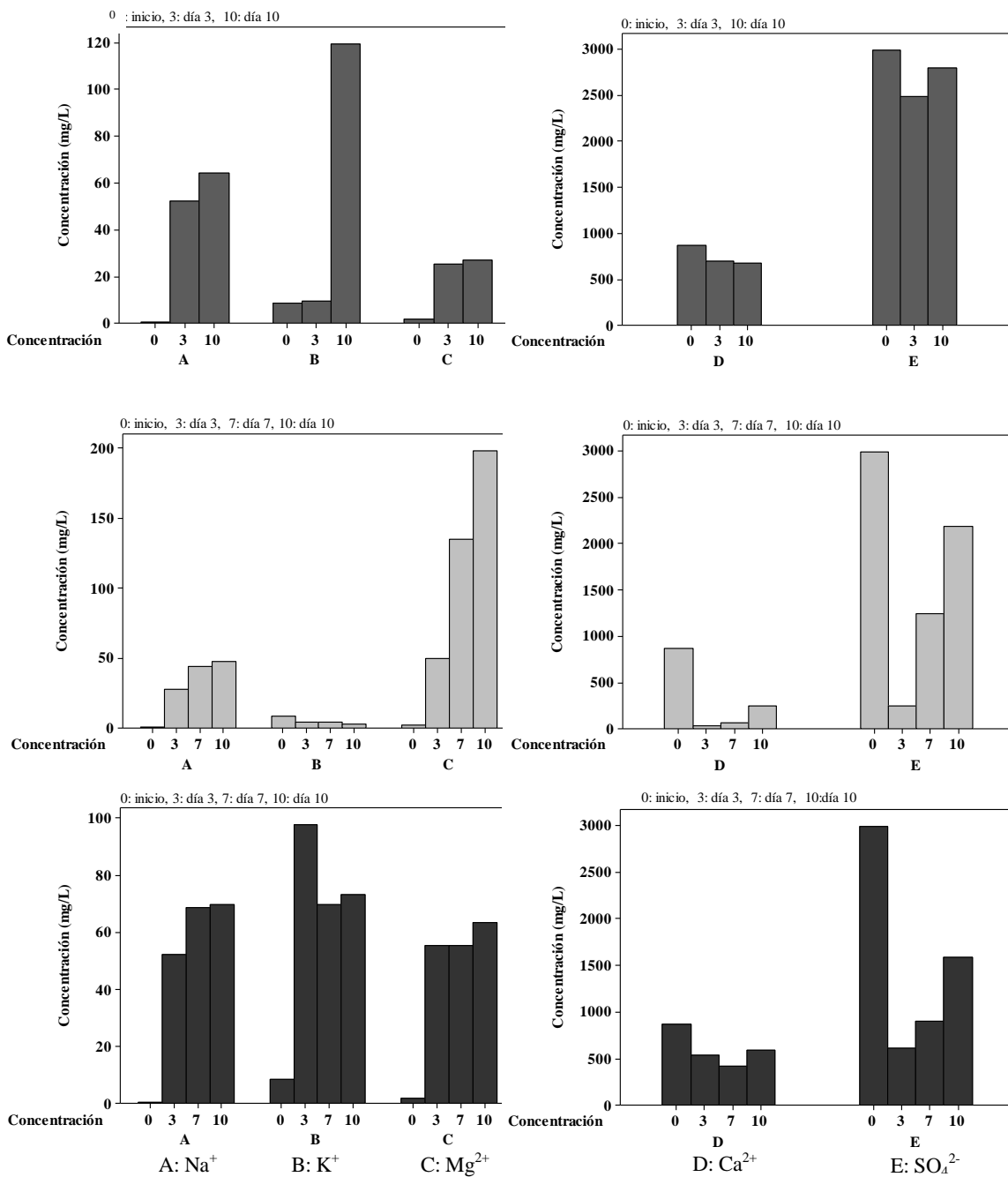
En lo que respecta a las concentraciones de iones mayoritarios en lixiviados tratados, se observan que existen variaciones en comparación a las inicialmente detectadas en el lixiviado sintético. Existen casos particulares donde las concentraciones de iones son mayores por varios órdenes de magnitud, con respecto a las concentraciones iniciales (Tabla 9, Figura 26).

Los iones que experimentan mayores concentraciones con respecto a las inicialmente detectadas antes del tratamiento son:  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ . Los aumentos de iones mayoritarios en el lixiviado tratado, puede estar relacionado con la reacción del lixiviado sintético (pH: 2.5) con las rocas y terrero. Por consiguiente, de la composición geoquímica y mineralógica de los sustratos (Tabla 7, Tabla 8).

El sodio ( $\text{Na}_2\text{O}$ ) en la lutita fue detectado con una concentración de 2.5% y posiblemente representado por fases de anortita - sódica identificadas por la técnica de Difracción de Rayos X. En el terrero y la caliza el sodio no fue detectado, pero su mayor concentración en lixiviados tratados proviene seguramente de su presencia como impurezas (Tabla 8).

La concentración de potasio ( $\text{K}_2\text{O}$ ) en la lutita es de 0.67% y podría estar representada en su mayoría por feldespatos potásicos. Así mismo, el magnesio detectado en el terrero (12.01%), esta relacionado con la presencia de dolomita. Estos elementos en las otras muestras sólidas deberían estar a nivel de impurezas o en fases minerales que no fueron detectadas por la DRX (Tabla 8).

El  $\text{K}^+$  detectado inicialmente en el lixiviado sintético, sin embargo, cuando se hace fluir a través de la columna rellena de terrero no experimenta aumentos, al contrario se registran disminuciones (Figura 26).





En el caso de las concentraciones de iones de calcio y sulfatos en lixiviados tratados, se observan disminuciones en comparación con las inicialmente detectadas en el lixiviado sintético. Este comportamiento se debe posiblemente a la precipitación de yeso durante el ascenso de los valores de pH en los lixiviados tratados (Figura 26).

#### 5.5.3.2 Drenaje ácido natural

El lixiviado natural colectado en el socavón 1412, fue sometido al tratamiento con rocas y terrero, mediante pruebas en columnas. Este lixiviado se caracteriza por presentar un pH de 2.5, con una conductividad eléctrica (CE) de 6.5 mS/cm y un potencial de oxidoreducción (POR) de 245.9 mV. Todos estos parámetros cambian cuando son tratados con los diferentes sustratos.

Los valores de pH en lixiviados tratados con roca lutita oscilan entre 7.0 - 8.4, mientras el pH en las soluciones acuosas tratadas con terrero, se encuentra entre 6.7 - 8.7. Finalmente, el lixiviado que se hizo fluir por la columna de caliza presentó valores de pH entre 6.4 - 8.3 (Anexo 20, Anexo 21).

El valor promedio de pH alcanzado a lo largo de la prueba en columna con las diferentes rocas y terrero es obtenido con la roca lutita (8.1), debido a que esta roca presentó mayor estabilidad en los valores de pH durante los 50 días de duración de la prueba.

En la cinética de las pruebas en columnas con roca caliza y terrero, se observa que los valores de pH comienzan a disminuir a partir del día 23 y se sugiere es debido a la pasivación de la roca, generada por los compuestos que precipitaron durante el proceso de neutralización de la acidez del lixiviado socavón (Figura 27). El proceso de pasivación de la roca caliza y terrero La Concha, no se observa en la roca lutita, lo cual concuerda con los valores de pH registrado en los lixiviados tratados durante la prueba

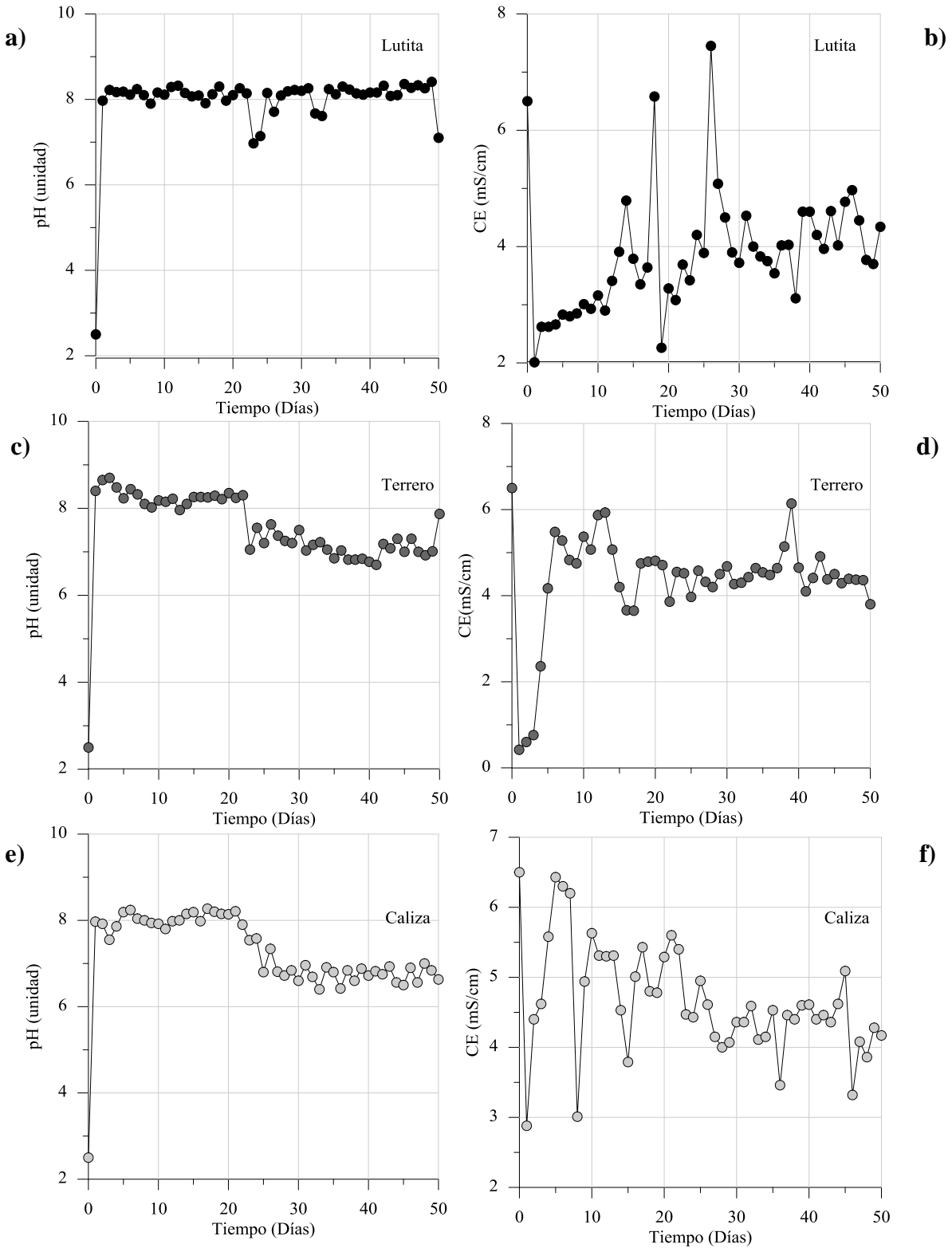


Figura 27. Distribución de los valores de pH y CE en lixiviados tratados con rocas mediante pruebas en columnas. a y b) pH y CE alcanzado con lutita durante 50 días de prueba. c y d) pH y CE alcanzado con terrero durante 50 días de prueba. e y f) pH y CE alcanzado con caliza durante 50 días de prueba.

El comportamiento mostrado por la lutita, puede ser justificado por la presencia de fases de filosilicatos que no fueron identificadas en los otros sustratos. Es decir, que los filosilicatos por procesos de sorción, podrían estar reteniendo los compuestos que precipitaron y de esta forma evitar que los precipitados se formen sobre los agregados de calcita hasta el punto que inhibe la disolución del mineral.

Por otro lado, los valores de conductividad eléctrica (CE) en lixiviados tratados a lo largo de la duración de la prueba en columna, no presentan un comportamiento estable en cuanto a la disminución de los valores de CE, al contrario presentan muchas fluctuaciones, que aparentemente no coinciden con los cambios de pH en los lixiviados (Figura 27). De manera generalizada los valores de potencial oxido-reducción en las soluciones acuosas tratadas, disminuyen con relación a las inicialmente medidas en lixiviados ácidos (Anexo 20, Anexo 21).

El comportamiento de los valores de conductividades eléctricas (CE) en los lixiviados tratados es muy variable. En teoría se debería esperar, que un ascenso en los valores de pH podría disminuir la CE. Es decir, que se esperaría que los iones disueltos en condiciones ácidas precipiten con los valores de pH alcanzados en las soluciones. Esta situación puede ser confirmada, con los valores de CE alcanzados en los primeros 5 días en las columnas de lutita y terrero; aunque en la columna de caliza es más difícil de observar. Es notorio en la cinética de las columnas, que después de haber alcanzado altos valores de pH y bajas CE en los primeros días, ya no se vuelve a mostrar este comportamiento independiente que se vuelvan alcanzar los mismos valores de pH obtenidos al inicio de la prueba (Figura 27).

La conductividad eléctrica en los lixiviados tratados es influenciada por la presencia de iones disueltos de  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  y  $\text{SO}_4^{2-}$ . Las concentraciones de iones de  $\text{Mg}^{2+}$  y  $\text{SO}_4^{2-}$  en lixiviados tratados disminuyen por varios órdenes de magnitud con respecto a las detectadas en lixiviados ácidos.

La distribución de estos iones esta fuertemente influenciados por los valores de pH, este comportamiento puede ser observado en los lixiviados tratados con caliza. En la figura

x se observa a partir del quinto día, como a medida que disminuye los valores de pH, disminuyen las concentraciones de  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  y  $\text{SO}_4^{2-}$ . En los tratamientos con terrero y lutita, solamente los iones de  $\text{Mg}^{2+}$  en lixiviados tratados con terrero, muestran la dependencia de los valores de pH. Los otros iones no muestran una clara correspondencia con los cambios de pH (Figura 28).

#### 5.5.3.3 Evaluación de la eficiencia en las pruebas en columna

En el lixiviado Socavón se detectaron concentraciones (mg/L) de elementos potencialmente tóxicos disueltos en las siguientes concentraciones: Co: 0.009, Cr: 0.2, Ni: 0.5, Pb: 0.2, Al: 350.7, Cd: 4.8, Cu: 14.8, Fe: 356.7, Mn: 89.1, Si: 22,3, Zn: 344.0. En el caso del As y Ni, fue detectado por debajo del límite de detección de la técnica de análisis (Anexo 22).

En cuanto a los iones mayoritarios el lixiviado ácido se caracteriza por presentar concentraciones (mg/L) que difieren entre sí:  $\text{Na}^+$ : 11.7,  $\text{K}^+$ : 128.4,  $\text{Ca}^{2+}$ : 389.0,  $\text{Mg}^{2+}$ : 435.8,  $\text{SO}_4^{2-}$ : 6134.4. El ión  $\text{HCO}_3^-$  en el lixiviado ácido, se encuentra por debajo del límite de detección de la técnica de análisis, mientras cuando fue tratado en columnas con terrero y rocas alcanzó valores que oscilan entre 98.7 mg/L y 398 mg/L, muy superiores a los detectados en las pruebas en lotes (Anexo 13, Anexo 22, Anexo 23, Anexo 24).

Las concentraciones de todos los iones disueltos analizados en lixiviados tratados son muy variables entre sí. En algunos casos disminuyen las concentraciones en comparación con las inicialmente detectadas en lixiviados ácidos y en otros aumentan con respecto a las inicialmente registradas (Figura 29). Este comportamiento se sugiere es debido a la ocurrencia de procesos de precipitación - disolución.

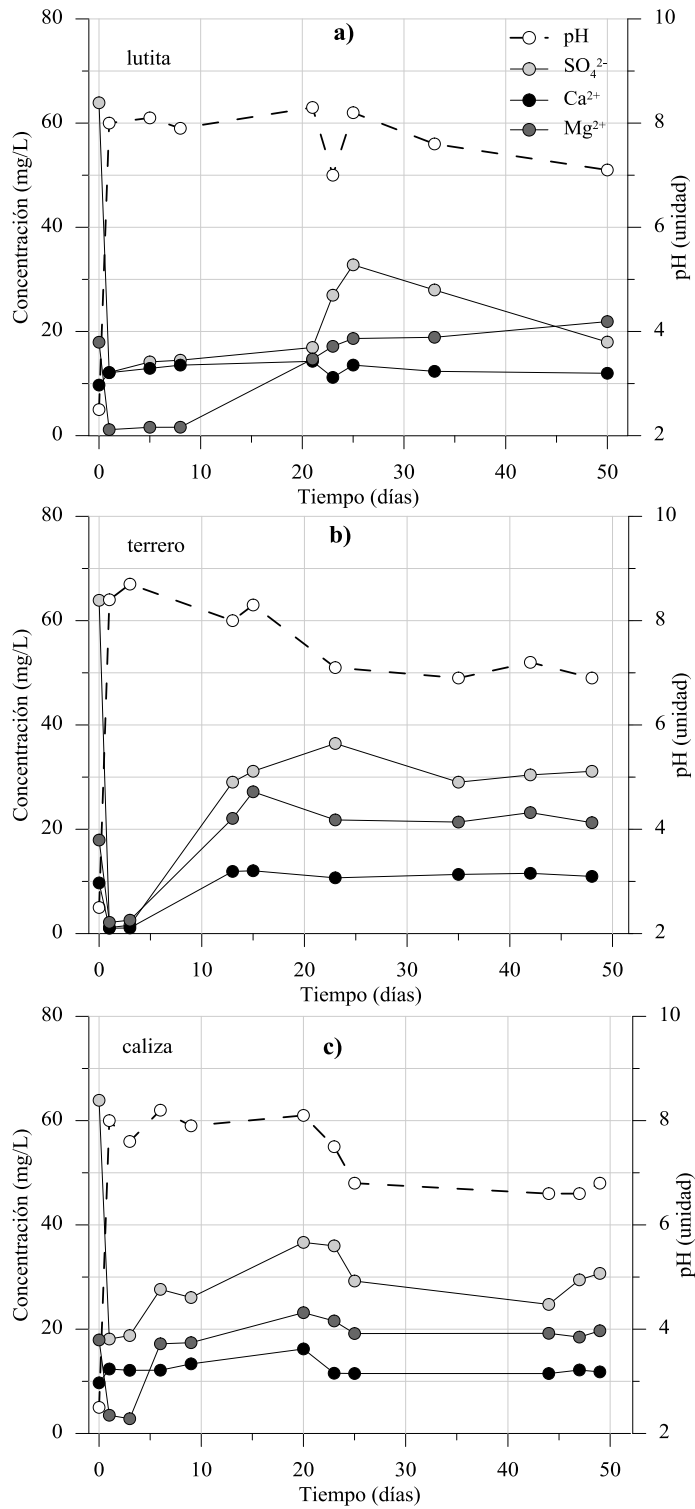


Figura 28. Distribución de cationes y aniones en función del pH en lixiviado Socavón 1412 tratados con rocas en pruebas en columnas. a) pH vs cationes y aniones en lixiviados tratados con lutita, b) pH vs cationes y aniones en lixiviados tratados con terrero, c) pH vs cationes y aniones en lixiviado tratado con caliza.

Particularmente los iones de  $K^+$  y  $SO_4^{2-}$  están fuertemente influenciados por procesos de precipitación, mientras los iones disueltos de  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$  y  $Mg^{2+}$  se encuentran afectados por procesos de disolución y precipitación. La ocurrencia de estos procesos depende del pH, potencial de oxido-reducción, la temperatura y la fuerza iónica. Sin embargo, el factor que determina principalmente la ocurrencia de la precipitación-disolución en las soluciones es el pH, el cual depende de la composición geoquímica y mineralógica de las rocas y terreros.

La fuerza iónica y la temperatura son iguales o similares para todos los tratamientos, ya que en los experimentos solamente fue utilizado el lixiviado Socavón. En cuanto a la temperatura, todos los experimentos fueron realizados a temperatura ambiente. El potencial de oxido-reducción debido a su sensibilidad podría estar variando, pero en general los tratamientos fueron desarrollados bajo condiciones oxidantes, derivada de los valores de pH del lixiviado ácido y el contacto con el oxígeno del medio.

En términos generales, los sustratos evaluados para la remoción de metales del lixiviado socavon 1412, mediante pruebas en columna, resultan ser eficientes. Existen algunos metales que fueron removidos en un 100% (Al, Cr, Cu, Fe, Pb). De igual modo, en las pruebas en lotes fueron removidos eficientemente (Anexo 27, Anexo 28, Anexo 29).

El silicio fue removido en un 100%, conforme a las pruebas en lotes (Anexo 12). No obstante, en las pruebas en columnas, las eficiencias de remoción son variables (41.6 % - 99.0 %) y depende del tipo de tratamiento (Anexo 27, Anexo 28, Anexo 29). Por otro lado, se observa que en algunos casos, hay mayores concentraciones a las inicialmente detectadas en el socavón 1412, lo cual en cierta medida, nos sugiere que el aumento en la concentración es debido a la disolución de fases sólidas presentes en las rocas.

Este comportamiento se observa especialmente en los lixiviados tratados con lutitas y calizas y por lo tanto, es probable que la disolución de plagioclasas ( $NaAlSi_3O_8$ ) en la lutita, sea las fases minerales, que inciden en el aumento de las concentraciones de sílice, las cuales concuerdan con los aumentos de las concentraciones de sodio. En el caso de caliza, puede ser que los feldspatos ( $KAlSi_3O_8$ ) se encuentren como impurezas en la roca y

también sea la fase que determine los aumentos de sílice en la caliza, independientemente que las concentraciones de potasio no sufrieron aumentos.

El aumento de las concentraciones de silicio y sodio por procesos de disolución de plagioclasas y feldspatos, pueden ser verificadas en las ecuaciones 39, 40, 41 del acápite 3.2.

Particularmente el Co y Mo, registra mayores concentraciones trazas en lixiviados tratados en comparación con las inicialmente detectadas en el lixiviado ácido (Anexos 22 - 24). Estas concentraciones adicionales en lixiviados tratados probablemente se deben a las impurezas que puedan tener las rocas y terrero, aunque en la caracterización geoquímica no fueron detectados (Tabla 8).

Las concentraciones disueltas de Ni, son más eficientemente removidas por la roca lutita. En el lixiviado tratado con lutita, solamente fue detectado el último día de la prueba en columna, mientras en los otros lixiviados tratados con terreros y caliza, es más notoria la remoción parcial (Anexos 22 - 24).

Las remociones de Mn dependen de los valores de pH alcanzados con los diferentes tratamientos. Las concentraciones en lixiviados tratados son más altas cuando los valores de pH son bajos y viceversa.

Las concentraciones disueltas de Mn en los lixiviados tratados con terrero y caliza, son removidas totalmente casi durante la mitad de la duración de la prueba. Sin embargo, después de cierto tiempo nuevamente se registran concentraciones de Mn en lixiviados tratados y corresponden con la disminución de los valores de pH y por consiguiente, de la pasivación del terrero y caliza (Anexos 22 - 24).

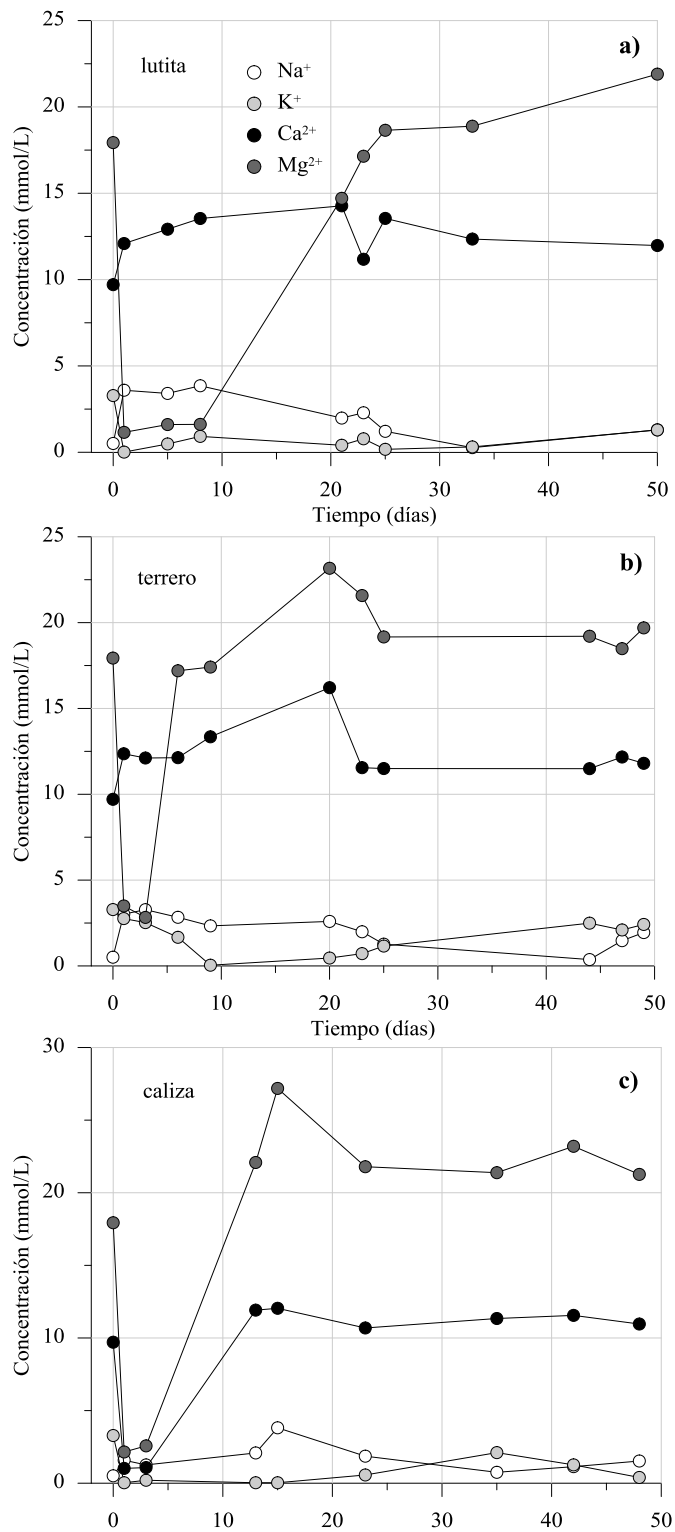


Figura 29. Distribución de los cationes en lixiviado Socavón 1412 tratado con rocas en pruebas en columnas. a) Comportamiento de los cationes en lixiviado tratado con lutita, b) Comportamiento de los cationes en lixiviado tratado con terrero, c) Comportamiento de los cationes en lixiviado tratado con caliza.



La remoción del cadmio y zinc en pruebas en lotes fue parcial principalmente en el lixiviado N<sub>1</sub> (Anexo 12). Los resultados de la modelación hidrogeoquímica obtenido del tratamiento en pruebas en lotes, nos sugirió que un incremento en los valores de pH durante el tratamiento, mejoraría la eficiencia de remoción del Cd y Zinc (Figura 24). Este comportamiento logró ser comprobado con el tratamiento del lixiviado socavón 1412 en pruebas en columnas.

Las eficiencias de remoción del cadmio fueron de 100% con todos los tratamientos a excepción del 95% de la eficiencia obtenida con la roca lutita. Por otro lado, las eficiencias de remoción de zinc del lixiviado socavón con roca lutita son mayores al 98%, a excepción de una eficiencia del 76% registrada durante la prueba. En el caso del terrero son mayores al 80% y finalmente la caliza presentó eficiencias mayores al 89% (Anexo 27, Anexo 28, Anexo 29)

#### *5.5.4 Identificación fases sólidas y procesos geoquímicos en el tratamiento del DAM*

##### *5.5.4.1 Índices de saturación calculados con base a tratamientos en lotes*

Los índices de saturación obtenidos con el software Visual MINTEQ (Gustafsson, 2012), nos indican una serie de fases sólidas, que se forman con base a las concentraciones disueltas de constituyentes inorgánicos detectadas en los lixiviados ácidos y los máximos valores de pH alcanzados en cada uno de los tratamientos (Tabla 10).

Entre las principales fases sólidas se encuentran las siguientes: basaluminita, bauxita, gibsita, boehmita, jurbanita, alunita, yeso, anhidrita, hematita, maghemita, ferrihidrita, goetita, lepidocrocita y jarositas (Tabla 10) . Todos estos minerales son característicos de compuestos de hierro, aluminio y sulfatos principalmente. Los índices de saturación calculados dependen del tipo de software utilizado para el cálculo y de la actualización de bases de datos. Sin embargo, son de mucha utilidad para valorar los procesos de precipitación – disolución que ocurre en los diferentes tipos de aguas, entre muchos más aspectos.

**Tabla 9. Índices de saturación con base a los máximos valores de pH obtenidos con los diferentes tratamientos en lotes.**

Fase mineral	LN <sub>1</sub>	TN <sub>1</sub>	CN <sub>1</sub>	LN <sub>2</sub>	TN <sub>2</sub>	CN <sub>2</sub>	LS <sub>1</sub>	TS <sub>1</sub>	CS <sub>1</sub>
	pH: 6.1	pH: 6.1	pH: 6.4	pH: 6.8	pH: 6.4	pH: 7.0	pH:6.3	pH:6.4	pH:6.6
Basaluminita (Al <sub>4</sub> (OH) <sub>10</sub> SO <sub>4</sub> (s))	16.4	12.9	19.1	nr	17.0	15.1	18.9	19.2	19.3
Bauxita (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (s))	6.6	4.5	8.3	7.4	7.5	7.1	8.2	8.5	8.7
Gibbsite (Al(OH) <sub>3</sub> )	5.4	4.4	6.2	5.8	5.8	5.6	6.2	6.3	6.4
Boehmite (AlO(OH))	4.5	3.5	5.4	4.9	5.0	4.8	5.4	nr	5.6
Jurbanita (AlOHSO <sub>4</sub> (s))	3.0	2.5	3.1	nr	2.2	0.9	nr	3.0	nr
Alunite (KAl <sub>3</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>6</sub> )	nr	nr	nr	nr	nr	nr	18.6	18.7	18.5
Yeso (CaSO <sub>4</sub> .2H <sub>2</sub> O)	0.3	0.3	0.3	nr	0.1	0.1	0.3	0.3	0.3
Anhidrita (CaSO <sub>4</sub> )	0.1	0.1	0.1	nr	-0.1	-0.1	0.0	0.0	0.0
Hematita (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	21.9	21.9	22.5	22.3	21.5	22.7	21.7	21.9	22.3
Maghemita (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	14.1	14.1	14.7	14.5	13.7	14.9	13.9	14.1	14.5
Ferrihidrita (Fe <sup>3+</sup> <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .0.5(H <sub>2</sub> O))	7.6	7.6	7.9	7.8	7.4	8.0	7.4	7.5	7.7
Goetita (Fe <sup>3+</sup> O(OH))	9.8	9.8	10.1	10.0	9.6	10.2	9.6	9.7	9.9
Lepidocrocita (FeO(OH))	8.9	8.9	9.2	9.1	8.7	9.3	8.8	8.9	9.1
Fe <sub>3</sub> (OH) <sub>8</sub> (s)	nr	nr	nr	nr	nr	nr	8.3	8.7	9.4
K-Jarosita (KFe <sup>3+</sup> <sub>3</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>6</sub> )	nr	nr	nr	nr	nr	nr	16.8	16.8	16.9
Na-Jarosita (NaFe <sup>3+</sup> <sub>3</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>6</sub> )	11.9	12.8	11.8	nr	nr	nr	9.8	9.8	9.9
H <sub>3</sub> O-Jarosita (HFe <sup>3+</sup> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>6</sub> )	9.5	10.6	9.0	nr	6.4	5.8	7.5	7.4	7.3

#### 5.5.4.2 Difracción de rayos X

En principio, los lixiviados ácidos se caracterizan por presentar altas concentraciones disueltas de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (< 12249 mg/L) > Fe (< 1505 mg/L) > Zn (< 1263 mg/L) > Al (< 446 mg/L). Por otro lado, existen otros metaloides y metales, que se encuentran en concentraciones más bajas que los anteriores, que son también importantes desde el punto de vista ambiental Ca (< 510 mg/L) > Mg (< 219 mg/L) > Si (< 53.3 mg/L) > Cu (< 23.7 mg/L) > Cd (< 12.3 mg/L) > As (< 1.3 mg/L). Es importante, destacar las concentraciones disueltas en los lixiviados naturales, ya que bajo condiciones casi neutras, las fases minerales que precipitan y predominan, depende a diferencia del pH, de la concentración en fracción disuelta. Por lo tanto, las fases que se encuentran en mayor

abundancia, van a prevalecer sobre la identificación de otras menos abundantes. En el caso de los extractos generados de la interacción de rocas y terreros con lixiviado N<sub>1</sub>, se detectó que las muestras estaban sobresaturadas con respecto al yeso, aunque los índices de saturación ( $< 0.3$ ) indican la disolución del yeso.

Una vez realizados los tratamientos de lixiviados ácidos en pruebas en lotes con relaciones de mezclas de 1:10, fueron analizados los extractos secos, después que las rocas y terreros fueron mezclados con los lixiviados ácidos y posteriormente de realizar la separación de fases, se analizaron con la técnica de difracción de rayos X (DRX).

En los extractos a las fases sólidas inicialmente identificadas en las rocas y terreros, se identificó que la muestras estaban sobresaturadas con respecto al yeso (Anexo 30). No obstante, para identificar otras posibles fases minerales, el yeso fue eliminado por hidrólisis con agua desionizada durante 4 días (Dold y Foonbote, 2009).

Después de eliminar el yeso, las muestras fueron secadas a temperatura ambiente y nuevamente analizadas por DRX, identificando en todos los extractos (lutita vs N<sub>1</sub>, caliza vs N<sub>1</sub>, terrero vs N<sub>1</sub>) la ferrihidrita ( $\text{Fe}_5\text{O}_7(\text{OH}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) con base al difractograma y la ficha PDF 29-712 (Anexo 30). De esta forma, se logró identificar que el método de destrucción del yeso, fue eficiente.

#### 5.5.4.3 Espectroscopia Raman

En el extracto resultante de la mezcla de terrero La Concha con lixiviado ácido N<sub>1</sub> (TN<sub>1</sub>-1:10), con una relación de mezcla de 1:10, se determinaron bandas pertenecientes a fases minerales de calcita, yeso y cuarzo, ya identificadas con la técnica de difracción de rayos X.

Sin embargo, en el mismo extracto se determinaron bandas correspondientes a una nueva fase sólida que no fue identificada con otras técnicas de análisis. En la muestra LN<sub>1</sub>-1:10 que fue analizada con la técnica de espectroscopia Raman, en general presenta espectros de bandas bien definidos. Las principales bandas ( $\text{cm}^{-1}$ ) se encuentran en los

~995, ~1032, ~1591, ~1722, ~2933 y ~3051, mientras bandas de menor intensidad se localizan en ~397, ~613, ~642, ~843, ~1117, ~1197, ~1441.

Existe un mineral muy poco conocido y raro de encontrarlo, identificado por primera vez como yukonita por Tyrrell y Graham, (1913). Es un arsenato de hierro hidratado ( $\text{Ca}_3\text{Fe}_{12}(\text{AsO}_4)\text{O}_{20}\cdot 15\text{H}_2\text{O}$ ) que fue confirmado por Jambor, (1966) y encontrado por segunda vez por Dunn, (1982). Recientemente otros autores la han reportado en diferentes tipos de muestras y condiciones geoquímicas. Particularmente ha sido detectada en zonas de meteorización de mineralizaciones polimetálicas, manantiales termales, desechos de minas, cavernas y en ambientes naturales neutros tales como depósitos de desechos de minas y jales cianurados (Pieczka *et al.*, 1998; Paktunc *et al.*, 2004; Nishikawa *et al.*, 2006; Garavelli *et al.*, 2009)

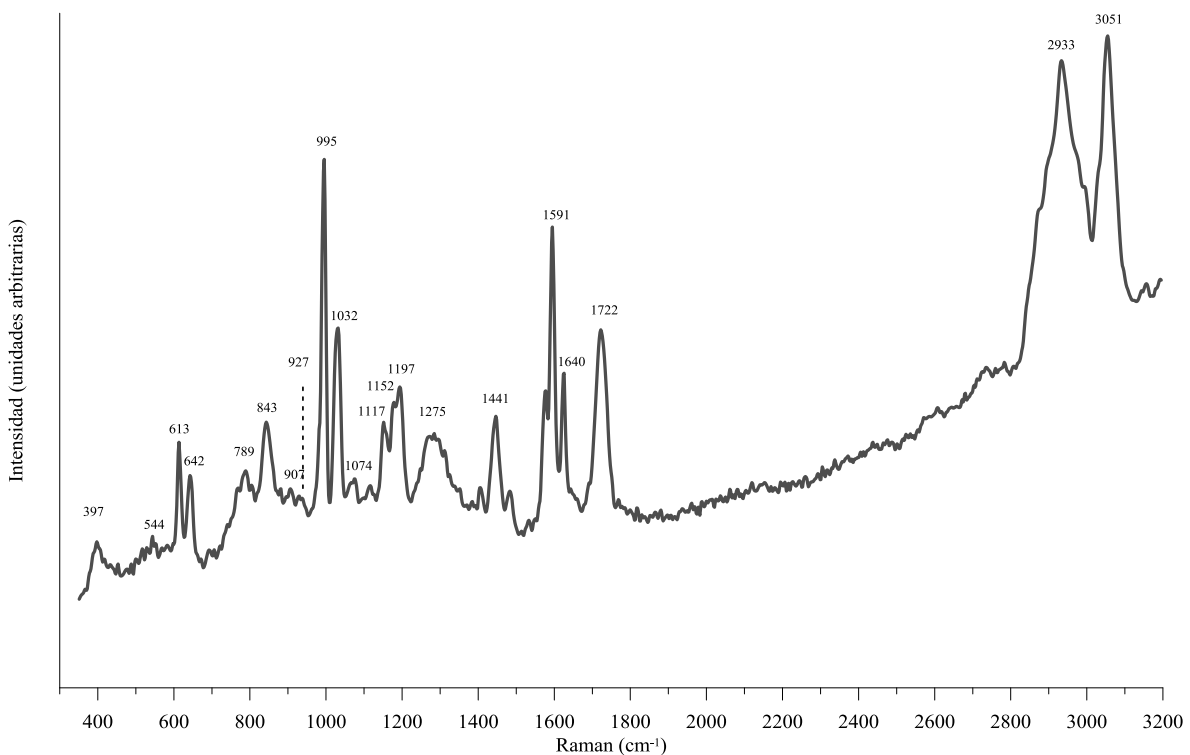


Figura 30. Espectros Raman generados del extracto resultante de la interacción de la roca lutita y lixiviado  $\text{N}_1$  ( $\text{LN}_1$ - 1:10)

En los espectros de yukonita natural se registran principalmente 4 bandas ( $\text{cm}^{-1}$ ) que se localizan aproximadamente a  $\sim 387$ ,  $\sim 854$ ,  $\sim 992$ ,  $\sim 1059$ . Además existen otras bandas de menor intensidad a los  $\sim 287$ ,  $\sim 376$  (Das y Hendry, 2011).

De las bandas reportadas en nuestro estudio, las bandas  $\sim 397$ ,  $\sim 995$  y  $\sim 1074$  coinciden con las bandas de la yukonita natural reportada por (Das y Hendry, 2011). En otro estudio realizado por Gómez *et al.*, (2010), comparan yukonita sintetizada vs yukonita natural proveniente de Tagish Lake y Grotta Della Monaca, de los espectros generados algunas bandas coinciden con las obtenidas en nuestros resultados. Las bandas ( $\text{cm}^{-1}$ ) generadas de la yukonita Tagish ( $\sim 538$ ,  $\sim 391$ ) coinciden con las bandas de la muestra LN<sub>1</sub>-1:10 ( $\sim 544$ ,  $\sim 397$ ).

De igual forma las mismas bandas de la muestra LN<sub>1</sub>-1:10 con ciertas similitud a la yukonita Tagish, son similares a las bandas generadas en la yukonita Grotta Della Monaca ( $\sim 540$ ,  $\sim 393$ ). Las bandas pertenecientes a la muestra LN<sub>1</sub>-1:10 ( $\sim 397$ ,  $\sim 544$ ) son pertenecientes a las especies  $\text{AsO}_4^{3-}$  y  $\text{FeOH}_2$  respectivamente (Gómez *et al.*, 2010). Así mismo, Myneni *et al.*, (1998) reportó bandas ( $\sim 770 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\sim 780 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\sim 902 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\sim 845 \text{ cm}^{-1}$ ) para especies de  $\text{AsO}_4^{3-}$  en la fase mineral de berzaliita ((CaNa)<sub>3</sub>(Mg,Mn)<sub>2</sub>(AsO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>).

En la literatura científica no han sido reportadas las constantes del producto de la solubilidad (K<sub>ps</sub>) y la energía libre de formación ( $\Delta G_f^0$ ) de la yukonita. No obstante, se ha encontrado datos experimentales con una solubilidad de 6.3 mg/L a pH 6.1 y 25<sup>0</sup>C (Krause y Ettl, 1989). También se ha reportados solubilidades más bajas, Becze y Demopoulos, (2007) encontró solubilidades entre 1.1 – 5.1 mg/L a pH entre 7.5 – 8.8 y 20<sup>0</sup>C, aunque bajo las condiciones del experimento se tendría que valorar la solubilidad, probablemente puede ser menor que los datos anteriores.

Se ha reportado que los co-precipitados de arsenatos de Fe (III) con una fase poca cristalina de Ca-Fe(III)-As(V) en presencia de calcita a pH 8 y 22<sup>0</sup>C y con un calentamiento hasta 75<sup>0</sup>C puede convertirse en una yukonita cristalina (Jia y Demopoulos, 2008).

En la industria hidrometalúrgica se utiliza cal para neutralizar las soluciones ácidas y para remover el As por co-precipitación con Fe (III). Por lo tanto, se cree que alguna fase de Ca-Fe(III)-As(V) asociada con coprecipitados puede convertirse en fases cristalinas de arsenatos de Ca-Fe (Drahota y Filippi, 2009). Es similar a las condiciones bajo las que se realizaron los experimentos en lotes.

#### 5.5.4.4 Microscopia electrónica de barrido con EDS

La composición geoquímica y mineralógica de las rocas y terreros, nos indican que existe un predominio de cuarzo ( $\text{SiO}_2$ ), calcita ( $\text{CaCO}_3$ ) y dolomita ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ), dependiendo de los materiales geológicos evaluados (Tabla 7, Tabla 8). Por otro lado, la composición química de los lixiviados ácidos, esta dominada por las concentraciones disueltas de  $\text{SO}_4^{2-}$ , Fe, Zn y Al. Por consiguiente, la formación de fases sólidas por procesos de precipitación, debido a los cambios de pH por efecto de los tratamientos sobre los lixiviados naturales, son los principales compuestos que gobiernan la movilidad de los constituyentes inorgánicos en los lixiviados y las que resulten de los procesos de disolución de las fases minerales en los sustractos evaluados.

El mapeo elemental de Ca, Si, Fe, S, Al y Zn realizado con MEB-EDS, en una lámina delgada del extracto obtenido de la interacción de la caliza con lixiviado  $\text{N}_1$ , se puede observar que la mayor área del análisis esta concentrada en Ca, asociado a la calcita identificada con la técnica de DRX, y en menor medida Si, proveniente del cuazo (Figura 31).

La zona concentrada en Ca se encuentra recubierta con mayor intensidad con S, de acuerdo a las escalas de concentración (Figura 31). Por lo tanto, con base a los valores de pH alcanzados en lixiviados tratados (6.1 – 7.0) y la mineralogía de la caliza después de la interacción con el lixiviado ácido  $\text{N}_1$ , se debe principalmente a la formación de yeso.

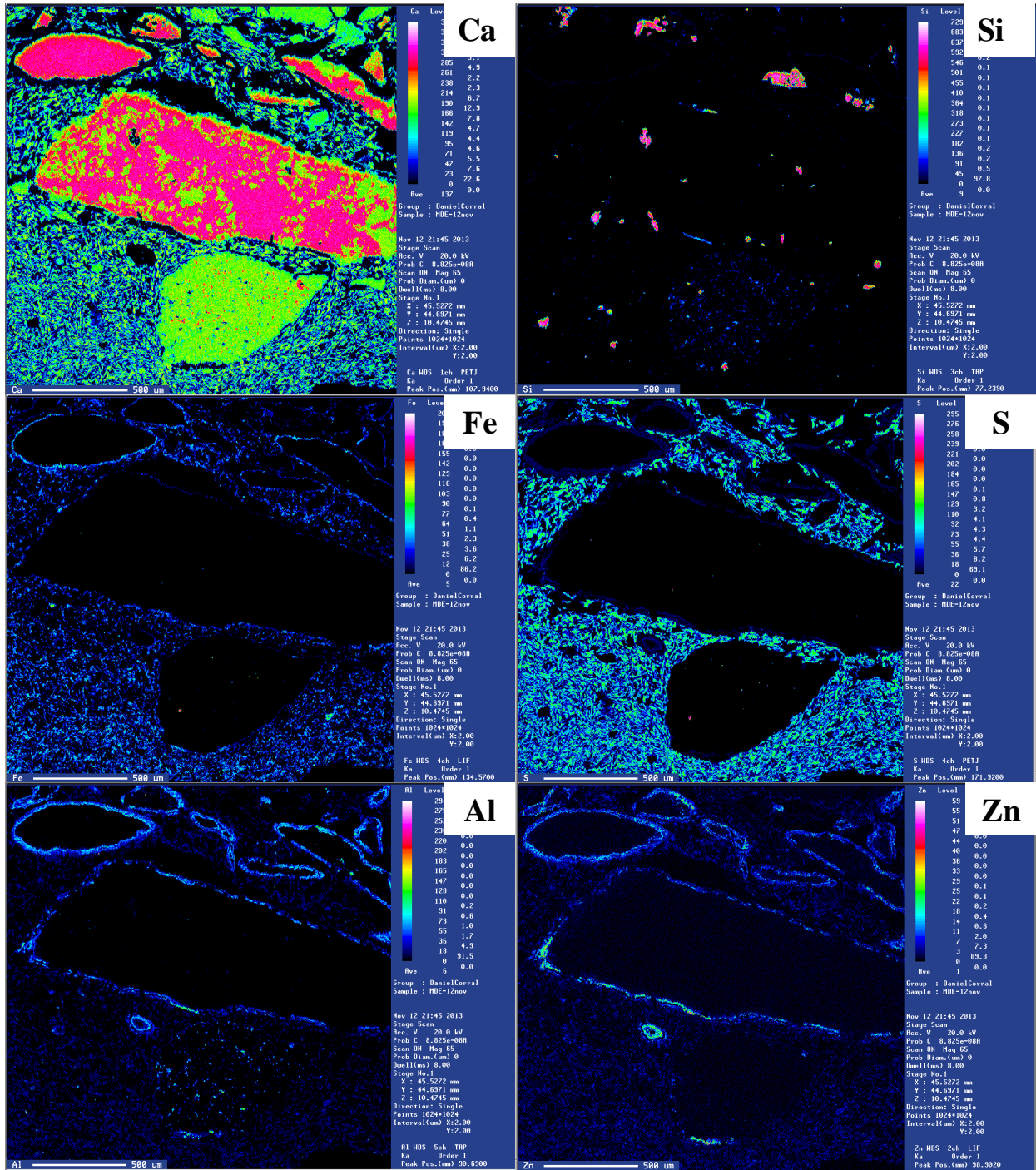


Figura 31. Mapeo elemental de Ca, Si, Fe, S, Al, Zn, realizado con MEB-EDS en extracto de caliza en contacto con lixiviado N<sub>1</sub>.

De igual forma, la superficie de los agregados de calcita, están recubiertos con Fe, Al y Zn, con zonas más concentradas en los dos últimos metales. De hecho, la capa de hierro que recubre los agregados de calcita, puede ser la ferrihidrita identificada por DRX, aunque no se descarta la presencia de otras fases minerales de hierro, de acuerdo a los altos valores de índices de saturación calculados (Tabla 10).

Con las técnicas de DRX y espectroscopia Raman, no fueron identificadas fases sólidas relacionadas con el Al y Zn. En cuanto al Zn, los resultados de la modelación hidrogeoquímica, nos indica que el Zn, puede estar siendo retenido por dos vías, una relacionada a la sorción en oxihidróxidos de hierro y la otra debido a la formación de sus respectivos oxidos e hidróxidos de Zn.

De los espectros y análisis semicuantitativos obtenidos mediante MEB-EDS, sobre el análisis de partículas que conforman los extractos de rocas y terreros en contacto con el lixiviado N<sub>1</sub>, nos proporcionan una evidencia, que confirma que el Zn esta siendo retenido, posiblemente por procesos de sorción en la superficie de los oxihidróxidos de Fe. Los análisis semicuantitativos generados en las partículas LN<sub>1</sub>-34, LN<sub>1</sub>-35, LN<sub>1</sub>-36, LN<sub>1</sub>-37, TN<sub>1</sub>-3, TN<sub>1</sub>-10, CN<sub>1</sub>-1, CN<sub>1</sub>-2, nos indican altas proporciones en peso (wt %) de Fe, asociado con trazas de Zn, aunque existen otros metales asociados en las mismas partículas analizadas (Anexo 31 – Anexo 33).

Lo anteriormente dicho puede ser reforzado a partir de los análisis de fluorescencia de rayos X, realizados en extractos de rocas y terreros en contacto con lixiviado N<sub>1</sub>, nos indican el aumento de las concentraciones (mg/kg) de Fe (7.21 % - 13.68 %) en comparación a las inicialmente detectadas en los sustratos sin mezclarse (0.20 % - 2.17 %). Además, el Zn que inicialmente no fue detectado en las rocas y terreros, aparece en los extractos en concentraciones que oscilan entre 4637.6 mg/kg – 11051.3 mg/kg (Tabla 8).

En el anexo 34 se observa como posiblemente la calcita identificada por DRX, se encuentra revestida por una capa de hierro y a la vez Zn (partícula 34 y 35). La imagen generada por MEB, es la granulometría gruesa, ya que hubo experimentos donde se utilizó rocas y residuos de diferentes granulometrías. Por lo tanto, durante la decantación se formó



como un perfil de sedimentación, en el cual se hizo un corte transversal para preparar la lámina delgada.

En la parte gruesa del extracto de lutita en contacto con lixiviado N<sub>1</sub> se puede observar, como el fluido del lixiviado logró infiltrarse hacia el interior de las partículas de calcita (partícula 36 y 37), formándose precipitados de Fe con trazas de Zn.

Por otro lado, en los análisis semicuantitativo generados con EDS, sobre las partículas contenidas en los extractos de lutita en contacto con lixiviado N<sub>1</sub> (LN<sub>1</sub>-24, LN<sub>1</sub>-27, LN<sub>1</sub>-28) puede ser observado, como el Fe y Zn se encuentran asociados posiblemente a la albita (NaAlSi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Del mismo modo, de los análisis semicuantitativos, se observa como el Fe se encuentra asociado a las trazas de filosilicatos identificadas inicialmente en la roca lutita. Por lo tanto, ambas vías de retención pueden ser un mecanismo importante, que favorezca que los precipitados de Fe, revistan otras fases minerales diferentes de la calcita y de esta forma promover la disolución de la calcita.

Los precipitados de hierro que se forman sobre los agregados de calcita, por efecto de la disolución del mismo mineral, son el principal factor que limita la eficiencia de las rocas caliza, utilizada para el tratamiento pasivo del drenaje ácido (Pearson y McDonnell, 1975 a,b; Hedin y Watzlaf, 1994; Skousen *et al.*, 1995; Hammarstrom *et al.*, 2003). Por consiguiente, con base a la eficiencia mostrada por la roca lutita en pruebas de lotes y columnas, puede convertirse en alternativa de solución para el tratamiento de las aguas ácidas y mejorar la eficiencia al mediano y largo plazo, cuando se utiliza como tratamiento pasivo.

En otro particular, en los análisis semicuantitativos se puede observar una asociación de altas proporciones de Al y Zn, en los extractos del terrero La Concha (TN<sub>1</sub>-6, TN<sub>1</sub>-19, TN<sub>1</sub>-20, TN<sub>1</sub>-25, TN<sub>1</sub>-26) y caliza (CN<sub>1</sub>-4 – CN<sub>1</sub>-9; CN<sub>1</sub>-17 – CN<sub>1</sub>-22). De acuerdo a los índices de saturación, bajo las condiciones de los experimentos en lotes, estarían precipitando fases minerales de basaluminita, bauxita, gibsita, boehmita, jurbanita y alunita.

En aguas superficiales ácidas con base a cálculos de especiación se determinó la formación de gibsita natural microcristalina ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) a  $\text{pH} > 4.6$  (Nordstrom y Ball, 1986). Así mismo, en aguas del río Ocoee impactadas por actividades mineras del distrito Ducktown (Tennessee), se determinó valores de  $\text{pH}$  ácidos (2.2 – 3.4), y por titulación con  $\text{NaOH}$  se neutralizó la acidez y a  $\text{pH} > 5$ , se observó una disminución en la actividad del  $\text{Al}^{3+}$ , que corresponde con la formación de gibsita (Lee *et al.*, 2002).

Por otro lado, se formularon refinados sintéticos de jales bajo condiciones de neutralización, para caracterizar fases sólidas de Al y valorar su control en la movilidad de As, Ni, Se y Mo. Durante las pruebas pilotos se identificaron fases amorfas de gibsita que precipitan a  $\text{pH}$ : 4 y se determinó que retienen As y Se y en menor medida Ni y Mo (Robertson *et al.*, 2014)

El punto de carga cero de la gibsita es 8.35 (Weerasooriya *et al.*, 2001) y con base a los valores de  $\text{pH}$  alcanzados en los lixiviados tratados (6.1 – 7.0), la gibsita debería estar cargada positivamente y por ende puede retener al Zn, por procesos de sorción. Weerasooriya *et al.*, (2001), modeló la capacidad de sorción del Pb sobre gibsita, y reportó que esta adsorbido a complejos de esfera interna.

Las otras fases de aluminio, probablemente se hayan formado a partir de los tratamientos en lotes y adicionalmente a los otros minerales, deberían estar controlando la movilidad del  $\text{SO}_4^{2-}$  y Zn.

En cuanto a otros elementos potencialmente tóxicos como el As, Cd, Cu, no fueron identificados como fases sólidas en sí, ni tampoco en los análisis semicuantitativos generados con MEB-EDS. Sin embargo, se observa que existe aumento en las concentraciones detectadas en los extractos de rocas y terreros, con respecto a las que fueron detectadas inicialmente (Tabla 8). Por lo tanto, es probable que constituyentes inorgánicos estén siendo controladas por fases de ferrihidrita, yukonite y otras fases de aluminio.

#### 5.5.4.5 Microscopia de transmisión con alta resolución (MET-AR)

El análisis realizado en los extractos de terrero La Concha, en contacto con lixiviado N<sub>1</sub>, mediante la técnica de TEM-AR, nos permitió identificar fases minerales, a través del cálculo de distancias interplanares en áreas de interés y comprobando con fichas PDF.

Entre las fases sólidas se encuentran la gibsita, basaluminita y jurbanita. De acuerdo al patrón de difracción electrónica generado de un área de interés (Figura 32b), se logró calcular una distancia interplanar de 2.7 Å (Figura 32a), la cual de acuerdo a la ficha PDF 24-7 (hkl: 226), corresponde a la basaluminita. De igual forma, se calculó una distancia interplanar de 2.4 Å de acuerdo al patrón de difracción, perteneciente a la jurbanita (Figura 32c) con base a la ficha PDF 29-89 (hkl: 222). Finalmente, a través del cálculo de la distancia interplanar 2.39 Å (Figura 32d), se logró verificar en la ficha PDF (29-42), que pertenece a la gibsita (hkl: 311). Estas fases habían sido descritas con base a los índices de saturación (Tabla 10)

Otras fases minerales de hierro fueron identificadas, entre las que se destacan hematita y jarosita. Con base al cálculo de la distancia interplanar (2.7 Å) del patrón de difracción (Figura 32e), y de acuerdo a la ficha PDF 33-664 se logró identificar la hematita (hkl: 104). Por otro lado, mediante el mismo procedimiento se identificó la jarosita, a través de la distancia 2.36 Å y la ficha PDF 22-827, lo cual es congruente con el análisis semicuantitativo generado con TEM-EDS (Anexo 38).

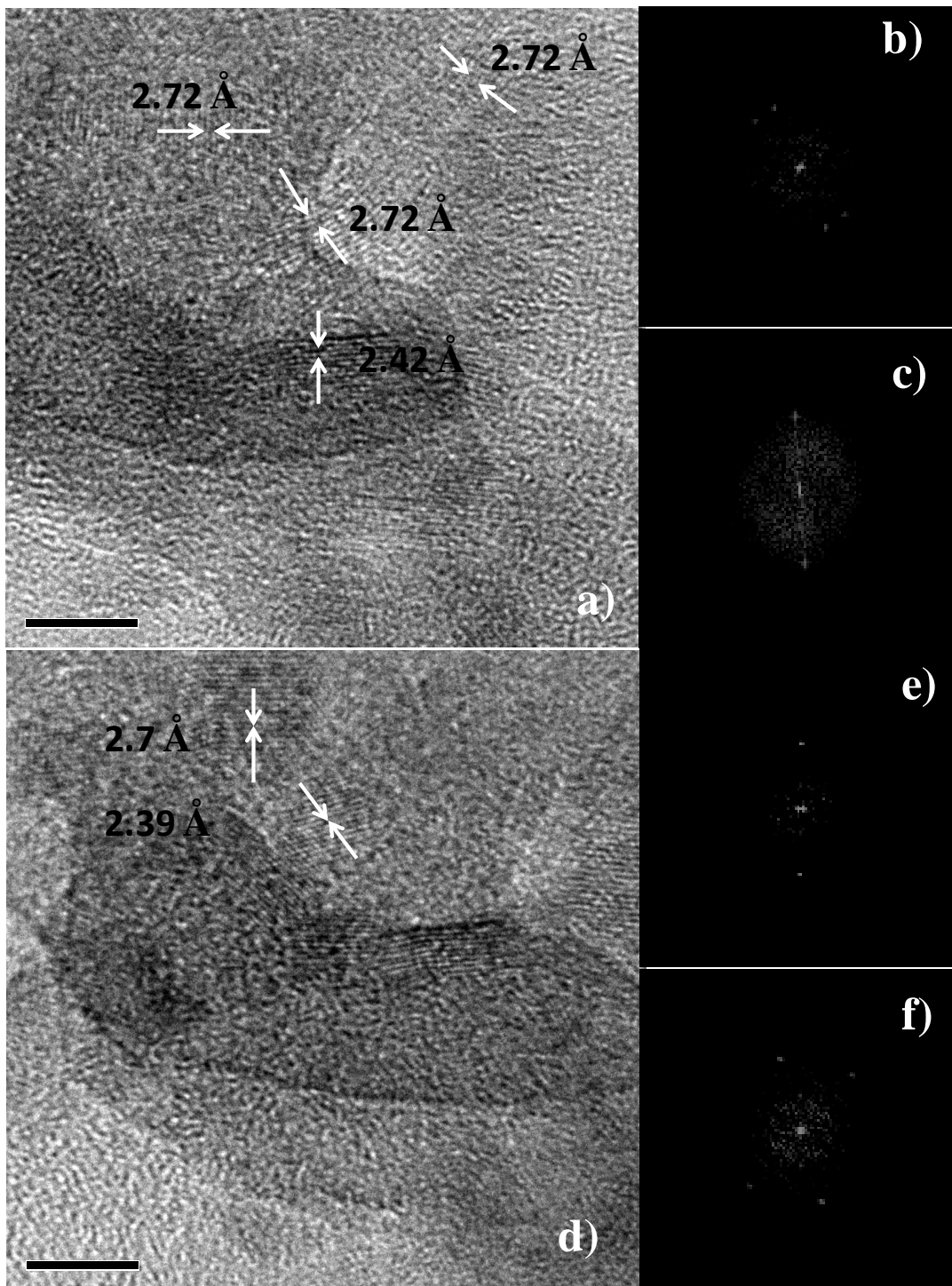


Figura 32. Imágenes y patrones de dispersión electrónica obtenidos con TEM-AR, en extractos de terrero La Concha mezclados con lixiviado  $N_1$ .

## 6 CONCLUSIONES

La generación de drenaje ácido de minas de la presa de jales El Fraile y el socavón 1412, con base a la composición química de los lixiviados naturales, se clasifican como peligrosos para el medio ambiente.

Las concentraciones disueltas de elementos potencialmente tóxicos, detectadas en los efluentes ácidos generados en las presas El Fraile, son bajas comparadas a las concentraciones totales base seca registradas en los jales, y por lo tanto, nos indican la ocurrencia de procesos de atenuación natural, responsables de regular la movilidad y transporte de contaminantes disueltos.

La hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), jarosita potásica ( $\text{KFe}(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ ) y trazas de filosilicatos (posiblemente  $\text{AlSi}_2\text{O}_2(\text{OH})_4$ ) identificadas por difracción de rayos X, pueden ser las principales fases minerales, que pueden retener por procesos de sorción algunos elementos potencialmente tóxicos (As, Cu, Mn, Pb, Zn). Adicionalmente, la anglesita ( $\text{PbSO}_4$ ) y plumbojarosita ( $\text{PbFe}_6(\text{SO}_4)_4(\text{OH})_{12}$ ), sugeridas mediante análisis de MEB-EDS, pueden estar limitando la geodisponibilidad del plomo en los jales estudiados.

Los materiales geológicos utilizados para el tratamiento del drenaje ácido de minas generado de la presa de jales El Fraile y socavón 1412, se caracterizan por presentar valores de pH básicos (8.3 – 9.8), con relativamente ausencia de elementos potencialmente tóxicos (As, Ag, Cd, Cu, Co, Cr, Mo, Ni, Pb, Zn), con altas concentraciones de CaO (22.1 % – 51.7 %) que son congruentes con los potenciales de neutralización (648.1  $\text{KgCaCO}_3/\text{Tn material}$  – 871.1  $\text{KgCaCO}_3/\text{Tn material}$ ) y mineralogía (calcita, anortita). Otros elementos mayoritarios que se destacan en las rocas y terreros son:  $\text{SiO}_2$  (22.1 % - 51.7%), Mg (0.62 % - 12.01 %),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (0.7 % - 7.7 %) y se encuentran asociados a fases de cuarzo, dolomita y filosilicatos.

Los resultados de las pruebas en lotes utilizando relaciones de mezcla de 1:20, nos indican que las rocas y terreros son eficientes para neutralizar el DAM natural, ya que el pH

se incrementa hasta valores prácticamente neutros ( $\text{pH} = 6.1 - 7.0$ ) después de aplicado el tratamiento. Sin embargo, cuando se disminuyen las relaciones de mezclas (1:2.5, 1:5, 1:10, 1:15) y varía la granulometría (3.05 mm – 2.00 mm, < 2.00 mm), los valores de pH asciende hasta valores máximos que oscilan entre 6.8 – 7.9.

Así mismo, los tres sustratos reactivos son eficientes para la retención del 100% de Al, As, Cu, Fe y Si del DAM. En el caso del Cd se observó un 100% de eficiencia en los lixiviados ( $\text{N}_2$ ,  $\text{S}_1$ ) con menor concentración disuelta ( $\text{Cd} = 2.8$  y  $5.6$  mg/L), pero para el lixiviado  $\text{N}_1$  con mayor concentración de Cd ( $\text{Cd} = 12.3$  mg/L) la remoción fue parcial y varió entre 29 y 54%. En el caso de sulfatos ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) y Zn, los tres materiales muestran una eficiencia parcial que varía entre el 40 y 80% para los sulfatos y entre el 43 y 94% para el Zn.

De acuerdo a la ecuación de regresión lineal obtenidos de los resultados del tratamiento en las pruebas en lotes, un aumento en los valores de pH, debería mejorar las eficiencias de remoción de cadmio y zinc. En las pruebas en columnas, ascendieron los valores entre 8.2 – 8.7 y fueron removidos en un 100% Al, Cu, Fe, Cr. Así mismo, se logró comprobar las mejoras en las eficiencias de remoción de Cd y Zn. Particularmente el Cd fue removido en un 100 %, mientras en el caso del Zn se obtuvieron remociones que varían entre 76 - 100%. Finalmente, las eficiencias de remoción de los iones de sulfatos mejoraron en cierta medida de acuerdo a los intervalos registrados 43% - 98%.

Los índices de saturación y los resultados de DRX, MEB-EDS, MET y espectroscopia Raman permiten concluir que la precipitación de minerales secundarios como hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), ferrihidrita ( $\text{Fe}^{3+}_2\text{O}_3 \cdot 0.5(\text{H}_2\text{O})$ ), goetita ( $\text{Fe}^{3+}\text{O}(\text{OH})$ ), lepidocrocita ( $\text{FeO}(\text{OH})$ ), jarosita potásica ( $\text{KFe}(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ ), anglesita ( $\text{PbSO}_4$ ), plumbojarosita ( $\text{PbFe}_6(\text{SO}_4)_4(\text{OH})_{12}$ ), yeso ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), anhidrita ( $\text{CaSO}_4$ ), basaluminita ( $\text{Al}_4(\text{OH})_{10}\text{SO}_4(\text{s})$ ), bauxita ( $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})$ ), gíbsita ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ), jurbanita ( $\text{AlOHSO}_4(\text{s})$ ), alunita ( $\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ ) y a retención, posiblemente vía sorción, de algunos EPT como el Al, Cd, Cu,  $\text{SO}_4^{2-}$ , Zn, son los dos procesos geoquímicos más importantes que explican la eficiencia del tratamiento del DAM.

La presencia de la yukonita ( $\text{Ca}_3\text{Fe}^{3+}(\text{AsO}_4)_2(\text{OH})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) identificada en este estudio, por espectroscopia Raman, explica la remoción del arsénico durante el tratamiento y se convierte en un mecanismo novedoso que hasta ahora no ha sido reportado en los ambientes mineros de México y ha sido poco reportada en otros países; por lo que debería ser estudiado con mayor profundidad.

## 7 RECOMENDACIONES

Realizar estudios mineralógicos más avanzados en los jales El Fraile, para asegurar la identificación de la fase sólida yukonita, ya que su existencia en ambientes mineros de México, debería de jugar un rol muy importante en el control y movilidad y por ende en la atenuación natural del arsénico.

Evaluar nuevamente la eficiencia de los materiales geológicos en el tratamiento del drenaje ácido de minas El Fraile, mediante pruebas en columnas, ya que el lixiviado socavón 1412, fue el único que se hizo fluir a través de columnas y por lo tanto, sería de mayor relevancia evaluar la eficiencia de las rocas y terreros en columnas con lixiviados más agresivos.

En pruebas en columnas, en términos de continuar evaluando la eficiencia de las rocas y terreros, debe ser valorado un cuarto tratamiento, que consista en la mezcla de los tres materiales geológicos, ya que la combinación de las diferentes composiciones geoquímicas y mineralogía de las rocas y terreros, podrían mejorar la eficiencia de las rocas.

Para identificar los procesos geoquímicos que regulan la movilidad y transporte de elementos potencialmente tóxicos disueltos, en los tratamientos de lixiviados ácidos en columnas, se deberían utilizar las partículas de los diferentes materiales geológicos después de realizado el tratamiento, para realizar análisis químicos y mineralógicos en función de entender mejor los procesos geoquímicos.

Valorar la eficiencia de los materiales geológicos en campo a nivel de pruebas pilotos (barreras geoquímicas), para valorar si se consiguen alcanzar en las propias instalaciones mineras El Fraile, los resultados satisfactorios obtenidos a nivel de laboratorio.



## 8 BIBLIOGRAFÍA

Aguilar, J. C. D. E., Dorronsoro, C., Fernández, E., Fernández, J., García, I., Martín, F., Simón, M. (2007). Arsenic contamination in soils affected by a pyrite-mine spill (Aznalcóllar, SW Spain), *Water, air, and soil pollution*, 180(1-4), 271-281.

Alakangas, L., Öhlander, B., 2006, Formation and composition of cemented layers in low-sulphide mine tailings, Laver, northern Sweden. *Environmental Geology*, 50(6), 809-819.

Al, T. A., Martin, C. J., Blowes, D. W., 2000, Carbonate-mineral/water interactions in sulfide-rich mine tailings: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64(23), 3933-3948.

Alaniz - Álvarez, S.A., Nieto - Samaniego, A.F., Morán - Zenteno, D.J., Alva - Aldave, L., 2002, Rhyolitic volcanism in extension zone associated with strike-slip tectonics in the Taxco region, Southern Mexico: *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 118, 1- 14.

Amandus, H. E., Althouse, R., Morgan, W. K. C., Sargent, E. N., Jones, R., 1987, The morbidity and mortality of vermiculite miners and millers exposed to tremolite-actinolite: Part III. Radiographic findings: *American journal of industrial medicine*, 11(1), 27-37.

Angeles - Chavez, D. E., Lizárraga - Mendiola, L., 2012, A geochemical study in the tailings deposit Dos Carlos, Pachuca - Real del Monte mining district, central Mexico, In *Geological Society of America Annual Meeting in Charlotte*.

Armienta, M. A., Villaseñor, G., Cruz, O., Cenicerros, N., Aguayo, A., Morton, O., 2012, Geochemical processes and mobilization of toxic metals and metalloids in an As-rich base metal waste pile in Zimapán, Central Mexico: *Applied Geochemistry*, 27(11), 2225-2237.

Armienta, M.A., Ongley, L.K., Rodriguez, R., Cruz, O., Mango, H., Villaseñor, G, 2008, Arsenic distribution in mesquite (*Prosopis laevigata*) and huizache (*Acacia farnesiana*) in the Zimapán mining area, *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, 8, 191 - 197.

Armienta, M.A., Talavera, O., Villaseñor, G., Espinosa, I., Pérez, O., Cenicerros, N. and Aguayo, A., 2004. Environmental behaviors of metals from tailings in shallow rivers: Taxco, central México: *Applied Earth Science*, 113, 76 - 82.

Armienta, M.A., Talavera, O., Morton, O., and Barrera, M., 2003, *Geochemistry of Metals from Mine Tailings in Taxco, México: Bulletin Environmental Contamination Toxicology*, 71, 387 - 393.

Arcega - Cabrera, F., Armienta, M.A., Daesslé, L.W., Castillo - Blam, S.E., Talavera, O., Dótor, A., 2009, Variations of Pb in a mine impacted tropical river, Taxco, México: Use of geochemical, isotopic and statistical tools: *Applied Geochemistry*, 24, 162 - 171.

Arcega - Cabrera, F., Castillo - Blum, S.E., Armienta, M.A., 2005, Kinetic Study of the Release of Lead in a Mine-Impacted Tropical River: *Bulletin of Environmental Contamination Toxicology*, 75, 523 - 529.

Asta, M. P., Cama, J., Martínez, M., Giménez, J., 2009, Arsenic removal by goethite and jarosite in acidic conditions and its environmental implications: *Journal of hazardous materials*, 171(1), 965-972.

Apello, C.A.J., Postma, D., 1996, *Geochemistry, groundwater and pollution*, 1<sup>ra</sup> ed. Balkema, Rotterdam, Netherlands, 536 p.

Aubé, P., Zinck, M., 2003, Lime treatment of Acid Mine Drainage in Canada. Present y published at “ Brazil-Canada Seminar on Mine Rehabilitation” Florianópolis, Brazil, December 1-3, 2003.

Aube, B. C., Payant, S., 1997, The Geco process: a new high density sludge treatment for acid mine drainage. In *Proceedings of the Fourth International Conference on Acid Rock Drainage*, 165-80.

Bain, J. G., Blowes, D. W., Robertson, W. D., Frind, E. O., 2000, Modelling of sulfide oxidation with reactive transport at a mine drainage site: *Journal of Contaminant Hydrology*, 41(1), 23-47.

Banks, D., Younger, P. L., Arnesen, R. T., Iversen, E. R., Banks, S. B., 1997, Mine - water chemistry: the good, the bad and the ugly: *Environmental Geology*, 32(3), 157-174.

Bernier, L.R., Aubertin, M., Dagenais, A.M., Bussiere, B., Bienvenu, L., Cyr, J., 2001, Limestone drain design criteria in AMD passive treatment: Theory, Practice and Hydrogeochemistry monitoring at Lorraine Mine Site, Temiscamingue.

Becze, L., Demopoulos, G.P., Hydrometallurgical synthesis and stability evaluation of Ca-Fe-AsO<sub>4</sub> compounds. In: Davis B, Free ML. editors TMS 2007. 136<sup>th</sup> annual meeting and exhibition the minerals, Metals and Materials Society Orlando, Florida, USA, 2007.

Benjamin, M., Leckie, J., 1981, Multiple-site adsorption of Cd, Cu, Zn, and Pb on amorphous iron oxyhydroxide, *Colloid Interface Sci.* 79, 209–221.

Bigham, J.M., Nordstrom, D.K., 2000, Iron and aluminium hydroxysulfates from acid sulfate waters, in Alpers, C.N., Jambor, J.L., Nordstrom, D.K. (ed.), *Sulfate minerals: Crystallography Geochemistry and Environmental Significance: Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, vol. 40. Mineralogical Society of America, Washington, DC, 351–403.

Biterna, M., Antonoglou, L., Lazou, E., Voutsas, D., 2010, Arsenite removal from waters by zero valent iron: batch and column tests. *Chemosphere*, 78(1), 7-12.

Blowes, D.W., Ptacek, C.J., Jurjovec, J., 2003. Mill tailings: hydrogeology and geochemistry. In: Jambor, J.L., Blowes, D.W., Ritchie, A.I.M. (Eds.), *Environmental Aspects of Mine Wastes*, Mineral. Assoc. Can. Short Course, 31, pp. 95–116.

Blowes, D.W., Ptacek, C.J., 1994, Acid-neutralization mechanisms in inactive mine tailings. In: Blowes, D.W., Jambor, J.L. (Eds.), *The Environmental Geochemistry*.

Blowes, D. W., Reardon, E. J., Jambor, J. L., Cherry, J. A., 1991, The formation and potential importance of cemented layers in inactive sulfide mine tailings, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55(4), 965-978.

Blowes, D. W., Jambor, J. L., 1990, The pore-water geochemistry and the mineralogy of the vadose zone of sulfide tailings, Waite Amulet, Quebec, Canada: *Applied Geochemistry*, 5(3), 327-346.

Borggaard, O. K., Gimsing, A. L., 2008, Fate of glyphosate in soil and the possibility of leaching to ground and surface waters: a review, *Pest Management Science*, 64(4), 441-456.

Borba, R. P., Figueiredo, B. R., 2008, A influência das condições geoquímicas na oxidação da arsenopirita e na mobilidade do arsênio em ambientes superficiais tropicais: *Brazilian Journal of Geology*, 34(4), 489-500.

Bonnissel-Gissinger, P., Alnot, M., Ehrhardt, J. J., Behra, P., 1998, Surface oxidation of pyrite as a function of pH: *Environmental science and technology*, 32(19), 2839-2845.

Brookfield, A. E., Blowes, D. W., Mayer, K. U., 2006, Integration of field measurements and reactive transport modelling to evaluate contaminant transport at a sulfide mine tailings impoundment: *Journal of contaminant hydrology*, 88(1), 1-22.

Brodie, G.A., Britt, C. R., Tomaszewski, T.M., Taylor, H.N., 1993, Anoxic limestone drains to enhance performance of aerobic acid drainage treatment wetlands: experiences of the Tennessee Valley Authority. En: G. A. Moshiri (ed.), *Constructed Wetlands for Water Quality Improvement*, CRC Press, Boca Raton, 129-138.

Canadian Council of Minister of the Environment (CCME, 2008), *Canadian Water Quality Guidelines, 1987 – 1997 (2008) Archived – for water quality guidelines developed prior to 1999, revised version.*

Campa - Uranga, M.F, Torres de Leon, R., Iriondo, A., Premo, W.R, 2012, Caracterización geológica de los ensambles metamórficos de Taxco y Taxco Viejo, Guerrero, México: Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana, 64, 3, 369-385.

Campa, M.F., Iriondo, A., 2003, Early Cretaceous protolith ages for metavolcanic rocks from Taxco and Taxco Viejo in southern Mexico, Geological Society of America Cordilleran Section, 99th anual meeting, UNAM, Instituto de Geología, Publicación especial N<sup>o</sup>1, 145p.

Campa, M.F., Ramírez, J., 1979, La evolución geológica y la metalogénesis del Noroocidente de Guerrero, Universidad Autónoma de Guerrero, Serie Técnica - Científica, 1, 71p.

Campa, M.F., Campos, M., Flores, R., Oviedo, R, 1974, La secuencia mesozoica volcánica-sedimentaria metamorfizada de Ixtapan de la Sal, México-Teloloapan, Guerrero: Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana, 35, 7 - 28.

Camprubí y Albison, 2006. Depósitos epitermales en México: actualización de su conocimiento y reclasificación empírica: Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana, Tomo LVIII, Número 1(27 - 81).

Camprubí, A., Prol - Ledesma, R.M., Tritlla, J., 1999, Comments on 'Metallogenic evolution of convergent margins: selected ore deposit models' by S.E. Kesler: Ore Geology Reviews, 14, 71 - 76.

Cánovas, C.R., Hubbard, C.G., Olías, M., Nieto, J.M., Black, S., Coleman, M.L., 2008, Hydrochemical variations and contaminant load in the Río Tinto (Spain) during flood events: Journal of Hidrology, 350, 25-40.

Castro - Larragoitia, J., Kramar, U., Puchelt, H., 1997, 200 years of mining activities at La Paz - San Luis Potosí - Mexico - Consequences for environment and geochemical exploration: Journal of Geochemical Exploration, 58,81 - 91.

Carillo - Chavez, A., Gonzalez - Partida, E., Morton - Bermea, O., Hernandez, E., Levresse, G., Soto, P., Tritlla, J, Camprubi, A., 2006, Heavy Metals Distribution in Sediments, Rock, Mine Tailings, Leaching Experiments and Groundwater from de Mineral de Pozos Historical Mines Site, North Central Mexico: *International Geology Review*, 48 , 466 - 478.

Carrillo - Chávez, A., Morton - Bermea, O., González - Partida, E., Rivas - Solórzano, H., Oesler, G., García - Meza, V., Cienfuegos, E., 2003, Environmental geochemistry of the Guanajuato mining district, Mexico: *Ore Geology Reviews*, 23, 277 - 297

Coggans, C.J., Blowes, D.W., Robertson, W.D., Jambor, J.L., 1999, The hydrogeochemistry of a nickel-mine tailings impoundment - Copper Cliff, Ontario. In: Filipek, L.H., Plumlee, G.S. (Eds.), *The Environmental Geochemistry of Mineral Deposits, Part B: Case Studies and Research Topics*. *Rev. Econ. Geol.* 6B, 447- 465.

Cohen, R., 2006, Use of microbes for cost reduction of metal removal from metals and mining industry waste streams: *Journal of Cleaner Production* 14, 1146 – 1157.

Courtin-Nomade, A., Bril, H., Neel, C., Lenain, J. F., 2003, Arsenic in iron cements developed within tailings of a former metalliferous mine-Enguialès, Aveyron, France: *Applied geochemistry*, 18(3), 395-408.

Coulton, R., Bullen, C., Hallet, C., 2003, The design and optimization of active mine water treatment plants: *Land Contamination Reclamation*, 11, 273-279.

Comisión Nacional Forestal (CONAFOR), 2008, Estudio Regional Forestal UMAFOR norte de Guerrero, Secretaria de medio ambiente y recursos naturales, disponible en [www.conafor.gob.mx:8080/documentos/download.aspx?articulo=2875](http://www.conafor.gob.mx:8080/documentos/download.aspx?articulo=2875), consultado el 3 de Julio del 2013.

Consejo de Recursos Minerales (COREMI), 2005. Los yacimientos minerales Taxco Guerrero México, Secretaria de economía, Coordinación General de Minería, Boletín Técnico, Año XI, N° 64, 52p.

Consejo de Recursos Minerales (COREMI) 1999, Monografía Geológico - Minera del estado de Guerrero. Consejo de Recursos Minerales, Pachuca, Hidalgo, México 216pp.

Courtin-Nomade, A., Bril, H., Neel, C., Lenain, J. F., 2003, Arsenic in iron cements developed within tailings of a former metalliferous mine—Enguialès, Aveyron, France. *Applied geochemistry*, 18(3), 395-408.

Cravotta Iii C. A., Trahan, M. K., 1999, Limestone drains to increase pH and remove dissolved metals from acidic mine drainage: *Applied geochemistry*, 14(5), 581-606.

Chapman, B. M., Jones, D. R., Jung, R., 1983, Processes controlling metal ion attenuation in acid mine drainage streams, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 47(11), 1957-1973.

Cheng, H., Hu, Y., Luo, J., Xu, B., Zhao, J., 2009, Geochemical processes controlling fate and transport of arsenic in acid mine drainage (AMD) and natural systems, *Journal of hazardous materials*, 165(1), 13-26.

Das, S., Hendry, M. J., 2011, Application of Raman spectroscopy to identify iron minerals commonly found in mine wastes, *Chemical Geology*, 290(3), 101-108.

Damon, P.E., Shafiqullah, M., Clark, F.K., 1981, Evolución de los arcos magmáticos en México y su relación con la metalogénesis, Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Geología, *Revista científica* 5, 223 - 238.

De Cserna, Z., Fries, C.Jr., 1981, Hoja Taxco 14Q-h(7) escala 1:100000, Geología de los estados de Guerrero, México, Instituto de Geología, México.

Di Palma, L., Mecozzi, R., 2010, Batch and column tests of metal mobilization in soil impacted by landfill leachate, *Waste management*, 30(8), 1594-1599.

Doye, I., Duchesne, J. 2003, Neutralization of acid mine drainage with alkaline industrial residues: laboratory investigation using batch-leaching tests, *Applied Geochemistry*, 18(8), 1197-1213.

Drahota, P., Filippi, M., 2009, Secondary arsenic minerals in the environment: a review. *Environment international*, 35(8), 1243-1255.

Dubrovsky, N. M., Cherry, J. A., Reardon, E. J., Vivyurka, A. J., 1985, Geochemical evolution of inactive pyritic tailings in the Elliot Lake uranium district: *Canadian Geotechnical Journal*, 22(1), 110-128.

Dunn, P. J., 1982, New data for pitticite and a second occurrence of yukonite at Sterling Hill, New Jersey. *Mineral. Mag*, 46, 261-264.

Ettner, D., 1999, Pilot scale constructed wetland for the removal of nickel from tailings drainage, Southern Norway, IMWA Congress, Mine, Water , Environment. Sevilla, 1, 207-211.

Enterline, P. E., 1964, Mortality rates among coal miners: *American Journal of Public Health and the Nations Health*, 54(5), 758-768.

Evangelou, V. P., Zhang, Y. L., 1995, A review: pyrite oxidation mechanisms and acid mine drainage prevention: *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 25(2), 141-199.

Evangelou V. P., 1998, Pyrite chemistry: the key for abatement of acid mine drainage. In: Geller A, Klapper H, Salomons W, editors. *Acidic Mining Lakes: Acid Mine Drainage, Limnology and Reclamation*. Berlin: Springer; 1998, 197- 222.

Faure G., 1980, *Principles and applications of Inorganic Geochemistry*, Macmillan Publishing Company, Canada.

Filipek, L.H., Nordstrom, D.K., Fickin, W.H., 1987, Interaction of acid mine drainage with waters and sediments of West Squaw Creek in the West Shasta Mining District, California: *Environmental Science Technology*, 21, 388-396.



Frau, F., Ardaù, C., Fanfani, L., 2009, Environmental geochemistry and mineralogy of lead at the old mine area of Baccu Locci (south-east Sardinia, Italy), *Journal of Geochemical Exploration*, 100(2), 105-115.

Fries, C.Jr., 1960, Geología del estado de Morelos y de partes adyacentes de México y Guerrero, región central meridional de México, Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Geología, Boletín 60, 236p.

Fowler, G.M., Hernon, R.M. and Stone, E.A., 1948, The Taxco mining district, Guerrero, Mexico, in Dunham, K.C., ed, Symposium on the geology paragenesis and reserves of the ores of lead and zinc: International geological Congress, 18 th, London, v 39, n<sup>o</sup> 1, p 107 / 116.

Fuge, R., Paveley, C.F., Holdham, M.T., 1989, Heavy metal contamination in the Tanat Valley, North Wales: *Environmental Geochemistry Health*, 11, 127–135.

Fukushi, K., Sasaki, M., Sato, T., Yanase, N., Amano, H., Ikeda, H., 2003, A natural attenuation of arsenic in drainage from an abandoned arsenic mine dump, *Applied Geochemistry*, 18(8), 1267-1278.

Fyfe, W. S., Hughes, B. B., Schneider, S. H., Thompson, S. L., Douglas, I., Tierno Jr, P. M., Goudie, A., 1981, The environmental crisis: quantifying geosphere interactions: *Science*, 213(4503), 105-10.

Garavelli, A., Pinto, D., Vurro, F., Mellini, M., Viti, C., Balić-Žunić, T., Della Ventura, G., 2009, Yukonite from the Grotta Della Monaca cave, Sant'agata di Esaro, Italy: characterization and comparison with cotype material from the Daulton mine, Yukon, Canada. *The Canadian Mineralogist*, 47(1), 39-51.

García - Meza, J.V., Ramos, E., Carrillo - Chávez, A., Duran-de-Bazúa, C., 2004, Mineralogical and chemical characterization of historical mine tailings from the Valenciana mine, Guanajuato, Mexico: Environmental implications: *Bulletin of environmental contamination and toxicology*, 72, 170 - 177.

Gavilán - García, I., Santos-Santos, E., Tovar - Gálvez, L. R., Gavilán - García, A., Suárez, S., Olmos, J. ,2008, Mercury speciation in contaminated soils from old mining activities in Mexico using a chemical selective extraction: *Journal of the Mexican Chemical Society*, 52, 263 - 271.

Gibert, O., de Pablo, J., Luis Cortina, J., Ayora, C., 2003, Evaluation of municipal compost/limestone/iron mixtures as filling material for permeable reactive barriers for in-situ acid mine drainage treatment: *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 78(5), 489-496.

Gieré, R., Sidenko, N. V., Lazareva, E. V., 2003, The role of secondary minerals in controlling the migration of arsenic and metals from high-sulfide wastes (Berikul gold mine, Siberia): *Applied Geochemistry*, 18(9), 1347-1359.

Gleisner, M., Herbert Jr, R. B., 2002, Sulfide mineral oxidation in freshly processed tailings: batch experiments, *Journal of Geochemical Exploration*, 76(3), 139-153.

Gomez, M. A., Becze, L., Blyth, R. I. R., Cutler, J. N., Demopoulos, G. P., 2010, Molecular and structural investigation of yukonite (synthetic & natural) and its relation to arseniosiderite, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74(20), 5835-5851.

González - Partida, E., Camprubí, A., Levresse, G., Tritlla, J., Carrillo - Chávez, A., 2004, Fluidos asociados al skarn Au (-Cu) de La Joya, distrito de Mezcala, Guerrero, México: implicaciones regionales para depósitos formados a partir de rocas calcoalcalinas vs. Adakíticas: *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, 21, 371 - 381.

Gramp, J. P., Jones, F. S., Bigham, J. M., Tuovinen, O. H., 2008, Monovalent cation concentrations determine the types of Fe (III) hydroxysulfate precipitates formed in bioleach solutions, *Hydrometallurgy*, 94(1), 29-33.

Gray, N.F., 1998, Acid mine drainage composition and the implications for its impact on lotic systems: *Waters Reserch*, 32, 2122 - 2134.

Graupner, T., Kassahun, A., Rammlmair, D., Meima, J. A., Kock, D., Furche, M., Melcher, F., 2007, Formation of sequences of cemented layers and hardpans within sulfide-bearing mine tailings (mine district Freiberg, Germany), *Applied Geochemistry*, 22(11), 2486-2508.

Groudev, S., Georgiev, P., Spasova, I., Nicolova, M., 2008, Bioremediation of acid mine drainage in a uranium deposit: *Hydrometallurgy* 94, 93 – 99.

Gutiérrez - Ruiz, M., Romero, F.M., Hernández - González, G., 2007, Suelos y sedimentos afectados por la dispersión de jales inactivos de sulfuros metálicos en la zona minera de Santa Bárbara, Chihuahua, México: *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, 24, 170 - 184.

Gutiérrez-Ruiz, M. E., Cenicerros-Gómez, A. E., Villalobos, M., Romero, F., Santiago, P., 2012, Natural arsenic attenuation via metal arsenate precipitation in soils contaminated with metallurgical wastes: II. Cumulative evidence and identification of minor processes: *Applied Geochemistry*, 27(11), 2204-2214.

Gu, B., Brooks, S. C., Roh, Y., Jardine, P. M., 2003, Geochemical reactions and dynamics during titration of a contaminated groundwater with high uranium, aluminum, and calcium: *Geochimica et cosmochimica acta*, 67(15), 2749-2761

Gunsinger, M. R., Ptacek, C. J., Blowes, D. W., Jambor, J. L., Moncur, M. C., 2006, Mechanisms controlling acid neutralization and metal mobility within a Ni-rich tailings impoundment: *Applied geochemistry*, 21(8), 1301-1321.

Hamilton, Q.U.I., Lamb, H.M., Hallett, C. and Proctor, J.A., 1999, Passive treatment systems for the remediation of acid mine drainage at Wheal Jane, Cornwall: *Journal of the Chartered Institution of Water and Environmental Management*, 13, 93 - 103.

Hammarstrom, J. M., Sibrell, P. L., Belkin, H. E., 2003, Characterization of limestone reacted with acid-mine drainage in a pulsed limestone bed treatment system at the

Friendship Hill National Historical Site, Pennsylvania, USA: *Applied Geochemistry*, 18(11), 1705-1721.

Halter, W. E., Pfeifer, H. R., 2001, Arsenic (V) adsorption onto  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> between 25 and 70° C: *Applied geochemistry*, 16(7), 793-802.

Hedin, R.S., Watzlaf, G.R., Nairn, R.W., 1994, Passive treatment of acid mine drainage with limestone: *Journal of Environmental Quality*, 23 (6), 1338-1345.

Hedin, R. S., Nairn, R. W., 1992, Designing and sizing passive mine drainage treatment systems, US Bureau of Mines, Pittsburgh Research Centre, Pittsburgh, USA.

Heikkinen, P.M., Räisänen, M.L., 2009, Trace metal and As solid-phase speciation in sulphide mine tailings – Indicators of spatial distribution of sulphide oxidation in active tailings impoundments: *Applied Geochemistry*, 24, 1224 – 1237.

Hudson-Edwards, K. A., Jamieson, H. E., Lottermoser, B. G., 2011, Mine wastes: Past, present, future: *Elements*, 7(6), 375-380.

Hudson - Edwards, K.A., Schell, C., Macklin, M.G., 1999, Mineralogy and geochemistry of alluvium contaminated by metal mining in the Rio Tinto area, southwest Spain: *Applied Geochemistry* 14, 1015 – 1030.

Hyman, D., Watzlaf, G., 1995, Mine drainage characterization for the successful design and evaluation of passive treatment systems, 17th Annual National Association of Abandoned Mine Lands Conference, Indiana, October, 203-218.

Industrial Mineral de México S.A (IMMSA), 1973, Yacimientos minerales metálicos del Distrito Minero de Taxco, Reporte Interno, Taxco - Guerrero, México.

Instituto Nacional de Estadísticas y Geografía (INEGI), 1999, Síntesis geográfica del estado de Guerrero, Instituto Nacional de Estadísticas, Geografía e Informática, Aguas caliente, México, 120 p.

Instituto Nacional de Estadísticas y Geografía (INEGI), 2012, México en cifras, Información Nacional por entidad federativa y municipios, disponible en [www.inegi.com.mx](http://www.inegi.com.mx), consultado 20 de Noviembre del 2013.

Iribar, V., Izco, F., Tames, P., Da Silva, A., Antigüedad, I. 1999, Use a tailings pond as an aerobic wetland at the closed Troya mine (Gipuzkoa, Northern Spain), IMWA Congress: Mine, Water & Environment, Sevilla, 2, 563-568.

Jambor, J.L., 2003, Mine-waste mineralogy and mineralogical perspectives of acid–base accounting. In: Jambor, J.L., Blowes, D.W., Ritchie, A.I.M. (Eds.), Environmental Aspects of Mine Wastes. Mineral. Assoc. Can. Short Course vol. 31, 117–145.

Jambor, J. L., Blowes, D. W., 1998, Theory and applications of mineralogy in environmental studies of sulfide-bearing mine wastes. Modern Approaches to Ore and Environmental Mineralogy: Ottawa, Canada, Mineralogical Association of Canada, Short Course Series, 27, 367-401.

Jambor, J.L., 1966, Re-examination of yukonite, Canadian Mineralogist, 8, 667-668.

Jamieson, H. E., 2011, Geochemistry and mineralogy of solid mine waste: essential knowledge for predicting environmental impact, Elements, 7(6), 381-386.

Janzen, M. P., Nicholson, R. V., Scharer, J. M., 2000, Pyrrhotite reaction kinetics: reaction rates for oxidation by oxygen, ferric iron, and for nonoxidative dissolution: Geochimica et Cosmochimica Acta, 64(9), 1511-1522.

Jenkins, M., Skousen, J., 1993, Acid mine drainage treatment with the Aquafix System, In Proceedings, Fourteenth Annual West Virginia Surface Mine Drainage Task Force Symposium 27-28.

Jia, Y., Demopoulos, G. P., 2008, Coprecipitation of arsenate with iron (III) in aqueous sulfate media: effect of time, lime as base and co-ions on arsenic retention, Water research, 42(3), 661-668.

Johnson, R. H., Blowes, D. W., Robertson, W. D., Jambor, J. L., 2000, The hydrogeochemistry of the Nickel Rim mine tailings impoundment, Sudbury, Ontario: *Journal of Contaminant Hydrology*, 41(1), 49-80.

Johnson, D. B., Hallberg, K. B., 2002, Pitfalls of passive mine water treatment: *Reviews in Environmental Science and Biotechnology*, 1(4), 335-343.

Jurjovec, J., Ptacek, C. J., Blowes, D. W., 2002, Acid neutralization mechanisms and metal release in mine tailings: a laboratory column experiment: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66(9), 1511-1523.

Juillot, F., Ildefonse, P., Morin, G., Calas, G., Kersabiec, A. D., Benedetti, M., 1999, Remobilization of arsenic from buried wastes at an industrial site: mineralogical and geochemical control: *Applied Geochemistry*, 14(8), 1031-1048.

Jung, M.C., Thornton, I., 1997, Environmental contamination and seasonal variation of metals in soils, plants and waters in the paddy fields around a Pb - Zn mine in Korea: *Science Total Environmental*, 198, 105 – 121.

Kalin, M., Fyson, A., Wheeler, W. N., 2006, The chemistry of conventional and alternative treatment systems for the neutralization of acid mine drainage: *Science of the Total Environment*, 366(2), 395-408.

Kim A. G., Heisey B., Kleinmann R., Duel M., 1982, Acid mine drainage: Control and abatement research, Bureau of Mines Information Circular 8905, 22 p.

Kletz, T. A., 2007, Mining the past: *Journal of hazardous materials*, 142(3), 618-625.

Kleinmann RLP, Hedin RS, Nairn RW., 1998, Treatment of mine drainage by anoxic limestone drains and constructed wetlands. In: Geller A, Klapper H, Salomons W, editors. *Acidic Mining Lakes: Acid Mine Drainage, Limnology and Reclamation*. Berlin: Springer; 1998, 303– 19.

Komnitsas, K., Bartzas, G., Paspaliaris, I., 2004, Efficiency of limestone and red mud barriers: laboratory column studies: *Minerals engineering*, 17(2), 183-194.

Kosmulski, M. (2002). The pH-dependent surface charging and the points of zero charge. *Journal of Colloid and Interface Science*, 253(1), 77-87.

Krause, E., Ettel, V. A., 1989, Solubilities and stabilities of ferric arsenate compounds. *Hydrometallurgy*, 22(3), 311-337.

Kuechler, R., Noack, K., 2007, Comparison of the solution behaviour of a pyrite - calcite mixture in batch and unsaturated sand column, *Journal of contaminant hydrology*, 90(3), 203-220.

Labastida, I., Armienta, M. A., Lara-Castro, R. H., Aguayo, A., Cruz, O., Cenicerros, N. 2013, Treatment of mining acidic leachates with indigenous limestone, Zimapan Mexico, *Journal of hazardous materials*, 262, 1187-1195.

Langmuir, D., Mahoney, J., Rowson, J., 2006, Solubility products of amorphous ferric arsenate and crystalline scorodite ( $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) and their application to arsenic behavior in buried mine tailings: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70(12), 2942-2956.

Lee, G., Bigham, J. M., Faure, G., 2002, Removal of trace metals by coprecipitation with Fe, Al and Mn from natural waters contaminated with acid mine drainage in the Ducktown Mining District, Tennessee: *Applied Geochemistry*, 17(5), 569-581.

Lee, P. K., Kang, M. J., Choi, S. H., Touray, J. C., 2005, Sulfide oxidation and the natural attenuation of arsenic and trace metals in the waste rocks of the abandoned Seobo tungsten mine, Korea, *Applied geochemistry*, 20(9), 1687-1703.

Ledin, M., Pedersen, K., 1996, The environmental impact of mine wastes - roles of microorganisms and their significance in treatment of mine wastes: *Earth Science Review*, 41, 67 – 108.

Licskó, I., Lois, L., Szebenyi, G., 1999, Tailings as a source of environmental pollution: *Water Science and technology*, 39(10), 333-336.

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

Lindsay, M. B., Condon, P. D., Jambor, J. L., Lear, K. G., Blowes, D. W., Ptacek, C. J., (2009). Mineralogical, geochemical, and microbial investigation of a sulfide-rich tailings deposit characterized by neutral drainage, *Applied Geochemistry*, 24, 2212-2221.

Litter, M. I., Alarcón-Herrera, M. T., Arenas, M. J., Armienta, M. A., Avilés, M., Cáceres, R. E., Pérez-Carrera, A., 2012, Small-scale and household methods to remove arsenic from water for drinking purposes in Latin America, *Science of the Total Environment*, 429, 107-122.

Malmström, M. E., Gleisner, M., Herbert, R. B., 2006, Element discharge from pyritic mine tailings at limited oxygen availability in column experiments: *Applied geochemistry*, 21(1), 184-202.

Marmolejo - Rodríguez, A.J., Sánchez - Martínez, M.A., Romero - Guadarrama, J.A., Sánchez - González, A., Magallanes - Ordóñez, V.R., 2011, Migration of As, Hg, Pb, and Zn in arroyo sediments from a semiarid coastal system influenced by the abandoned gold mining district at El Triunfo, Baja California Sur, Mexico: *Journal of Environmental Monitoring*, 13, 2182 - 2189.

Martínez-Villegas, N., Briones-Gallardo, R., Ramos-Leal, J. A., Avalos-Borja, M., Castañón-Sandoval, A. D., Razo-Flores, E., Villalobos, M., 2013, Arsenic mobility controlled by solid calcium arsenates: A case study in Mexico showcasing a potentially widespread environmental problem: *Environmental Pollution*, 176, 114-122.

Mataix, C., 1999, Acid mine drainages treatment by passive system: experience in Limeisa coal mine (La Coruña, Spain). *IMWA Congress: Mine, Water & Environment*, Sevilla, 2, 569-574.



McGregor, R. G., Blowes, D. W., Jambor, J. L., Robertson, W. D., 1998, The solid-phase controls on the mobility of heavy metals at the Copper Cliff tailings area, Sudbury, Ontario, Canada: *Journal of Contaminant Hydrology*, 33(3), 247-271.

Mendoza-Amézquita, E., Armienta-Hernández, M. A., Ayora, C., Soler, A., & 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*, 23(1), 75-83.

Méndez-Ortiz, B. A., Carrillo-Chávez, A., Monroy-Fernández, M. G. (2007). Acid rock drainage and metal leaching from mine waste material (tailings) of a Pb-Zn-Ag skarn deposit: environmental assessment through static and kinetic laboratory tests, *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, 24(2), 161-169.

Méndez - Ramírez, M., 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 Taxco en Guerrero, México, *Revista mexicana de ciencias geológicas*, 29, 450 - 462.

Merrington, G., Alloway, B.J., 1994, The transfer and fate of Cd, Cu, Pb and Zn from historic metalliferous mine sites in the UK: *Applied Geochemistry*, 9, 677 – 687.

Meza-Figueroa, D., Maier, R.M., 2009, The impact of unconfined mine tailings in residential areas from a mining town in a semi-arid environment: Nacozari, Sonora, Mexico: *Chemosphere*, 77, 140 - 147.

Myneni, S. C., Traina, S. J., Waychunas, G. A., Logan, T. J., 1998, Experimental and theoretical vibrational spectroscopic evaluation of arsenate coordination in aqueous solutions, solids, and at mineral-water interfaces, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62(19), 3285-3300.

Mireles, F., Davila, J. I., Pinedo, J. L., Reyes, E., Speakman, R. J., Glascock, M. D., 2012, Assessing urban soil pollution in the cities of Zacatecas and Guadalupe, Mexico by instrumental neutron activation analysis: *Microchemical Journal*, 103, 158 - 164.

Mok, W. M., Wai, C. M., 1994, Mobilization of arsenic in contaminated river waters. In: *Arsenic in the Environment, Part I: Cycling and Characterization* (ed. by J. O. Nriagu), 99-118. John Wiley, New York.

Moncur, M. C., Ptacek, C. J., Blowes, D. W., Jambor, J. L., 2005, Release, transport and attenuation of metals from an old tailings impoundment: *Applied Geochemistry*, 20(3), 639-659.

Montes-Hernandez, G., Pironon, J., 2009, Hematite and iron carbonate precipitation-coexistence at the iron–montmorillonite-salt solution-CO<sub>2</sub> interfaces under high gas pressure at 150° C: *Applied Clay Science*, 45(4), 194-200.

Morán - Zenteno, D. J., Cerca, M., Keppie, J.D., 2007, The Cenozoic tectonic and magmatic evolution of southwestern México: Advances and problems of interpretation, *Special papers - geological society of America*, 422, 71.

Morán - Zenteno, D.J., Alba - Aldave, L.A., Sole, J., Iriondo, A., 2004, A major resurgent caldera in souther Mexico: the source of the late Eocene Tilzapotla ignimbrite: *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 136, 97 - 119.

Morán - Zenteno, D.J., Tolson, G., Martínez - Serrano, R.G., Martiny, B., Schaaf, P., Silva - Romo, G., Macías - Romo, C., Alba - Aldave, L.A., Hernández - Bernal, M.S., Solís - Pichardo, G.N., 1999, Tertiary arc-magmatism of the Sierra Madre del Sur, Mexico, and its transition to the volcanic activity of the Trans-Mexican Volcanic belt: *Journal South American Earth Science*, 12, 512 - 535.

Morán - Zenteno, D.J., Alba - Aldave, L.A., Martínez - Serrano, R.G., Reyes - Salas, M.A., Corona - Esquivel, R., Angeles - García, S., 1998, Stratigraphy, geochemistry and tectonic significance of the Tertiary volcanic sequences of the Taxco - Quetzalapa región souther Mexico: *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, 15, 167 - 180.

Molina - Garza, R.S., Alva - Valdivia, L., 2006, Paleomagnetism of the latest Cretaceous-Paleocene intrusive suite of the Mezcala district, southern Mexico: *Earth Planets Space*, 58, 1315 - 1322.

Monod, O., Busnardo, R., Guerrego - Suastegui, M., 2000, Late Albian ammonites from the carbonate cover of the Teloloapan arc volcanic rocks (Guerrero State, Mexico): *Journal of South American Earth Sciences*, 13, 377 - 388.

Moore, J. N., Luoma, S. N., 1990, Hazardous wastes from large-scale metal extraction. A case study: *Environmental science & technology*, 24(9), 1278-1285.

Mussali - Galante, P., Tovar - Sánchez, E., Valverde, M., Valencia - Cuevas, L., Rojas, E. 2012, Evidence of population genetic effects in *Peromyscus melanophrys* chronically exposed to mine tailings in Morelos, Mexico: *Environmental Science and Pollution Research*, 1 - 14.

Munk, L., Faure, G., Pride, D. E., Bigham, J. M., 2002, Sorption of trace metals to an aluminum precipitate in a stream receiving acid rock-drainage; Snake River, Summit County, Colorado: *Applied Geochemistry*, 17(4), 421-430.

Nair, W.R., Hedin, R.S., Watzlaf, G.R., 1992, Generation of alkalinity in an anoxic limestone drain, National Meeting of the American Society for Surface Mining and Reclamation, Duluth, Minnesota, 206 - 219.

Newbrough, P., Gammons, C., 2002, An experimental study of water-rock interaction and acid rock drainage in the Butte mining district, Montana: *Environmental Geology*, 41(6), 705-719.

Nishikawa, O., Okrugin, V., Belkova, N., Saji, I., Shiraki, K., & Tazaki, K., 2006, Crystal symmetry and chemical composition of yukonite: TEM study of specimens collected from Nalychevskie hot springs, Kamchatka, Russia and from Venus Mine, Yukon Territory, Canada, *Mineralogical Magazine*, 70(1), 73-81.

Nordstrom, D. K. 2009, Acid rock drainage and climate change, *Journal of Geochemical Exploration*, 100(2), 97-104.

Nordstrom, D. K., Archer, D. G., 2003, Arsenic thermodynamic data and environmental geochemistry. In *Arsenic in ground water* (pp. 1-25). Springer US.

Nordstrom, D.K., Alpers, C.N. 1999, Geochemistry of acid mine waters. En: Plumlee, G.S., Logsdon, M.J. (eds), *The environmental geochemistry of mineral deposits: Reviews in Economic Geology*, SEG, Littleton, CO. USA. (6A), 133-156.

Noller, B., Woods, P., Ross, B., 1994, Case studies of wetland filtration of mine waste water in constructed and naturally occurring systems in northern Australia: *Water, Science and Technology*, 29, (4), 257-265.

Nriagu, J. O., 1994, Mercury pollution from the past mining of gold and silver in the Americas: *Science of the Total Environment*, 149(3), 167-181.

Nuttall, C. A., Younger, P. L. (2000), Zinc removal from hard, circum-neutral mine waters using a novel closed-bed limestone reactor, *Water research*, 34, 1262-1268.

Ongley, L.K., Sherman, L., Armienta, A., Salinas, C.F., 2007, Arsenic in the soils of Zimapán, Mexico, *Environmental Pollution*, 145, 793 - 799.

Ordóñez, A., Loredó, J., Pendás, F., 1999, A successive alkalinity producing system (SAPS) as operational unit in a hybrid passive treatment system for acid mine drainage, *IMWA Congress: Mine, Water & Environment*, Sevilla, 2, 575-581.

Outotec Research Oy Antti Roine, 2007, *Sustainable Process Technology and Engineering*, Continuous Research and Development: Outotec, Finland Oy

Pain, D.J., Sánchez, A., Meharg A.A., 1998, The Doñana ecological disaster: contamination of a world heritage estuarine marsh ecosystem with acidified pyrite mine waste. *Science Total Environmental*, 222, 45 – 54.

Paktunc, D., Foster, A., Heald, S., Laflamme, G., 2004, Speciation and characterization of arsenic in gold ores and cyanidation tailings using X-ray absorption spectroscopy. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68(5), 969-983.

Park, J., Regalbuto, J. R., 1995, A simple, accurate determination of oxide PZC and the strong buffering effect of oxide surfaces at incipient wetness, *Journal of colloid and interface science*, 175(1), 239-252.

Pearson, F.H., McDonnell, A.J., 1975a, Use of crushed limestone to neutralize acid wastes. *J. Environ. Eng. Div. of ASCE* 101 (EE1), 139–158.

Pearson, F.H., McDonnell, A.J., 1975b, Limestone barriers to neutralize acidic streams. *J. Env. Eng. Div. of ASCE* 101 (EE3), 425–440.

Phipps, T.T., Fletcher, J.J., Skousen, J.G., 1995, Costs for chemical treatment of AMD. In: Skousen, J.G., Ziemkiewicz, P.F. (Eds.), *Acid Mine Drainage Control and Treatment*. West Virginia University and the National Mine Lands Reclamation Center, Morgantown, WV, pp. 145–171. (Chapter 17).

Pieczka, A., Golebiowska, B., Franus, W., 1998, Yukonite, a rare Ca-Fe arsenate, from Redziny (Sudetes, Poland), *European journal of mineralogy*, 10(6), 1367-1370.

Plumlee, G.S., Smith, K.S., Montour, M.R., Ficklin, W.H., Mosier, E.L., 1999, Geologic controls on the compositions of natural water and mine water draining diverse mineral deposit types, In Flípek, L.H and Plumlee, G.S (eds), *The environmental geochemistry of mineral deposits*, Littleton, Colorado, Part B. Case studies and Research topics: Society of Economic Geologists, *Review in Economic Geology* v 6B, Inc., Littleton, pp 373-432.

Plumlee, G.S., 1999, The environmental geology of mineral deposits. In Plumlee, G.S., Logsdon, M.J. (eds.), *The Environmental Geochemistry of Mineral Deposits. Part A: Processes, Techniques, and Health Issues*, *Reviews in Economic Geology*, vol. 6A. Society of Economic Geologists, *Review in Economic Geology* v 6B, Inc., Littleton, pp. 71–116 (Chapter 3).

Plumlee, G., 1994, Environmental geology models of minerals deposits: Society Economic Geology Newsletter, January 1994, 16, 5 – 6.

Plumlee, G.S., Morman, S.A., 2011, Mines Wastes and Human Health, Elements, 7, 399-404.

Pedersen, H. D., Postma, D., Jakobsen, R., Larsen, O., 2005, Fast transformation of iron oxyhydroxides by the catalytic action of aqueous Fe (II), *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(16), 3967-3977.

Penners, N. H. G., Koopal, L. K., Lyklema, J., 1986, Interfacial electrochemistry of haematite ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ): homodisperse and heterodisperse sols, *Colloids and surfaces*, 21, 457-468.

Post, J. E. (1999), Manganese oxide minerals: Crystal structures and economic and environmental significance, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 96(7), 3447-3454.

Puga, S., Sosa, M., Lebgue, T., Quintana, C., Campos, A., 2006, Contaminación por metales pesados en suelo provocada por la industria minera: *Ecología Aplicada* 5, 149 - 155

Puura, E., Neretnieks, I., 2000, Atmospheric oxidation of the pyritic waste rock in Maardu, Estonia, 2: an assessment of aluminosilicate buffering potential: *Environmental Geology*, 39(6), 560-566.

Razo, I., Carrizales, L., Castro, J., Diaz - Barriga, F., Monroy, M. 2004, Arsenic and heavy metal pollution of soil, water and sediments in a semi-arid climate mining area in Mexico: *Water, Air, and Soil Pollution*, 152, 129 - 152.

Ramos - Arroyo, Y.R., Siebe - Grabach, C.D., 2006, Estrategia para identificar jales con potencial de riesgo ambiental en un distrito minero: estudio de caso en el Distrito de Guanajuato, México: *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, 23, 54 - 74.

Reglero, M.M., Monsalve - González, L., Taggart, M.A., Mateo, R., 2008, Transfer of metals to plants and red deer in an old lead mining area in Spain: *Science of the Total Environment* 406, 287 – 297.

Rimstidt, J. D., Chermak, J. A., Gagen, P. M., 1994, Rates of reaction of galena, sphalerite, chalcopyrite, and arsenopyrite with Fe (III) in acidic solutions. In *ACS symposium series* (Vol. 550, pp. 2-2). American Chemical Society.

Robertson, J., Hendry, J., Gómez, M.A., Essilfie-Dughan, J., 2014., Characterization of the aluminum and magnesium secondary mineral phases and their potential control of contaminants in uranium mine tailings, *GSA Annual Meeting in Vancouver, British Columbia* (19–22 october 2014).

Rodier, J., 1955, Manganese poisoning in Moroccan miners: *British journal of industrial medicine*, 12(1), 21.

Romero, F.M., Nuñez, L., Gutierrez, M.E., Armineta, M.A., Cenicerros - Gomez, A.E, 2011, Evaluation of the Potential of Indigenous Calcareous Shale for Neutralization and Removal of Arsenic and Heavy Metals From Acid Mine Drainage in the Taxco Mining Area, Mexico: *Archives Environmental Contamination Toxicology*, 60, 191 - 203.

Romero, F.M., Gutiérrez, M., 2010. Estudio comparativo de la peligrosidad de jales en dos zonas mineras localizadas en el sur y centro de México: *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana*, 62, 43 - 53.

Romero, F.M., Armienta, M.A., Gutiérrez, M.E., Villaseñor, G., 2008, Factores geológicos y climáticos que determinan la peligrosidad y el impacto ambiental de jales mineros: *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 24, 43-54.

Romero, F., Armienta, M.A., González - Hernández, G., 2007, Solid - phase control on the mobility of potentially toxic elements in an abandoned lead - zinc mine tailings impoundment, Taxco, México: *Applied Geochemistry*, 22, 109 - 127.

Romero, F.M, Armienta, M.A., Villaseñor, G., Gonzalez, J.L, 2006, Mineralogical constraints on the mobility arsenic in tailings from Zimapán, Hidalgo, Mexico: International Journal Environment and Pollution, 26, 23 - 40.

Robbins, E.I., Cravotta III, C.A., Savela, C.E., Nord, G.L., Jr., Balciauskas, K.A., Belkin, H.E., 1997, Hydrobiogeochemical interactions on calcite and gypsum in "anoxic" limestone drains in West Virginia and Pennsylvania. In 1997 International Ash Utilization Symposium, 546 - 559.

Robbins, E.I., Cravotta III, C.A., Savela, C.E., Nord Jr., G.L., 1999, Hydrobiogeochemical interactions in 'anoxic' limestone drains for neutralization of acidic mine drainage: Fuel 78, 259–278.

Roca, A., Viñals, J., Arranz, M., Calero, J., 1999, Characterization and alkaline decomposition/cyanidation of beudantite–jarosite materials from Rio Tinto gossan ores: Canadian metallurgical quarterly, 38(2), 93-103.

Ruiz - Huerta, E. A., Armienta - Hernández, M.A., 2012, Acumulación de arsénico y metales pesados en maíz en suelos cercanos a jales o residuos mineros, Revista internacional de contaminación ambiental, 28, 103 - 117.

Rose, A.W., Cravotta, C.A., III. 1998, Geochemistry of coal mine drainage. In: Smith, M.W., Brady, K.B.C. (Eds.), The Prediction and Prevention of Acid Drainage from Surface Coal Mines in Pennsylvania, Pennsylvania Department of Environmental Protection, Harrisburg (Chapter 1).

Roussel, C., Néel, C., Bril, H., 2000, Minerals controlling arsenic and lead solubility in an abandoned gold mine tailings: Science of the total environment, 263(1), 209-219.

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



Sarmiento, A.M., Nieto, J.M., Olías, M., Cánovas, C.R., 2009, Hydrochemical characteristics and seasonal influence on the pollution by acid mine drainage in the Odiel river Basin (SW Spain): *Applied Geochemistry*, 24, 697 - 714.

Santomartino, S., Webb, J.A., 2007. Estimating the longevity of limestone drains in treating acid mine drainage containing high concentrations of iron: *Applied Geochemistry*, 22, 2344 – 2361.

Servicio Meteorológico Nacional (SMN), 2010, Climatología, El clima en México, Comisión Nacional del Agua, disponible en [www.smn.conagua.gob.mx](http://www.smn.conagua.gob.mx), consultado 29 de mayo de 2013.

Servicio Geológico Mexicano (SGM), 2013, Cartas geológico - mineras, disponible en [www.coremissgm.gob.mx](http://www.coremissgm.gob.mx) , consultado 20 de Noviembre del 2013.

Servicio Geológico Mexicano (SGM), 2004, Carta geológico – minera Taxco E14-A68, Guerrero, Morelos y Estado de México, escala 1: 50000

Secretaria de Medio Ambiente de Recurso Naturales (SEMARNAT), 2003, Norma Oficial Mexicana NOM-141, Que establece el procedimiento para caracterizar los jales, así como las especificaciones y criterios para la caracterización y preparación del sitio, proyecto, construcción, operación y post operación de presas de jales: México, D.F., Diario Oficial de la Federación, 13 septiembre de 2004.

Secretaria de Medio Ambiente de Recurso Naturales (SEMARNAT), 2009, Norma Oficial Mexicana NOM-157, Que establece los elementos y procedimientos para instrumentar planes de manejo de residuos mineros: México, D.F., Diario Oficial de la Federación, 30 agosto de 2011.

Shumilin, E. N., Rodríguez - Figueroa, G., Bermea, O. M., Baturina, E. L., Hernández, E., Meza, G. D. R., 2000, Anomalous trace element composition of coastal sediments near the copper mining district of Santa Rosalia, Peninsula of Baja California, Mexico: *Bulletin of environmental contamination and toxicology*, 65, 261 - 268.

Sherlock, E. J., Lawrence, R. W., Poulin, R., 1995, On the neutralization of acid rock drainage by carbonate and silicate minerals: *Environmental Geology*, 25(1), 43-54.

Silva - Romo, G., Mendoza - Rosales, C.C., 2009, Evaluación geológica de los modelos para el truncamiento cenozoico del sur de México: Erosión por subducción y detachment del bloque Chortís: *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, 26, 165 - 176.

Simón, M., Martín, F., García, I., Bouza, P., Dorronsoro, C., Aguilar, J., 2005, Interaction of limestone grains and acidic solutions from the oxidation of pyrite tailings: *Environmental pollution*, 135(1), 65-72.

Singer, P.C., Stumm, W., 1970, Acid mine drainage: the rate determining step, *Science*, 167, 1121-1123.

Sibrell, P. L., Watten, B. J., Friedrich, A. E., Vinci, B. J. 2000, ARD remediation with limestone in a CO<sub>2</sub> pressurized reactor, In *Proceedings from the 5th international conference on acid rock drainage (Vol. 2, pp. 1017-1026)*.

Skousen, J., 1991, Anoxic Limestone Drain for Acid Mine Drainage Treatment, *West Virginia University*, 21 (4), 30-35.

Skousen, J., Politan, K., Hilton, T., Meek, A., 1995, Acid mine drainage treatment systems: chemicals and costs. In: Skousen, J.G., Ziemkiewicz, P.F., (Compilers), *Acid Mine Drainage-Control and treatment*, West Virginia University and the National Mine Land Reclamation Center, Morgantown, WV, pp. 121-129 (Chapter 14).

Skousen, J., Ziemkiewicz, P., 1996, *Acid Mine Drainage control and treatment*, 2<sup>nd</sup> Ed, National Research Center for Coal and Energy, National Mine Land Reclamation, Center, West Virginia University, Morgantown, WV, 362.

Skousen, J., Rose, A., Geidel, G., Foreman, J., Evans, R., Hellier, W. 1998, *Handbook of technologies for avoidance and remediation of acid mine drainage*. Published by The

National Mine Land Reclamation Center, West Virginia University, Morgantown, West Virginia, 123 pp.

Smith, K.S., Huyck, H.L.O. 1999, An overview of the abundance, relative mobility, bioavailability, and human toxicity of metals, In Plumlee, G., Logsdon, M., (eds), In The Environmental Geochemistry of Mineral Deposits, Littleton, Colorado Part A. Processes, Techniques and Health Issues: Society of Economic Geologists, Reviews in Economic Geology v 6A, p. 29-70.

Smith, K.S., 1999, Metal sorption on mineral surface> An overview with examples relating to mineral deposits, In Plumlee, G., Logsdon, M., (eds), In The Environmental Geochemistry of Mineral Deposits, Littleton, Colorado Part A. Processes, Techniques and Health Issues: Society of Economic Geologists, Reviews in Economic Geology v 6A, p. 161 - 182.

Sposito, G., 1998, On points of zero charge, Environmental science & technology, 32(19), 2815-2819.

Strömberg, B., Banwart, S., 1999, Weathering kinetics of waste rock from the Aitik copper mine, Sweden: scale dependent rate factors and pH controls in large column experiments: Journal of contaminant hydrology, 39(1), 59-89.

Talavera, O., Ruiz, J., Gehrels, G., Valencia, V., Centeno, E., 2007, Detrital zircon U/Pb geochronology of southern Guerrero and western Mixteca arc successions (southern Mexico): New insights for the tectonic evolution of southwestern North America during the late Mesozoic: Geological Society of America Bulletin, 119, 1052 - 1065.

Talavera - Mendoza, O., Armienta - Hernández, A., García - Abundis, J., Flores - Mundo N., 2006, Geochemistry of leachates from the El Fraile sulfide tailings piles in Taxco, Guerrero, southern México: Environmental Geochemistry and health, 28, 243 - 255.

Talavera - Mendoza, O., Yta, M., Moreno - Tovar, R., Dótor - Almazán, A., Flores - Mundo, N., Duarte, C., 2005, Mineralogy and geochemistry of sulfide-bearing tailings from

silver mines in the Taxco, México area to evaluate their potential environmental impact: *Geofísica Internacional*, 44, 49 - 64.

Talavera, O., Ramirez, J., Guerrero, M., 1995, Petrology and geochemistry of the Teloloapan subterranean: A Lower Cretaceous evolved intra-oceanic island arc: *Geofísica Internacional*, 34, 3 - 22.

Tan, W. F., Lu, S. J., Liu, F., Feng, X. H., He, J. Z., Koopal, L. K. (2008), Determination of the point-of-zero charge of manganese oxides with different methods including an improved salt titration method, *Soil Science*, 173(4), 277-286.

Taylor, J., Pape, S., Murphy, N. 2005, A summary of Passive and Active Treatment Technologies for Acid and Metalliferous Drainage (AMD). Prepared for the Australian Centre for Minerals Extension and Research (ACMER). Fifth Australian workshop on acid drainage. 29-31 August 2005. Fremantle, Western Australia.

Tyrrell, W., Mulligan, D., Sly, L., Clive Bell, L., 1997, Trialing wetlands to treat coal mining wastewaters in a low rainfall, high evaporation environment: *Water, Science and Technology*, 35, (5), 293-299.

Tyrell, J.B., Graham, R.P.D., 1913, Yukonite, a new hydrous arsenate of iron and calcium from Tagish Lake, Yukon Territory, Canada; with a note on the associated symplectite. *Transactions of the Royal Society of Canada* 7, Section 4, 13-18.

Ulrich, M., 1999, Non-metallic carbonous minerals in the passive treatment of mining wastewater in Slovenia: *Chemical Engineering and Processing*, 38, 249 - 258.

United State Environment Protection Agency (USEPA), 1996, Constructed wetlands treatment, *Engineering Bulletin*. EPA/540/S-96/501, 9.

United State Environment Protection Agency (USEPA), 1986, Quality criteria for water: *The gold book*, May, 1987, 477 p.

United State Department Agronomy Forest Service, 1993, Acid mine drainage from mines in the National Forests, A management challenge: Program Aid 1505, 12 p.

United States Environmental Protection Agency (US - EPA), 1995, Method 9045C: Solid and waste pH, *in* SW-846, Test Methods for Evaluating Solid Waste, Physical-Chemical Methods, United States Environmental Protection Agency, Washington, 1 - 5.

Walder, I., Schuster, P., 1998, Acid Rock Drainage. In: SARB Consulting, Inc. Environmental geochemistry of ore deposits and mining activities. Short course Notes, Albuquerque, New Mexico.

Watzlaf, G., 1997b, Passive treatment acid mine drainage in down- flow limestone systems. U.S. Department of Energy Technology Center, Pittsburgh, 233-244.

Watzlaf, R.R., Schroeder, K.T., Kairies, C.L., 2000, Long-term performance of anoxic limestone drains: *Mine Water Environ.* 19, 98–110.

Wentzler, T.H., Aplan, F.F., 1972, Kinetics of limestone dissolution by acid waste waters. In: Rampacek, K. (Ed.), *Environmental Control, Proc.*, 101st AIME Ann. Meeting, pp. 513–524.

Wendling, L., Grant, Coleman, S., Yuan, Z., 2010, Assessment of the ability of low-cost material to remove metals and attenuate acidity in contaminated waters. A report to the water foundation of Western. Australia. National Research FLAGSHIPS, Water for a Healtly Country.

Weerasooriya, R., Aluthpatabendi, D., Tobschall, H. J., 2001, Charge distribution multi-site complexation (CD-MUSIC) modeling of Pb (II) adsorption on gibbsite, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 189(1), 131-144.

Whitmore, A., 2006, The emperors new clothes: Sustainable mining?: *Journal of Cleaner Production*, 14(3), 309-314.

White, A. F., Delany, J. M., Narasimhan, T. N., Smith, A., (1984), Groundwater contamination from an inactive uranium mill tailings pile: 1. Application of a chemical mixing model, *Water Resources Research*, 20(11), 1743-1752.

Xu, Y., Schwartz, F. W., Traina, S. J., 1994, Sorption of  $Zn^{2+}$  and  $Cd^{2+}$  on hydroxyapatite surfaces: *Environmental science and technology*, 28(8), 1472-1480.

Younger, P.L., 1998, Design, construction and initial operation of full-scale compost-based passive systems for treatment of coal mine drainage and spoil leachate in the UK. IMWA Symposium, Johannesburg, 413-424.

Younger, P.L., 1997, The longevity of mine water pollution: a basis for decision-making: *The Science of the Total Environment*, 194/195, 457 - 466.

Yu, J. Y., Heo, B., Choi, I. K., Cho, J. P., Chang, H. W., 1999, Apparent solubilities of schwertmannite and ferrihydrite in natural stream waters polluted by mine drainage: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(19-20), 3407-3416.

Zhao, W., Cui, H., Liu, F., Tan, W., Feng, X. (2009), Relationship between  $Pb^{2+}$  adsorption and average Mn oxidation state in synthetic birnessites, *Clays and Clay Minerals*, 57(5), 513-520.

Ziemkiewicz, P.F., Skousen, J.G., Brant, D.L., Sterner, P.L., Lovett, R.J., 1997, Acid mine drainage treatment with armored limestone in open limestone channels: *Journal Environmental. Quality* 26, 1017–1024.

## 9 ANEXOS

### Anexo 1. Concentración total de EPT en jales simples El Fraile norte y Fraile sur.

Jales simples	As	Ag	Ba	Co	Cr	Cd	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn	pH	CE	POR
	(mg/kg)											(mS/cm)	(mV)	
Fn <sub>1</sub>	2402.4	45.3	416.0	<ld	<ld	<ld	144.2	579.4	<ld	4304.6	1553.1	2.6	3.4	444.0
Fn <sub>2</sub>	2154.9	46.9	350.8	<ld	<ld	<ld	134.3	485.4	<ld	3557.8	1020.2	2.7	2.9	438.0
Fn <sub>3</sub>	1663.7	43.4	424.7	<ld	<ld	<ld	124.7	336.6	<ld	3223.8	908.7	2.9	2.7	434.0
Fn <sub>4</sub>	1939.9	41.7	346.2	<ld	<ld	<ld	115.2	236.8	<ld	3396.0	720.6	3.1	2.5	406.0
Fn <sub>5</sub>	2234.0	55.7	467.7	<ld	<ld	49.7	204.5	2195.5	<ld	4930.1	5558.7	5.5	2.3	290.0
Fn <sub>6</sub>	1304.9	55.4	434.1	<ld	<ld	16.4	141.4	524.4	<ld	5124.8	2063.1	2.7	3.2	422.0
Fn <sub>7</sub>	1865.4	52.3	534.1	<ld	<ld	<ld	126.8	431.7	<ld	4761.9	1136.2	2.8	2.8	438.0
Fn <sub>8</sub>	1862.6	40.6	371.7	<ld	<ld	<ld	99.4	333.4	117.5	3118.3	765.8	2.9	2.6	415.0
Fn <sub>9</sub>	1262.4	49.2	395.9	<ld	<ld	18.5	137.0	1684.3	<ld	3129.9	2337.3	5.5	2.2	296.0
Fn <sub>10</sub>	1713.9	49.2	432.2	<ld	<ld	<ld	97.5	268.1	<ld	3148.3	664.2	2.9	2.6	425.0
Fn <sub>11</sub>	2263.8	49.4	584.1	<ld	<ld	<ld	112.4	268.9	<ld	3686.5	882.6	2.7	2.8	437.0
Fn <sub>12</sub>	1494.4	58.9	449.2	<ld	<ld	<ld	117.5	271.3	133.1	4821.4	825.7	2.8	2.8	444.0
Fn <sub>13</sub>	2154.7	42.6	371.4	<ld	<ld	<ld	113.0	293.3	<ld	3049.3	862.5	3.0	2.5	410.0
Fn <sub>14</sub>	2746.2	70.4	619.3	<ld	<ld	<ld	150.4	562.6	<ld	5247.6	1377.6	5.3	2.2	284.0
Fn <sub>15</sub>	2113.7	52.8	334.4	<ld	<ld	<ld	100.7	279.9	<ld	3350.8	749.6	3.2	2.4	418.0
Fn <sub>16</sub>	2536.5	50.8	477.8	<ld	<ld	<ld	154.5	539.0	<ld	4065.8	1823.7	2.7	3.1	411.0
Fs <sub>1</sub>	2000.2	44.7	513.2	<ld	<ld	<ld	167.3	242.1	<ld	4641.5	680.3	2.8	2.7	434.0
Fs <sub>2</sub>	1813.4	41.1	478.5	<ld	<ld	<ld	199.9	273.2	<ld	4456.2	668.4	3.0	2.5	420.0
Fs <sub>3</sub>	1662.8	51.1	450.8	<ld	<ld	<ld	150.7	167.0	<ld	4521.6	761.0	2.9	2.6	421.0
Fs <sub>4</sub>	1176.1	58.3	524.9	<ld	<ld	<ld	143.7	236.3	<ld	5143.8	473.8	3.5	2.3	374.0
Mínimo	1176.1	40.6	334.4	na	na	16.4	97.5	167.0	117.5	3049.3	473.8	2.6	2.2	284.0
Máximo	2746.2	70.4	619.3	na	na	49.7	204.5	2195.5	133.1	5247.6	5558.7	5.5	3.4	444.0
Mediana	1902.6	49.3	441.6	na	na	18.5	135.6	313.4	125.3	4185.2	872.5	2.9	2.6	420.5
D.E	423.3	7.4	78.4	na	na	18.7	29.7	511.2	11.1	792.9	1125.6	0.9	0.3	51.3
LD (mg/kg)	7.0	10.0	84.0	60.0	150.0	12.0	50.0	70.0	114.0	3.7	50.0	na	na	na

Simbología: <ld: menor al límite de detección, D.E: Desviación estándar, na: no aplica, Fn<sub>1</sub>...: Jales Fraile norte, Fs<sub>1</sub>...: Jales Fraile sur

**Anexo 2. Concentración total de EPT en jales compuestos Fraile norte y Fraile sur.**

Jales compuestos	As	Ag	Ba	Co	Cr	Cd	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn	pH	CE	POR
	(mg/Kg)											(mS/cm)	(mV)	
C <sub>1</sub> (FN <sub>1</sub> -FN <sub>4</sub> )	2079.2	33.4	327.5	< ld	< ld	14.6	130.5	334.7	< ld	3755.4	1106.5	2.7	3.1	410
C <sub>2</sub> (FN <sub>6</sub> -FN <sub>8</sub> )	1719.0	35.5	152.1	< ld	< ld	15.6	114.1	450.1	< ld	4321.7	1305.1	2.6	3.2	374
C <sub>3</sub> (FN <sub>10</sub> -FN <sub>13</sub> )	1916.0	47.3	527.9	< ld	< ld	< ld	120.6	313.9	< ld	3739.5	812.9	2.8	2.9	402
C <sub>4</sub> (FN <sub>15</sub> -FN <sub>16</sub> )	2376.5	35.9	454.2	< ld	< ld	17.8	106.8	401.3	< ld	3783.8	1391.6	2.7	3.1	373
C <sub>5</sub> (FN <sub>5</sub> , FN <sub>9</sub> , FN <sub>14</sub> )	2090.5	51.6	496.4	< ld	< ld	44.8	156.5	1596.3	< ld	4466.6	3112.4	5.9	2.4	257
C <sub>6</sub> (FS <sub>1</sub> -FS <sub>4</sub> )	1654.8	37.6	544.0	< ld	< ld	5.4	155.7	204.3	< ld	4590.7	653.6	2.8	2.8	353
Mínimo	1654.8	33.4	152.1	na	na	5.4	106.8	204.3	na	3739.5	653.6	2.6	2.4	257
Máximo	2376.5	51.6	544	na	na	44.8	156.5	1596.3	na	4590.7	3112.4	5.9	3.2	410
Mediana	1997.6	36.7	475.3	na	na	15.1	125.5	368	na	4052.7	1205.8	2.7	3.0	373.5
D.E	267.2	7.4	151.2	na	na	14.0	21.1	519.3	na	393	886.5	1.3	0.3	55.3
LD (mg/kg)	7.0	10.0	84.0	60.0	150.0	12.0	50.0	70.0	114.0	3.7	50.0	na	na	na
Simbología: M.C: muestra compuesta, <ld: menor al límite de detección, na: no aplica, D.E: desviación estándar,														



**Anexo 3. Constituyentes mayoritarios en jales compuestos El Fraile norte y Fraile sur.**

N <sup>o</sup>	Muestras compuestas	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3t</sub>	MnO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	PXC	Suma
		(%)										
1	C <sub>1</sub> (N <sub>1</sub> -N <sub>4</sub> )	49.32	0.15	1.82	16.08	0.03	7.84	0.14	1.25	0.04	13.53	90.21
2	C <sub>2</sub> (N <sub>6</sub> -N <sub>8</sub> )	57.76	0.16	2.15	13.38	0.04	6.12	0.15	1.25	0.04	11.81	92.84
3	C <sub>3</sub> (N <sub>10</sub> -N <sub>13</sub> )	57.14	0.17	2.11	13.55	0.02	5.96	0.25	1.32	0.06	11.43	92.02
4	C <sub>4</sub> (N <sub>15</sub> -N <sub>16</sub> )	52.11	0.14	2.16	15.60	0.06	7.29	0.23	1.00	0.12	12.70	91.41
5	C <sub>5</sub> (N <sub>5</sub> , N <sub>9</sub> , N <sub>14</sub> )	52.21	0.15	2.18	16.64	0.18	7.24	0.22	1.12	0.04	11.56	91.54
6	C <sub>6</sub> (S <sub>1</sub> -S <sub>4</sub> )	58.14	0.16	2.32	13.33	0.02	6.00	0.10	1.59	0.04	11.81	93.50
7	MCN <sub>1</sub>	43.11	0.12	2.22	16.10	0.02	10.68	1.29	1.52	0.03	9.82	84.91
	Mínimo	43.11	0.12	1.82	13.33	0.02	5.96	0.10	1.00	0.03	9.82	na
	Máximo	58.14	0.17	2.32	16.64	0.18	10.68	1.29	1.59	0.12	13.53	na
	Mediana	54.67	0.15	2.15	14.57	0.04	6.68	0.19	1.25	0.04	11.81	na
	D. E	3.70	0.01	0.16	1.51	0.06	0.81	0.06	0.20	0.03	1.15	na
Simbología: D.E: Desviación estándar, na: no aplica												

**Anexo 4. Fases minerales en jales simples y compuestos El Fraile norte.**

<b>Muestras simples</b>	<b>Fases identificadas</b>	<b>Fichas PDF</b>	<b>Observaciones</b>
Fn <sub>5</sub>	cuarzo, yeso, jarosita potásica, feldespatos potásicos tipo sanidina, trazas de feldespatos, filosilicatos	[22-0827] [46-1045] [33-0311] [19-1227] [18-1202]	crystalinidad intermedia - alta. No se puede confirmar la presencia de beudantita por la coincidencia de sus picos con la jarosita
Fn <sub>11</sub>	cuarzo, yeso, jarosita potásica, feldespatos potásicos tipo plagioclasa, hematita, filosilicatos	[22-0827] [46-1045] [33-0311] [19-1227] [18-1202] [33-664]	crystalinidad intermedia - alta. No se puede confirmar la presencia de beudantita por la coincidencia de sus picos con la jarosita
<b>Muestras compuestas</b>			
C <sub>2</sub>	cuarzo, yeso, jarosita, filosilicatos, hematita, feldespatos potásicos	[22-0827] [46-1045] [33-0311] [19-1227] [18-1202] [33-664]	crystalinidad intermedia - alta. No se puede confirmar la presencia de beudantita por la coincidencia de sus picos con la jarosita
C <sub>5</sub>	cuarzo, yeso, jarosita, filosilicatos, hematita, feldespatos potásicos	[22-0827] [46-1045] [33-0311] [19-1227] [18-1202] [33-664]	crystalinidad intermedia - alta. No se puede confirmar la presencia de beudantita por la coincidencia de sus picos con la jarosita

**Anexo 5. Concentración disuelta de metaloides y metales en lixiviados sintéticos generados con diferentes tiempos de agitación.**

LS	As	Ag	Ba	Co	Cr	Ni	Pb	Al	Cd	Cu	Fe	Mn	Si	Zn	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	BI	pH	CE	POR
	(mg/L)																				(%)		(mS/cm)	(mV)
L <sub>1</sub> (1)	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	8.8	0.3	0.5	7.7	6.8	nr	27.5	<ld	<ld	579.3	4.5	1876.0	<ld	-5.3	2.8	2.9	430.5
L <sub>1</sub> (8)	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	10.6	0.3	0.5	9.4	7.8	4.2	13.3	1.0	<ld	502.6	3.7	1831.0	<ld	-4.3	2.8	2.7	536.7
L <sub>2</sub> (1)	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	11.3	0.4	0.6	16.1	8.1	nr	39.2	<ld	<ld	507.0	4.4	1931.0	<ld	2.4	2.5	2.9	425.0
L <sub>2</sub> (8)	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	15.4	0.5	0.8	42.0	12.7	7.8	62.3	6.0	5.0	559.5	8.2	1404.9	<ld	2.3	2.7	2.9	537.5
L <sub>3</sub> (1)	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	7.8	0.2	0.3	4.3	4.4	nr	16.4	<ld	<ld	604.1	2.2	1765.0	<ld	-4.0	3.0	2.7	429.0
L <sub>3</sub> (8)	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	6.7	0.2	0.4	4.4	4.6	4.8	18.5	18.5	7.3	566.5	7.2	1628.0	<ld	-3.9	3.0	2.4	516.5
L <sub>4</sub> (1)	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	13.4	0.6	0.9	13.3	13.2	nr	53.0	<ld	<ld	603.1	8.3	1661.0	<ld	-10.3	2.8	2.8	414.5
L <sub>4</sub> (8)	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	13.4	0.4	0.7	15.7	12.0	4.8	22.6	9.2	2.7	549.6	11.6	1885.7	<ld	-10.2	2.8	2.7	522.5
L <sub>5</sub> (1)	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	7.6	nr	15.5	<ld	<ld	612.7	3.0	1661.0	50.0	-3.4	6.1	2.3	290.0
L <sub>5</sub> (8)	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	1.7	15.0	<ld	13.9	4.0	609.8	8.5	1595.6	54.0	-3.4	7.4	2.0	395.0
L <sub>6</sub> (1)	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	4.3	0.1	0.4	3.4	2.2	nr	9.5	<ld	<ld	574.5	9.4	1781.0	<ld	11.5	3.1	2.6	412.3
L <sub>6</sub> (8)	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	5.5	0.1	0.4	2.3	2.0	6.6	9.3	2.8	2.3	558.3	3.4	1572.8	<ld	-5.3	3.0	2.2	501.1
Mínimo	na	na	na	na	na	na	na	4.3	0.1	0.3	2.3	1.7	4.2	9.3	1.0	2.3	502.6	2.2	1404.9	50.0	-10.3	2.5	2.0	290.0
Máximo	na	na	na	na	na	na	na	15.4	0.6	0.9	42.0	13.2	15.0	62.3	18.5	7.3	612.7	11.6	1931.0	54.0	11.5	7.4	2.9	537.5
Mediana	na	na	na	na	na	na	na	9.7	0.3	0.5	8.5	7.2	5.7	18.5	7.6	4.0	570.5	5.9	1713.0	52.0	-3.9	2.9	2.7	429.8
D.E	na	na	na	na	na	na	na	3.7	0.2	0.2	11.8	4.1	4.1	17.9	6.7	2.0	36.9	3.0	155.5	2.8	5.9	1.5	0.3	74.0
LD (mg/L)	0.55	0.21	0.38	0.11	0.11	0.13	0.13	0.25	0.11	0.11	0.14	0.11	3.00	0.12	0.40	0.30	0.40	0.20	0.14	0.10	na	na	na	na
Simbología: LS: lixiviado sintético, <ld: menor al límite de detección, na: no aplica, D.E: desviación estándar, BI: balance iónico, (1): 18 Hrs, (8): 192 Hrs																								

**Anexo 6. Concentración total de EPT en jales simples y compuestos colectados en la parte baja, media y alta del talud.**

N <sup>o</sup>	Jales simples	As	Ag	Ba	Co	Cr	Cd	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn	pH	CE
		(mg/Kg)												(mS/cm)
1.0	Pa <sub>1</sub>	2008.1	45.4	991.1	<ld	<ld	<ld	108.5	256.4	<ld	5724.7	798.5	2.9	0.4
2.0	Pa <sub>2</sub>	1926.1	22.4	410.7	<ld	<ld	<ld	62.7	294.3	<ld	2063.2	409.8	2.9	0.9
3.0	Pa <sub>3</sub>	1623.7	28.4	517.9	<ld	<ld	<ld	87.8	241.3	<ld	3234.9	304.2	2.5	0.7
4.0	Pm <sub>4</sub>	3412.1	27.8	527.3	<ld	<ld	<ld	89.7	243.6	124.7	3084.9	449.0	2.2	0.9
5.0	Pm <sub>5</sub>	1724.1	34.7	516.0	<ld	<ld	<ld	68.7	213.5	<ld	3724.3	589.9	2.3	0.8
6.0	Pb <sub>6</sub>	1877.2	40.1	869.0	<ld	<ld	<ld	92.6	294.2	<ld	5386.2	724.8	2.5	0.6
Mínimo		1623.7	22.4	410.7	na	na	na	62.7	213.5	124.7	2063.2	304.2	2.2	0.4
Máximo		3412.1	45.4	991.1	na	na	na	108.5	294.3	124.7	5724.7	798.5	2.9	0.9
Mediana		1901.7	31.6	522.6	na	na	na	88.7	250.0	na	3479.6	519.4	2.5	0.7
D.E		660.0	8.6	232.9	na	na	na	16.7	32.0	na	1417.3	191.9	0.3	0.2
MCN <sub>1</sub> (N <sup>o</sup> :3-4-5-6)		2198.6	32.0	622.9	<ld	<ld	<ld	98.0	235.2	99.0	3987.1	524.1	2.5	na
LD (mg/kg)		7.0	10.0	84.0	60.0	150.0	12.0	50.0	70.0	114.0	3.7	50.0	na	na
Simbología: LD: límite de detección, <ld: menor al límite de detección, na: no aplica, D.E: desviación estándar														

**Anexo 7. Distribución de los valores de pH en lixiviados sintéticos con diferentes relaciones y tiempo de agitación.**

Código	Relación	pH	pH	pH
		24 hrs	48 hrs	72 hrs
<b>Muestras alteradas</b>				
<b>L<sub>2</sub></b>	<b>1:20</b>	3.14	2.8	2.76
<b>L<sub>2</sub></b>	<b>1:10</b>	2.99	2.59	2.54
<b>L<sub>2</sub></b>	<b>1:3</b>	2.67	2.33	2.28
<b>Lpm<sub>4</sub></b>	<b>1:20</b>	3.14	2.82	2.8
<b>Lpm<sub>4</sub></b>	<b>1:10</b>	2.94	2.62	2.58
<b>Lpm<sub>4</sub></b>	<b>1:3</b>	2.55	2.31	2.28
<b>Mínimo</b>		2.55	2.31	2.28
<b>Máximo</b>		3.14	2.82	2.8
<b>Promedio</b>		2.91	2.58	2.54
<b>Muestras ligeramente alteradas</b>				
<b>Ln<sub>5</sub></b>	<b>1:20</b>	4.54	5.61	6.19
<b>Ln<sub>5</sub></b>	<b>1:10</b>	4.67	5.94	6.36
<b>Ln<sub>5</sub></b>	<b>1:3</b>	4.62	6.02	6.56
<b>Mínimo</b>		4.54	5.61	6.19
<b>Máximo</b>		4.67	6.02	6.56
<b>Promedio</b>		4.61	5.86	6.37

**Anexo 8. Geodisponibilidad de EPT en lixiviados sintéticos, preparados apartir de NOM-141.**

Muestras	As		Ba		Cd		Cu		Fe		Mn		Pb		Zn	
	Total	Soluble	Total	Soluble	Total	Soluble	Total	Soluble	Total	Soluble	Total	Soluble	Total	Soluble	Total	Soluble
	(mg/kg)	(%)	(mg/kg)	(%)	(mg/kg)	(%)	(mg/kg)	(%)	(mg/kg)	(%)	(mg/kg)	(%)	(mg/kg)	(%)	(mg/kg)	(%)
<b>C<sub>1</sub></b>	2079.2	nd	327.5	nd	14.6	42.1	130.5	7.4	12.5	0.12	334.7	40.5	3755.4	nd	1106.5	49.7
<b>C<sub>2</sub></b>	1719.0	nd	152.1	nd	15.6	53.3	114.1	9.8	10.1	0.32	450.1	35.9	4321.7	nd	1305.1	60.0
<b>C<sub>3</sub></b>	1916.0	nd	527.9	nd	8.8	39.5	120.6	4.8	10.0	0.09	313.9	28.2	3739.5	nd	812.9	40.4
<b>C<sub>4</sub></b>	2376.5	nd	454.2	nd	17.8	66.2	106.8	16.6	11.9	0.22	401.3	65.5	3783.8	nd	1391.6	76.2
<b>C<sub>5</sub></b>	2090.5	nd	496.4	nd	44.8	4.2	156.5	nd	12.7	0.00	1596.3	9.5	4466.6	nd	3112.4	9.9
<b>C<sub>6</sub></b>	1654.8	nd	544.0	nd	5.4	42.6	155.7	4.7	9.6	0.07	204.3	21.5	4590.7	nd	653.6	29.2
Mínimo	1654.77	na	152.10	na	5.40	4.15	106.84	4.72	9.61	0.00	204.29	9.46	3739.50	na	653.55	9.93
Máximo	2376.53	na	544.01	na	44.80	66.18	156.46	16.57	12.69	0.32	1596.34	65.53	4590.66	na	3112.38	76.19
Mediana	1997.60	na	475.29	na	15.10	42.32	125.54	7.37	10.99	0.10	368.03	32.07	4052.71	na	1205.78	45.03
D.E	267.19	na	151.19	na	13.99	20.73	21.13	4.90	1.39	0.12	519.33	19.14	393.04	na	886.49	23.31
Simbología: nd: no detectado, na: no aplica, D:E: desviación estándar																

**Anexo 9. Índices de saturación calculados con base al pH y concentración disueltas de metaloides y metales en lixiviados naturales.**

Fase mineral	N <sub>1</sub>	N <sub>2</sub>	S <sub>1</sub>	S <sub>0</sub>
	pH: 2.0	pH: 2.6	pH: 2.4	pH: 2.5
Bauxita (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (s))	-15.88	-13.06	-13.09	-12.38
Basaluminita (Al <sub>4</sub> (OH) <sub>10</sub> SO <sub>4</sub> (s))	-20.96	-16.75	-16.37	nr
Mansfieldita (AlAsO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O(s))	-8.88	-7.67	-7.4	-15.12
Jurbanita (AlOHSO <sub>4</sub> (s))	-0.68	-0.71	-0.29	-0.11
Anhidrita (CaSO <sub>4</sub> )	-0.03	-0.2	-0.07	-0.18
Boehmite (AlO(OH))	-6.69	-5.28	-5.29	-4.94
Brochantita (Cu <sub>4</sub> (SO <sub>4</sub> )(OH) <sub>6</sub> )	-21.47	-19.79	-19.49	-19.24
Brucita (Mg(OH) <sub>2</sub> )	-15.75	-14.63	-15.04	-14.33
Ca <sub>3</sub> (AsO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O(s)	-30	-26.59	-26.95	nr
Cd(OH) <sub>2</sub> (s)	-14.37	-13.61	-13.73	-13.59
CdSO <sub>4</sub> (s)	-6.35	-7.03	-6.72	-6.75
Chalcantita (CuSO <sub>4</sub> ·5(H <sub>2</sub> O))	-3.27	-3.93	-3.53	-3.6
Escorodita (FeAsO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O(s))	-4.49	-3.15	-3.3	nr
Ferrihidrita (Fe <sup>3+</sup> <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·0.5(H <sub>2</sub> O))	-1.32	0.22	-0.22	nr
Gibbsite (Al(OH) <sub>3</sub> )	-5.85	-4.44	-4.46	-4.1
Goetita (Fe <sup>3+</sup> O(OH))	1.39	2.93	2.49	nr
Goslarita (ZnSO <sub>4</sub> ·7(H <sub>2</sub> O))	-2.22	nr	-2.65	0.07
Yeso (CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O)	0.22	0.06	0.18	0.1
Hematita (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	5.17	8.26	7.39	nr
Jarosita (H-Fe <sup>3+</sup> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>6</sub> )	-0.58	1.18	0.73	nr
Lepidocrocita (FeO(OH))	0.51	2.05	1.61	nr
Maghemita (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	-2.63	0.45	-0.42	nr
Mn <sub>3</sub> (AsO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·8H <sub>2</sub> O(s)	-20.96	-19.14	-19.24	nr
MnSO <sub>4</sub> (s)	-7.22	-7.92	-7.71	-7.66
ZnSO <sub>4</sub> ·1H <sub>2</sub> O(s)	-3.59	nr	-4.03	nr
Melanterita (Fe <sup>++</sup> SO <sub>4</sub> ·7(H <sub>2</sub> O))	nr	nr	nr	-2.38
Alunita (KAl <sub>3</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>6</sub> )	nr	nr	-2.55	-1.67
Epsomita (MgSO <sub>4</sub> ·7(H <sub>2</sub> O))	-2.32	-2.63	-2.62	-2.09

**Anexo 10. Análisis semicuantitativo generado con MEB-EDS en jales compuestos C<sub>2</sub>.**

Jales	Código	O	Mg	Al	Si	K	S	Ca	Fe	Zn	Cu	As	Pb
		Peso elemental (%)											
C <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> -01	47.91	0.00	0.53	1.45	0.65	8.53	0.00	32.19	0.00	0.79	0.65	7.30
	C <sub>2</sub> -02	25.28	0.00	0.38	1.33	0.39	5.36	0.00	65.32	0.00	0.68	1.27	0.00
	C <sub>2</sub> -03	28.22	0.00	0.41	1.34	0.52	7.26	0.00	60.09	0.00	0.80	1.35	0.00
	C <sub>2</sub> -04	26.06	0.00	0.40	1.66	0.58	6.59	0.00	63.30	0.00	0.43	0.98	0.00
	C <sub>2</sub> -05	22.57	0.00	0.33	1.31	0.29	7.05	0.00	67.28	0.00	0.48	0.69	0.00
	C <sub>2</sub> -06	52.81	0.00	0.29	0.94	0.38	9.55	0.59	34.80	0.00	0.65	0.00	0.00
	C <sub>2</sub> -07	47.40	0.00	0.69	3.39	0.65	6.61	0.43	21.14	0.00	0.00	0.00	0.00
	C <sub>2</sub> -08	54.50	0.22	0.72	3.38	0.74	10.77	0.43	28.54	0.00	0.71	0.00	0.00
	C <sub>2</sub> -09	48.31	0.25	0.95	14.51	0.83	7.52	0.86	26.76	0.00	0.00	0.00	0.00
	C <sub>2</sub> -10	53.53	0.28	0.98	11.20	0.87	7.21	0.67	25.27	0.00	0.00	0.00	0.00
	C <sub>2</sub> -11	58.83	0.00	0.68	2.14	0.61	12.02	6.67	18.57	0.00	0.00	0.48	0.00
	C <sub>2</sub> -12	56.98	0.00	0.60	2.14	0.51	14.51	12.26	13.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	C <sub>2</sub> -13	51.47	0.00	0.51	3.28	0.80	10.76	3.36	29.82	0.00	0.00	0.00	0.00
	C <sub>2</sub> -14	55.41	0.00	1.13	5.04	1.01	9.91	1.53	25.42	0.00	0.00	0.54	0.00
	C <sub>2</sub> -15	52.83	0.00	4.97	9.88	2.27	8.16	1.27	20.63	0.00	0.00	0.00	0.00
	C <sub>2</sub> -16	57.20	0.00	1.31	8.67	0.83	8.71	0.71	22.57	0.00	0.00	0.00	0.00
	C <sub>2</sub> -17	70.04	0.00	0.71	23.25	0.25	2.09	0.33	3.34	0.00	0.00	0.00	0.00
	C <sub>2</sub> -18	54.66	0.00	1.15	11.22	0.75	6.84	0.82	23.91	0.00	0.00	0.66	0.00
	C <sub>2</sub> -19	50.23	0.00	1.05	25.40	0.68	6.33	1.43	14.87	0.00	0.00	0.00	0.00
	C <sub>2</sub> -20	32.73	0.00	0.40	1.83	0.55	9.86	1.13	10.96	0.00	0.00	0.00	42.55
	C <sub>2</sub> -21	43.56	0.00	0.78	3.41	0.85	9.61	1.86	25.63	0.00	0.00	0.00	14.32
	C <sub>2</sub> -22	45.04	0.00	0.85	8.05	1.29	12.50	2.81	29.47	0.00	0.00	0.00	0.00



**Anexo 11. Análisis semicuantitativo generado con MEB-EDS en jales simples Fn<sub>5</sub>.**

<b>Jales</b>	<b>Código</b>	<b>O</b>	<b>Mg</b>	<b>Al</b>	<b>Si</b>	<b>K</b>	<b>S</b>	<b>Ca</b>	<b>Fe</b>	<b>Zn</b>	<b>Cu</b>	<b>As</b>	<b>Pb</b>	<b>Mn</b>
Fn <sub>5</sub>	N <sub>5</sub> -01	34.55	0.00	0.87	2.90	0.57	8.07	1.09	11.33	0.00	0.00	0.67	37.40	2.55
	N <sub>5</sub> -02	24.20	0.00	1.01	4.60	0.84	4.72	1.58	36.26	3.05	0.00	0.77	6.74	16.23
	N <sub>5</sub> -03	38.61	0.00	2.02	6.85	0.87	5.91	0.89	22.04	2.37	0.00	1.85	12.71	5.89
	N <sub>5</sub> -04	25.78	0.00	1.16	5.17	0.87	5.50	1.46	37.77	3.30	1.63	0.66	10.38	10.31
	N <sub>5</sub> -05	32.22	0.00	1.09	5.14	0.94	5.12	1.83	36.94	2.67	1.73	0.69	3.61	8.02
	N <sub>5</sub> -06	30.19	0.00	0.93	5.01	0.84	5.49	2.42	38.48	2.62	1.14	0.76	2.16	9.98
	N <sub>5</sub> -07	30.93	0.00	1.19	5.69	0.71	5.76	2.45	39.44	2.85	1.42	0.00	1.12	8.43
	N <sub>5</sub> -08	31.24	0.00	0.87	5.02	0.90	5.83	1.93	52.02	0.00	0.00	0.00	0.00	2.19
	N <sub>5</sub> -09	36.03	0.00	0.77	3.76	0.65	7.28	1.62	15.82	1.87	0.00	0.39	27.76	4.06
	N <sub>5</sub> -10	38.45	0.00	1.09	3.66	0.52	5.86	1.73	21.60	4.46	0.00	0.65	13.33	8.65
	N <sub>5</sub> -11	46.90	0.00	1.28	17.81	0.85	6.68	1.58	23.03	1.86	0.00	0.00	0.00	0.00
	N <sub>5</sub> -12	48.55	0.00	0.91	3.96	0.68	6.48	1.40	23.28	2.54	0.00	0.00	12.20	0.00

Anexo 12. Eficiencia de rocas y terreros (%) sobre el control de EPT.

Tratamiento	pH	CE	Iones mayoritarios						Elementos potencialmente tóxicos								
			Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	As	Al	Cd	Cu	Fe <sub>tot</sub>	Fe <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Si	Zn
		(μS/cm)															
<b>N<sub>1</sub></b>	<b>2.0</b>	<b>9200</b>	8.5	<ld	<b>497</b>	<b>219</b>	<ld	<b>12249</b>	<b>0.7</b>	<b>446</b>	<b>12.3</b>	<b>23.7</b>	<b>1505</b>	<ld	<b>1505</b>	<b>50.2</b>	<b>1263</b>
Trat. 1 (L)	6.1	56.5	96.5	-234	15.1	-5.0	-17.4	73.0	100	100	28.5	100	100	100	100	100	92.2
Trat. 2 (T)	6.1	54.3	88.2	-293	15.3	-32.0	-54.8	66.5	100	100	30.9	100	100	100	100	100	93.5
Trat. 3 (C)	6.4	58.7	89.4	-5.0	3.4	-13.2	-39.7	79.9	100	100	53.7	100	100	100	100	100	52.5
<b>N<sub>2</sub></b>	<b>2.6</b>	<b>3900</b>	<ld	<ld	<b>395</b>	<b>130</b>	<ld	<b>3509</b>	<b>0.9</b>	<b>86</b>	<b>2.8</b>	<b>6.1</b>	<b>459</b>	<ld	<b>459</b>	<b>20.4</b>	<b>335</b>
Trat. 1 (L)	6.8	25.6	-1.1	-4.3	-32.4	9.2	-30.1	48.0	100	100	100	100	100	100	100	100	54.9
Trat. 2 (T)	6.4	28.2	-1.2	-7.1	-63.5	-4.6	-57.1	39.5	100	100	100	100	100	100	100	100	71.0
Trat. 3 (C)	7	30.8	-13.6	-10.1	-57.7	15.4	-77	42.9	100	100	100	100	100	100	100	100	84.5
<b>S<sub>1</sub></b>	<b>2.4</b>	<b>5500</b>	3	<b>110.1</b>	<b>510</b>	<b>129</b>	<ld	<b>6388</b>	<b>1.3</b>	<b>363</b>	<b>5.6</b>	<b>14.9</b>	<b>717</b>	<b>20.3</b>	<b>696</b>	<b>53.3</b>	<b>504</b>
Trat. 1 (L)	6.3	49.1	-50	98.37	1.0	-4.7	-62.1	66.6	100	100	100	100	100	100	100	100	52.8
Trat. 2 (T)	6.4	47.3	-73.3	12.72	2.0	-8.9	-16.4	65.8	100	100	100	100	100	100	100	100	42.9
Trat. 3 (C)	6.6	47.3	-76.7	13.9	3.1	5.4	-94.4	61.4	100	100	100	100	100	100	100	100	52.8
Trat. : Tratamiento, L: lutita, T: terrero La Concha, C: caliza, los valores en negativos, significan que no retienen al contrario liberan																	

Anexo 13.Eficiencia de rocas y terreros (mg/L) en la remoción de EPT.

Tratamiento	pH	CE	Iones mayoritarios						Elementos potencialmente tóxicos								
			Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	As	Al	Cd	Cu	Fe <sub>tot</sub>	Fe <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Si	Zn
		(μS/cm)	(mg/l)														
<b>N<sub>1</sub></b>	<b>2.0</b>	<b>9200</b>	8.5	<ld	<b>497</b>	<b>219</b>	<ld	<b>12249</b>	<b>0.7</b>	<b>446</b>	<b>12.3</b>	<b>23.7</b>	<b>1505</b>	<LD	<b>1505</b>	<b>50.2</b>	<b>1263</b>
Trat. 1 (L)	6.1	4000	0.3	234	422	230	17.4	3305	<ld	<ld	8.8	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	98
Trat. 2 (T)	6.1	4200	1	293	421	289	54.8	4109	<ld	<ld	8.5	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	82
Trat. 3 (C)	6.4	3800	0.9	5	480	248	39.7	2463	<ld	<ld	5.7	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	600
<b>N<sub>2</sub></b>	<b>2.6</b>	<b>3900</b>	<ld	<ld	<b>395</b>	<b>130</b>	<ld	<b>3509</b>	<b>0.9</b>	<b>86</b>	<b>2.8</b>	<b>6.1</b>	<b>459</b>	<LD	<b>459</b>	<b>20.4</b>	<b>335</b>
Trat. 1 (L)	6.8	2900	1.1	4.3	523	118	30.1	1824	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	151
Trat. 2 (T)	6.4	2800	1.2	7.1	646	136	57.1	2122	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	97
Trat. 3 (C)	7	2700	13.6	10.1	623	110	77	2003	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	52
<b>S<sub>1</sub></b>	<b>2.4</b>	<b>5500</b>	3.0	<b>110</b>	<b>510</b>	<b>129</b>	<ld	<b>6388</b>	<b>1.3</b>	<b>363</b>	<b>5.6</b>	<b>14.9</b>	<b>717</b>	<b>20.3</b>	<b>696</b>	<b>53.3</b>	<b>504</b>
Trat. 1 (L)	6.3	2800	4.5	1.8	505	135	62.1	2131	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	238
Trat. 2 (T)	6.4	2900	5.2	96.1	500	147	16.4	2187	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	288
Trat. 3 (C)	6.6	2900	5.3	94.8	494	139	94.4	2463	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	238

Trat. : Tratamiento, L: lutita, T: terrero La Concha, C: caliza, <ld: menor al límite de detección

**Anexo 14. Distribución de valores de pH, CE y POR en lixiviados tratados con rocas y terreros (1:20, agitación 24 horas).**

Lixiviado	N <sub>1</sub>	N <sub>2</sub>	S <sub>1</sub>	N <sub>1</sub>	N <sub>2</sub>	S <sub>1</sub>	N <sub>1</sub>	N <sub>2</sub>	S <sub>1</sub>	N <sub>1</sub>	N <sub>2</sub>	S <sub>1</sub>	N <sub>1</sub>	N <sub>2</sub>	S <sub>1</sub>	N <sub>1</sub>	N <sub>2</sub>	S <sub>1</sub>	N <sub>1</sub>	N <sub>2</sub>	S <sub>1</sub>	N <sub>1</sub>	N <sub>2</sub>	S <sub>1</sub>	N <sub>1</sub>	N <sub>2</sub>	S <sub>1</sub>
Sustrato	Lutita			Terrero			Caliza			Lutita			Terrero			Caliza			Lutita			Terrero			Caliza		
Hrs	pH (unidad)									CE (mS/cm)									POR (mV)								
LN	2.3	2.7	2.6	2.3	2.7	2.6	2.3	2.7	2.6	8.5	3.5	4.0	8.5	3.5	4.0	8.5	3.5	4.0	594.0	587.1	487.4	594.0	587.1	487.4	594.0	587.1	487.4
1	2.7	3.8	3.1	2.8	4.4	3.9	3.0	4.7	4.2	7.2	5.7	5.2	7.3	3.1	4.3	7.4	3.2	4.5	545.2	452.4	440.6	569.5	447.8	362.4	545.1	358.1	330.4
2	4.2	5.7	5.2	4.3	5.8	5.2	5.0	6.0	5.5	4.2	3.2	3.0	4.2	3.2	4.6	4.3	3.3	4.4	292.8	295.5	241.4	371.1	358.3	237.3	373.6	298.5	239.5
3	4.4	6.2	5.5	4.6	6.0	5.5	5.6	6.0	5.8	3.6	3.1	3.4	4.0	3.2	3.6	3.9	3.3	3.3	261.1	242.0	219.7	262.7	234.7	232.6	252.3	239.0	226.7
4	4.5	6.0	5.7	4.9	6.3	5.5	5.8	6.1	5.8	3.8	3.0	1.6	3.9	3.2	3.1	3.7	3.2	3.7	252.7	215.6	239.0	269.8	244.6	226.9	222.2	212.9	232.7
5	4.7	6.3	5.8	5.1	6.2	5.8	5.7	6.2	6.0	3.8	2.8	2.9	3.9	3.2	2.9	3.6	2.6	2.8	243.1	217.0	229.1	242.4	219.3	230.8	224.6	219.8	223.0
6	4.9	6.3	6.0	5.3	6.4	6.0	6.1	6.4	6.2	3.7	2.8	2.7	2.6	3.2	2.7	3.6	3.0	2.6	232.5	219.8	209.8	215.5	209.1	210.1	203.1	196.6	218.4
16	5.7	6.7	6.5	5.9	6.6	6.5	6.2	6.5	6.4	3.6	2.1	2.4	3.7	2.4	2.5	3.4	2.5	2.5	234.8	212.3	208.9	316.0	220.5	217.7	277.9	242.5	266.0
18	5.7	6.6	6.5	6.0	6.7	6.5	6.2	6.6	6.4	2.1	2.2	2.4	3.7	2.4	2.4	3.2	2.4	2.5	260.0	241.0	233.4	245.9	235.5	238.9	251.9	246.7	234.0
20	5.9	6.6	6.4	6.1	6.7	6.5	6.4	6.6	6.5	3.5	2.2	2.3	3.7	2.3	2.5	3.3	2.4	2.4	249.6	245.6	251.5	255.8	240.8	247.2	255.3	250.1	248.7
24	6.1	6.6	6.4	6.2	6.5	6.0	6.1	6.4	6.3	nr	nr	nr	nr	nr	nr	nr	nr	nr	nr	nr	nr	nr	nr	nr	nr	nr	nr
Mínimo	2.7	3.8	3.1	2.8	4.4	3.9	3.0	4.7	4.2	2.1	2.1	1.6	2.6	2.3	2.4	3.2	2.4	2.4	232.5	212.3	208.9	215.5	209.1	210.1	203.1	196.6	218.4
Máximo	6.1	6.7	6.5	6.2	6.7	6.5	6.4	6.6	6.5	7.2	5.7	5.2	7.3	3.2	4.6	7.4	3.3	4.5	545.2	452.4	440.6	569.5	447.8	362.4	545.1	358.1	330.4

Simbología: LN: lixiviado natural, L: lutita, T: terrero, C: caliza, N<sub>1</sub>: lixiviado Fraile norte 1, N<sub>2</sub>: lixiviado Fraile norte 2, S<sub>1</sub>: lixiviado Fraile sur 1, nr: no reportado

**Anexo 15. Distribución de valores de pH, CE y POR en lixiviados tratados con rocas y terreros (1:20, agitación 120 horas).**

Lixiviado	N <sub>1</sub>	N <sub>2</sub>	S <sub>1</sub>	N <sub>1</sub>	N <sub>2</sub>	S <sub>1</sub>	N <sub>1</sub>	N <sub>2</sub>	S <sub>1</sub>	N <sub>1</sub>	N <sub>2</sub>	S <sub>1</sub>	N <sub>1</sub>	N <sub>2</sub>	S <sub>1</sub>	N <sub>1</sub>	N <sub>2</sub>	S <sub>1</sub>	N <sub>1</sub>	N <sub>2</sub>	S <sub>1</sub>	N <sub>1</sub>	N <sub>2</sub>	S <sub>1</sub>	N <sub>1</sub>	N <sub>2</sub>	S <sub>1</sub>			
Sustrato	Lutita			Terrero			Caliza			Lutita			Terrero			Caliza			Lutita			Terrero			Caliza					
Días	pH (unidad)									CE (mS/cm)									POR (mV)											
LN	2.1	2.5	2.6	2.1	2.5	2.6	2.1	2.5	2.6	2.1	2.5	2.6	8.2	3.7	4.0	8.2	3.7	4.0	8.2	3.7	4.0	546.2	498.1	436.5	560.8	515.0	393.9	521.0	370.9	372.7
1	5.7	6.3	6.1	5.3	6.0	6.0	6.6	6.9	6.4	3.5	2.2	2.3	3.7	2.3	2.5	3.3	2.4	2.4	314.9	306.2	385.2	311.5	379.2	271.0	311.7	307.2	398.9			
2	5.4	6.0	6.0	5.4	6.0	5.7	5.9	6.1	5.9	3.1	2.6	2.0	4.0	2.1	2.8	3.6	2.7	0.7	282.6	263.9	242.8	282.7	242.7	238.1	249.2	291.3	239.8			
3	4.1	5.9	5.6	4.8	6.0	5.6	5.6	6.1	5.8	4.3	2.6	2.7	4.2	2.5	2.4	3.2	1.5	2.7	539.2	456.7	393.7	435.8	430.0	450.7	390.0	383.0	414.0			
4	2.5	4.1	4.2	4.1	5.3	4.1	4.4	5.5	4.3	6.3	2.8	2.6	4.2	2.5	3.5	3.2	2.3	2.7	526.3	433.0	447.9	524.3	471.6	506.4	445.4	460.4	480.2			
5	2.6	4.2	3.9	2.6	5.2	4.1	4.0	5.7	4.3	7.1	3.2	3.9	7.0	3.0	3.6	5.3	2.9	3.4	nr	nr	nr	nr	nr	nr	nr	nr	nr			
Mínimo	2.1	2.5	2.6	2.1	2.5	2.6	2.1	2.5	2.6	3.1	2.2	2.0	3.7	2.1	2.4	3.2	1.5	0.7	282.6	263.9	242.8	282.7	242.7	238.1	249.2	291.3	239.8			
Máximo	5.7	6.3	6.1	5.4	6.0	6.0	6.6	6.9	6.4	8.2	3.7	4.0	8.2	3.7	4.0	8.2	3.7	4.0	546.2	498.1	447.9	560.8	515.0	506.4	521.0	460.4	480.2			

Simbología: LN: lixiviado natural, L: lutita, T: terrero, C: caliza, N<sub>1</sub>: lixiviado Fraile norte 1, N<sub>2</sub>: lixiviado Fraile norte 2, S<sub>1</sub>: lixiviado Fraile sur 1, nr: no reportado

**Anexo 16. Distribución de valores de pH en lixiviado N<sub>2</sub> tratado con rocas y terreros.**

<b>Lixiviado</b>	<b>N<sub>2</sub></b>	<b>N<sub>2</sub></b>	<b>N<sub>2</sub></b>	<b>N<sub>2</sub></b>	<b>N<sub>2</sub></b>	<b>N<sub>2</sub></b>	<b>N<sub>2</sub></b>	<b>N<sub>2</sub></b>	<b>N<sub>2</sub></b>	<b>N<sub>2</sub></b>	<b>N<sub>2</sub></b>	<b>N<sub>2</sub></b>
<b>Sustrato</b>	<b>Lutita</b>				<b>Terrero</b>				<b>Caliza</b>			
<b>Relación</b>	1:5	1:10	1:15	1:20	1:5	1:10	1:15	1:20	1:5	1:10	1:15	1:20
<b>LN</b>	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
4	7.3	6.3	4.1	6.0	7.4	6.6	6.1	5.7	7.2	6.5	5.9	5.9
24	7.0	7.2	6.6	6.0	7.5	7.2	7.1	5.7	7.3	7.3	6.5	5.9
48	7.3	7.4	6.1	5.6	7.6	7.1	7.2	5.6	7.4	7.4	7.1	5.8
<b>Mínimo</b>	7.0	6.3	4.1	5.6	7.4	6.6	6.1	5.6	7.2	6.5	5.9	5.8
<b>Máximo</b>	7.3	7.4	6.6	6.0	7.6	7.2	7.2	5.7	7.4	7.4	7.1	5.9

**Anexo 17. Valores de pH medidos en lixiviados ácidos tratados con rocas y terreros, en pruebas en lotes.**

Lixiviado	N <sub>1</sub>	N <sub>1</sub>	N <sub>1</sub>	S <sub>1</sub>	S <sub>1</sub>	S <sub>1</sub>	N <sub>1</sub>	N <sub>1</sub>	N <sub>1</sub>	S <sub>1</sub>	S <sub>1</sub>	S <sub>1</sub>	N <sub>1</sub>	N <sub>1</sub>	N <sub>1</sub>	S <sub>1</sub>	S <sub>1</sub>	S <sub>1</sub>
Sustrato	Lutita						Terrero						Caliza					
Relación	1: 2.5	1:5	1:10	1: 2.5	1:5	1:10	1: 2.5	1:5	1:10	1: 2.5	1:5	1:10	1: 2.5	1:5	1:10	1: 2.5	1:5	1:10
LN	2.1	2.1	2.1	2.6	2.6	2.6	2.1	2.1	2.1	2.6	2.6	2.6	2.1	2.1	2.1	2.6	2.6	2.6
1	7.5	7.6	6.8	7.9	7.6	7.4	7.4	7.5	7.4	7.9	7.7	7.4	7.6	7.6	7.4	7.8	7.7	7.3
2	7.4	7.1	6.4	7.8	7.3	6.8	7.5	7.3	6.4	7.7	7.5	7.3	7.4	7.0	6.4	7.7	7.1	7.4
3	7.2	7.1	6.2	7.5	7.4	7.0	7.3	7.3	6.3	7.7	7.4	6.4	7.1	7.3	6.8	7.8	7.4	7.2
4	7.3	7.0	4.6	7.6	7.5	6.4	7.3	7.0	5.2	7.2	7.2	7.1	7.4	7.2	6.2	7.6	7.4	5.7
5	7.2	6.7	4.3	7.4	7.1	6.2	6.9	7.0	5.7	7.5	7.0	6.1	7.5	6.9	6.0	7.6	7.5	6.1
6	7.1	6.1	3.7	7.4	7.2	5.3	7.4	6.8	5.1	7.2	7.2	6.2	7.2	7.0	5.6	7.5	7.1	6.1
7	7.1	5.9	3.8	7.3	7.2	4.5	7.4	6.5	4.9	7.5	7.3	6.0	7.2	7.0	5.9	7.6	7.4	6.3
Mínimo	7.1	5.9	3.7	7.3	7.1	4.5	6.9	6.5	4.9	7.2	7.0	6.0	7.1	6.9	5.6	7.5	7.1	5.7
Máximo	7.5	7.6	6.8	7.9	7.6	7.4	7.5	7.5	7.4	7.9	7.7	7.4	7.6	7.6	7.4	7.8	7.7	7.4
Simbología: LN: lixiviado natural, L: lutita, T: terrero, C: caliza, N <sub>1</sub> : lixiviado Fraile norte 1, S <sub>1</sub> : lixiviado Fraile sur 1, nr: no reportado																		

**Anexo 18. Comportamiento de valores de pH en lixiviados tratados con rocas y terreros de diferente granulometría.**

<b>Sustrato vs lixiviado</b>	<b>Lutita vs S<sub>1</sub></b>		<b>Terrero vs S<sub>1</sub></b>		<b>Caliza vs S<sub>1</sub></b>	
<b>Granulometría (mm)</b>	<b>3.05 - 2.0</b>	<b>&lt; 2.0</b>	<b>3.05 - 2.0</b>	<b>&lt; 2.0</b>	<b>3.05 - 2.0</b>	<b>&lt; 2.0</b>
<b>Lixiviado natural</b>	<b>pH</b>					
	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
1	4.2	4.4	4.5	5.9	4.6	6.1
2	4.1	5.2	5.1	5.8	5.8	6.0
3	4.2	6.4	6.2	6.5	6.3	6.4
4	4.2	5.6	6.3	6.0	5.9	6.2
Mínimo	4.1	4.4	4.5	5.8	4.6	6.0
Máximo	4.2	6.4	6.3	6.5	6.3	6.4



**Anexo 19. Valores de pH, CE y POR en lixiviados sintético fluido a través de columnas de rocas y terreros.**

LS	pH	CE	POR	pH	CE	POR	pH	CE	POR
		(mS/cm)	(mV)		(mS/cm)	(mV)		(mS/cm)	(mV)
	2.5	3.4	480	2.5	3.4	480	2.5	3.4	480
Días	Lutita			Terrero			Caliza		
1	7.3	2.4	nr	8.5	0.6	nr	7.6	3.5	nr
2	7.9	2.5	292	8.5	0.6	300	7.9	3.7	297
3	7.8	2.5	167	8.5	0.6	152	7.8	3.5	172
4	7.8	1.9	nr	8.4	0.5	nr	7.8	2.6	nr
5	7.8	1.8	nr	8.3	0.7	nr	7.7	2.2	nr
6	8.1	2.7	158	8.6	1.4	138	8.1	3.3	153
7	8.0	2.6	160	8.5	1.5	150	7.9	2.9	156
8	8.0	2.8	136	8.4	1.8	129	8.0	3.6	138
9	7.9	2.6	137	8.3	1.9	129	8.0	2.9	135
10	8.0	2.8	181	8.4	2.2	160	8.1	3.2	152
11	7.9	2.6	178	8.3	2.1	153	8.0	3.0	170
12	8.1	2.7	175	8.3	2.4	152	8.1	3.3	150
13	8.0	2.7	116	8.2	2.3	140	8.0	3.1	119
14	8.0	2.8	117	8.1	2.6	117	8.1	3.3	120
15	7.9	2.7	120	8.0	2.6	115	8.0	3.1	121
16	8.3	4.2	141	8.4	4.3	138	8.3	4.9	143
17	8.0	2.6	145	8.1	2.7	143	8.0	3.1	146
18	8.0	2.8	145	8.2	3.0	141	8.1	3.3	144
19	7.9	2.7	195	8.1	2.8	191	8.1	3.2	193
20	8.1	3.1	192	8.2	3.2	191	8.1	3.4	193
21	8.0	2.7	193	8.1	2.9	192	8.1	3.2	193
22	8.1	2.8	191	8.2	3.2	192	8.1	3.4	192
23	7.8	2.5	252	7.9	2.7	244	7.9	2.9	241
24	8.0	2.7	246	8.0	3.0	240	8.1	3.1	237
25	7.9	2.5	246	8.0	2.8	240	8.0	2.9	236
Mínimo	7.3	1.8	116.0	7.9	0.5	115.0	7.6	2.2	119.0
Máximo	8.3	4.2	292.0	8.6	4.3	300.0	8.3	4.9	297.0
Promedio	7.9	2.7	176.5	8.2	2.2	170.3	8.0	3.2	172.8
D.E	0.16	0.42	47.48	0.19	0.99	48.39	0.15	0.47	46.22

**Anexo 20. Valores de pH, CE y POR en lixiviado Socavón 1412, fluido a través de columnas de rocas y terrero.**

Días	Lutita			Terrero			Caliza		
	pH	CE	POR	pH	CE	POR	pH	CE	POR
		(mS/cm)	(mV)		(mS/cm)	(mV)		(mS/cm)	(mV)
	2.5	6.5	245.9	2.5	6.5	245.9	2.5	6.5	245.9
1	8.0	2.0	58.1	8.4	0.4	87.5	8.0	2.9	54.7
2	8.2	2.6	61.8	8.7	0.6	85.0	7.9	4.4	54.1
3	8.2	2.6	58.7	8.7	0.8	87.4	7.6	4.6	61.9
4	8.2	2.7	65.5	8.5	2.4	81.7	7.9	5.6	67.1
5	8.1	2.8	67.7	8.2	4.2	81.2	8.2	6.4	73.8
6	8.2	2.8	66.3	8.4	5.5	77.5	8.2	6.3	72.8
7	8.1	2.9	66.4	8.3	5.3	76.8	8.0	6.2	68.7
8	7.9	3.0	55.3	8.1	4.8	67.7	8.0	3.0	71.1
9	8.2	2.9	67.7	8.0	4.8	64.7	7.9	4.9	76.1
10	8.1	3.2	70.8	8.2	5.4	83.3	7.9	5.6	76.2
11	8.3	2.9	nm	8.2	5.1	nm	7.8	5.3	nm
12	8.3	3.4	nm	8.2	5.9	nm	8.0	5.3	nm
13	8.2	3.9	nm	8.0	5.9	nm	8.0	5.3	nm
14	8.1	4.8	nm	8.1	5.1	nm	8.2	4.5	75.4
15	8.1	3.8	62.3	8.3	4.2	78.3	8.2	3.8	62.3
16	7.9	3.4	62.3	8.3	3.7	70.4	8.0	5.0	73.1
17	8.1	3.6	87.9	8.3	3.7	65.5	8.3	5.4	74.9
18	8.3	6.6	74.7	8.3	4.8	67.5	8.2	4.8	71.1
19	8.0	2.3	58.7	8.2	4.8	68.2	8.2	4.8	73.6
20	8.1	3.3	64.6	8.4	4.8	75.5	8.1	5.3	77.8
21	8.3	3.1	64.8	8.2	4.7	72.3	8.2	nm	nm
22	8.1	3.7	65.3	8.3	3.9	71.6	7.9	5.4	69.7
23	7.0	3.4	77.8	7.1	4.6	76.2	7.5	4.5	69.8
24	7.1	4.2	61.2	7.6	4.5	19.5	7.6	4.4	40.5
25	8.2	3.9	51.6	7.2	4.0	25.7	6.8	5.0	40.5
Mínimo	7.0	2.0	51.6	7.1	0.4	19.5	6.8	2.9	40.5
Máximo	8.3	6.6	87.9	8.7	5.9	87.5	8.3	6.4	77.8
Promedio	8.0	3.3	65.2	8.2	4.1	70.6	7.9	4.9	65.0
D.E	0.3	0.9	8.0	0.4	1.5	17.4	0.3	0.9	17.3

Simbología: nm: no medido, CE: conductividad eléctrica, D.E: desviación estándar

**Anexo 21. Valores de pH, CE y POR en lixiviado Socavón 1412, fluido a través de columnas de rocas y terreros.**

Días	Lutita			Terrero			Caliza		
	pH	CE	POR	pH	CE	POR	pH	CE	POR
	(unidad)	(mS/cm)	(mV)	(unidad)	(mS/cm)	(mV)	(unidad)	(mS/cm)	(mV)
26	7.7	7.5	123.7	7.6	4.6	132.7	7.3	4.6	122.5
27	8.1	5.1	139.2	7.4	4.3	134.4	6.8	4.2	137.8
28	8.2	nm	175.1	7.3	nm	178.8	6.7	nm	176.6
29	8.2	3.9	172.1	7.2	4.5	180.0	6.8	4.1	149.8
30	8.2	3.7	175.4	7.5	4.7	181.1	6.6	4.4	174.3
31	8.3	4.5	nm	7.0	4.3	nm	7.0	4.4	nm
32	7.7	nm	nm	7.2	4.3	nm	6.7	4.6	nm
33	7.6	3.8	nm	7.2	4.4	nm	6.4	4.1	nm
34	8.2	3.8	nm	7.1	4.6	nm	6.9	4.2	nm
35	8.1	3.5	nm	6.9	4.5	nm	6.8	4.5	nm
36	8.3	4.0	nm	7.0	4.5	nm	6.4	3.5	nm
37	8.2	4.0	nm	6.8	4.6	nm	6.8	4.5	nm
38	8.1	3.1	nm	6.8	5.1	nm	6.6	nm	nm
39	8.1	4.6	nm	6.8	6.1	nm	6.9	4.6	nm
40	8.2	4.6	nm	6.8	4.7	nm	6.7	4.6	nm
41	8.2	4.2	nm	6.7	4.1	nm	6.8	4.4	nm
42	8.3	4.0	nm	7.2	4.4	nm	6.8	4.5	nm
43	8.1	4.6	nm	7.1	4.9	nm	6.9	4.4	nm
44	8.1	4.0	nm	7.3	4.4	nm	6.6	4.6	nm
45	8.4	4.8	nm	7.0	4.5	nm	6.5	5.1	nm
46	8.3	5.0	nm	7.3	4.3	nm	6.9	3.3	nm
47	8.3	4.5	nm	7.0	4.4	nm	6.6	4.1	nm
48	8.3	3.8	nm	6.9	4.4	nm	7.0	3.9	nm
49	8.4	3.7	nm	7.0	4.4	nm	6.8	4.3	nm
50	7.1	4.3	nm	7.9	3.8	nm	6.6	4.2	nm
Mínimo	7.1	3.1	123.7	6.7	3.8	132.7	6.4	3.3	122.5
Máximo	8.4	7.5	175.4	7.9	6.1	181.1	7.3	5.1	176.6
Promedio	8.1	4.3	157.1	7.1	4.5	161.4	6.8	4.3	152.2
D.E	0.29	0.84	24.08	0.28	0.43	25.44	0.21	0.39	23.34
Simbología: nm: no medido, CE: conductividad eléctrica, D.E: desviación estándar									

**Anexo 22. Eficiencia de remoción de EPT del lixiviado Socavón 1412, tratado con lutita en pruebas de columnas.**

LN	As	Co	Cr	Ni	Pb	Al	Cd	Cu	Fe	Mn	Mo	Si	Zn	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	BI	pH	CE	
	(mg/L)																		(%)		(mS/cm)		
<b>Soc</b>	<ld	0.009	0.2	0.5	0.2	550.7	4.8	14.8	356.7	89.1	<ld	22.3	344.0	11.7	128.4	389.0	435.8	6134.4	<ld		2.5	6.5	
<b>L-Día</b>																							
1	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	0.05	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	32.3	<ld	82.6	<ld	484.5	28.0	1164.1	187.5	3.5	8.0	2.0	
5	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	43.4	<ld	78.3	18.8	517.7	39.0	1358.7	290.0	-1.2	8.1	2.8	
8	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	0.42	<ld	<ld	<ld	<ld	0.7	1.3	<ld	88.6	36.0	542.6	39.3	1390.3	387.0	7.4	7.9	3.0	
16	<ld	0.008	<ld	<ld	<ld	0.33	<ld	<ld	<ld	5.5	0.4	1.9	0.4	13.9	7.5	614.9	208.9	1624.9	389.7	6.8	7.9	3.4	
21	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	0.32	<ld	<ld	<ld	0.8	0.3	1.8	<ld	45.6	15.9	572.0	357.4	2588.4	<ld	5.0	8.3	3.1	
23	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	0.005	0.3	<ld	<ld	36.8	<ld	7.9	82.1	52.6	30.5	448.0	416.6	3147.7	105.2	6.2	7.0	3.4	
25	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	0.38	<ld	<ld	<ld	0.8	0.1	1.8	0.1	27.9	6.7	542.8	453.1	2684.9	125.5	5.8	8.2	3.9	
29	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	0.30	<ld	<ld	<ld	0.2	0.1	2.1	<ld	21.2	5.7	649.5	219.4	1724.9	393.3	6.9	8.2	3.9	
33	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	0.28	<ld	<ld	<ld	14.0	<ld	1.9	3.6	6.2	12.1	494.9	458.9	3288.4	<ld	-4.7	7.6	3.8	
34	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	0.32	<ld	<ld	<ld	<ld	0.1	1.8	<ld	7.2	10.5	477.9	532.1	3367.5	<ld	-1.8	8.2	3.8	
50	<ld	0.073	<ld	0.2	<ld	0.21	<ld	<ld	<ld	41.4	<ld	2.3	9.1	29.8	50.6	479.9	532.1	2884.2	345.0	3.3	7.1	4.3	
<b>LD (mg/L)</b>	0.070	0.006	0.003	0.010	0.030	0.100	0.020	0.122	0.010	0.007	0.030	0.100	0.007	0.4	0.3	0.4	0.2	0.14	0.1	na	na	na	

Simbología: LN: lixiviado natural, Soc: Socavón, L: lutita, <ld: menor al límite de detección

**Anexo 23. Eficiencia de remoción de EPT del lixiviado Socavón 1412 tratado, con terreros en pruebas de columnas.**

LN	As	Co	Cr	Ni	Pb	Al	Cd	Cu	Fe	Mn	Mo	Si	Zn	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	BI	pH	CE	
	(mg/L)																		(%)		(mS/cm)		
<b>Soc</b>	<ld	0.009	0.2	0.5	0.2	550.7	4.8	14.8	356.7	89.1	<ld	22.3	344.0	11.7	128.4	389.0	435.8	6134.4	<ld		2.5	6.5	
<b>T-Día</b>																							
1	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	13.0	<ld	36.4	1.3	40.9	52.2	110.6	252.0	6.5	8.4	0.4	
3	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	0.2	0.3	<ld	29.0	7.9	43.1	62.5	153.5	224.0	9.6	8.7	0.8	
5	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	14.7	<ld	63.2	16.7	509.1	469.6	2786.9	165.3	3.7	8.2	4.2	
13	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	0.26	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	2.0	<ld	47.9	<LD	477.6	536.6	2987.6	<ld	5.3	8.0	5.9	
15	<ld	<ld	<ld	0.02	<ld	0.21	<ld	<ld	<ld	0.2	<ld	2.3	<ld	87.7	<LD	482.7	660.5	3498.6	<ld	5.3	8.3	4.2	
23	<ld	<ld	<ld	0.1	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	22.6	<ld	12.4	68.5	42.8	22.2	428.4	529.5	2786.9	165.3	3.9	7.1	4.6	
35	<ld	0.074	<ld	0.4	<ld	0.26	<ld	<ld	<ld	64.8	<ld	2.2	35.5	17.2	82.4	454.5	519.6	2920.7	198.0	1.1	6.9	4.5	
42	<ld	0.083	<ld	0.2	<ld	0.22	<ld	<ld	<ld	39.7	<ld	2.5	12.0	26.2	49.3	463.1	563.7	2986.9	276.0	2.4	7.2	4.4	
48	<ld	0.127	<ld	0.4	<ld	0.24	<ld	<ld	<ld	67.8	<ld	2.7	30.3	35.1	15.5	439.3	516.7	3137.8	193.4	-2.2	6.9	4.4	
<b>LD (mg/L)</b>	0.070	0.006	0.003	0.010	0.030	0.100	0.020	0.122	0.010	0.007	0.030	0.100	0.007	0.4	0.3	0.4	0.2	0.14	0.1	na	na	na	

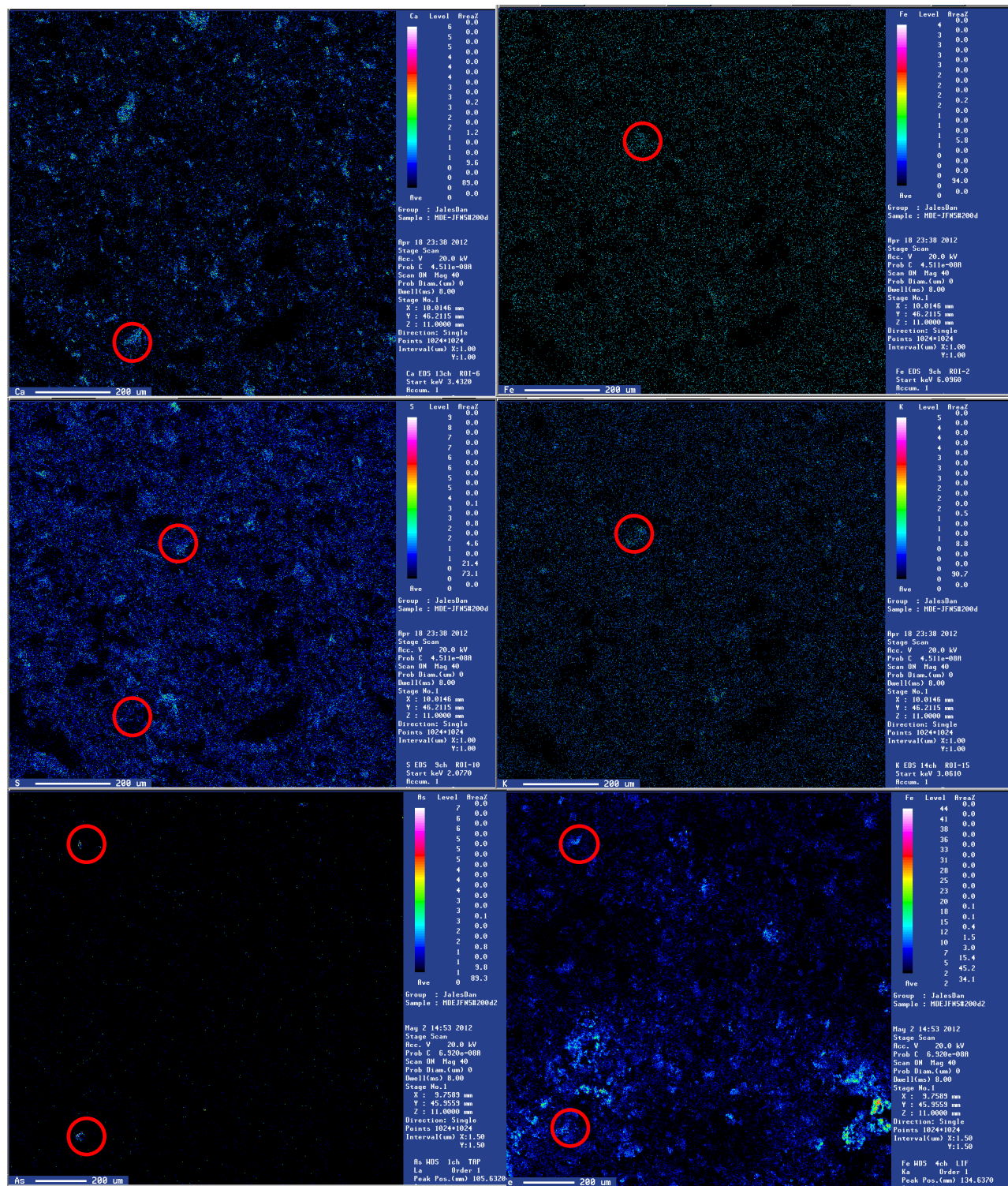
Simbología: LN: lixiviado natural, Soc: Socavón, L: lutita, <ld: menor al límite de detección

**Anexo 24. Eficiencia de remoción de EPT del lixiviado Socavón 1412 tratado, con caliza mediante prueba de columnas.**

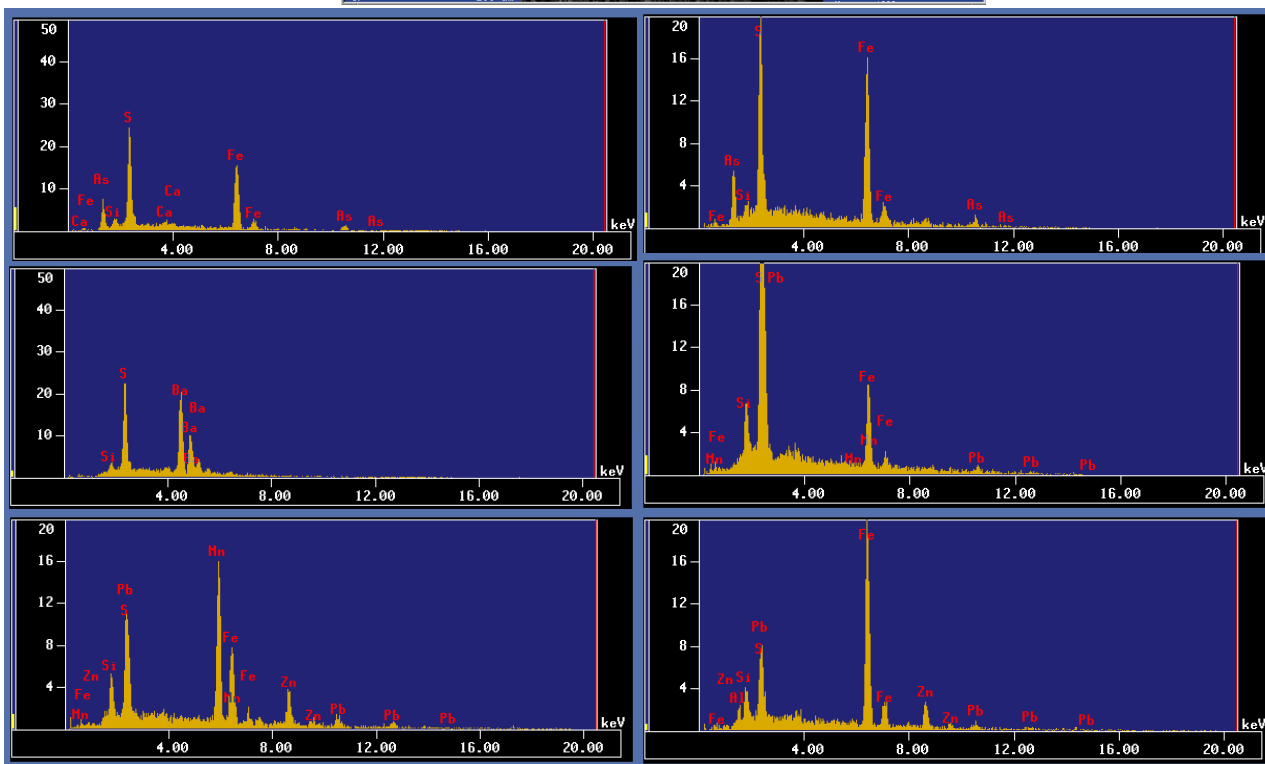
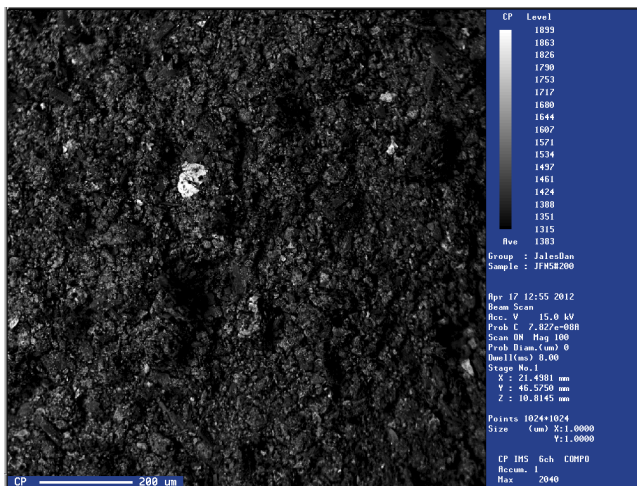
LN	As	Co	Cr	Ni	Pb	Al	Cd	Cu	Fe	Mn	Mo	Si	Zn	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	BI	pH	CE	
	(mg/L)																		(%)		(mS/cm)		
<b>Soc</b>	<ld	0.009	0.2	0.5	0.2	550.7	4.8	14.8	356.7	89.1	<ld	22.3	344.0	11.7	128.4	389.0	435.8	6134.4	<ld		2.5	6.5	
<b>C-Día</b>																							
1	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	0.04	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	30.5	0.0	69.4	107.9	495.4	84.9	1738.9	98.7	-5.3	8.0	8.0	
3	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	0.26	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	0.4	<ld	75.4	98.7	485.5	68.7	1802.4	104.0	-9.5	7.6	7.6	
6	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	44.0	<ld	65.1	65.2	486.2	417.8	2653.1	187.0	1.7	8.2	8.2	
9	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	0.20	<ld	<ld	<ld	<ld	0.1	1.8	<ld	53.6	1.7	535.0	423.1	2502.5	183.8	6.2	7.9	7.9	
20	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	0.31	<ld	<ld	<ld	0.3	<ld	2.4	<ld	59.6	18.0	649.7	562.9	3518.0	183.5	2.7	8.1	8.1	
23	<ld	<ld	<ld	0.1	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	30.9	<ld	17.5	14.7	45.8	28.0	462.9	524.3	3454.1	128.9	-4.3	7.5	7.5	
25	<ld	0.141	<ld	0.5	<ld	0.22	<ld	<ld	<ld	72.8	<ld	2.9	38.4	29.2	45.3	460.9	465.7	2806.8	133.6	2.0	6.8	6.8	
44	<ld	0.051	<ld	0.2	<ld	0.25	<ld	<ld	<ld	76.4	<ld	2.1	36.4	8.5	97.4	460.6	466.7	2375.7	398.0	6.3	6.6	6.6	
47	<ld	0.036	<ld	0.2	<ld	0.27	<ld	<ld	<ld	68.2	<ld	2.1	35.9	33.8	82.0	487.8	449.1	2828.2	213.7	3.7	6.6	6.6	
49	<ld	0.093	<ld	0.2	<ld	0.18	<ld	<ld	<ld	64.4	<ld	2.1	23.0	44.7	94.5	473.0	478.5	2946.7	<ld	4.0	6.8	6.8	
<b>LD (mg/L)</b>	0.070	0.006	0.003	0.010	0.030	0.100	0.020	0.122	0.010	0.007	0.030	0.100	0.007	0.4	0.3	0.4	0.2	0.14	0.1	na	na	na	

Simbología: LN: lixiviado natural, Soc: Socavón, L: lutita, <ld: menor al límite de detección

Anexo 25. Mapeo elemental realizado con MEB-EDS en muestra Fn5



Anexo 26. Espectros generados por MEB-EDS en partículas de muestras ligeramente alteradas Fn5





**Anexo 27. Eficiencias del tratamiento del lixiviado socavón con lutita en prueba en columna.**

LN	As	Co	Cr	Mo	Ni	Pb	Al	Cd	Cu	Fe	Mn	Si	Zn	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	BI	pH	CE	
	(mg/L)																		(%)		(mS/cm)		
<b>Soc</b>	<ld	0.009	0.2	<ld	0.5	0.2	550.7	4.8	14.8	356.7	89.1	22.3	344.0	11.7	128.4	389.0	435.8	6134.4	<ld		2.5	6.5	
<b>L-Día</b>																							
1	na	100.0	100.0	na	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	-44.8	100.0	-605.5	100.0	-24.5	93.6	81.0	>1000	3.5	8.0	2.0	
5	na	100.0	100.0	na	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	-94.6	100.0	-569.1	85.3	-33.1	91.0	77.9	>1000	-1.2	8.1	2.8	
8	na	100.0	100.0	-2170.9	100.0	100.0	99.9	100.0	100.0	100.0	100.0	94.2	100.0	-656.4	72.0	-39.5	91.0	77.3	>1000	7.4	7.9	3.0	
16	na	11.8	100.0	-1078.5	100.0	100.0	99.9	100.0	100.0	100.0	93.9	91.3	99.9	-18.9	94.2	-58.1	52.1	73.5	>1000	6.8	7.9	3.4	
21	na	100.0	100.0	-822.3	100.0	100.0	99.9	100.0	100.0	100.0	99.1	91.8	100.0	-289.1	87.6	-47.0	18.0	57.8	na	5.0	8.3	3.1	
23	na	100.0	100.0	na	100.0	100.0	100.0	94.7	100.0	100.0	58.7	64.3	76.1	-349.1	76.2	-15.1	4.4	48.7	>1000	6.2	7.0	3.4	
25	na	100.0	100.0	-86.4	100.0	100.0	99.9	100.0	100.0	100.0	99.1	92.0	100.0	-138.2	94.8	-39.5	-4.0	56.2	>1000	5.8	8.2	3.9	
29	na	100.0	100.0	-340.3	100.0	100.0	99.9	100.0	100.0	100.0	99.8	90.7	100.0	-81.1	95.6	-67.0	49.6	71.9	>1000	6.9	8.2	3.9	
33	na	100.0	100.0	na	100.0	100.0	99.9	100.0	100.0	100.0	84.3	91.5	99.0	47.3	90.6	-27.2	-5.3	46.4	na	-4.7	7.6	3.8	
34	na	100.0	100.0	-118.5	100.0	100.0	99.9	100.0	100.0	100.0	100.0	91.9	100.0	38.3	91.9	-22.8	-22.1	45.1	na	-1.8	8.2	3.8	
50	na	-671.1	100.0	na	53.9	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	53.5	89.8	97.3	-154.5	60.6	-23.4	-22.1	53.0	>1000	3.3	7.1	4.3	
<b>LD (mg/L)</b>	0.070	0.006	0.003	0.030	0.010	0.030	0.100	0.020	0.122	0.010	0.007	0.100	0.007	0.4	0.3	0.4	0.2	0.14	0.1	na	na	na	

Simbología: LN: lixiviado natural, Soc: Socavón, L: lutita, <ld: menor al límite de detección

**Anexo 28. Eficiencia del tratatamiento del lixiviado socavón con terrero en prueba de columna.**

LN	As	Co	Cr	Mo	Ni	Pb	Al	Cd	Cu	Fe	Mn	Si	Zn	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	BI	pH	CE	
	(mg/L)																		(%)		(mS/cm)		
<b>Soc</b>	<ld	0.009	0.2	<ld	0.5	0.2	550.7	4.8	14.8	356.7	89.1	22.3	344.0	11.7	128.4	389.0	435.8	6134.4	<ld		2.5	6.5	
<b>T-Día</b>																							
1	na	100.0	100.0	na	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	41.6	100.0	-210.9	99.0	89.5	88.0	98.2	>1000	6.5	8.4	0.4	
3	na	100.0	100.0	-478.9	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	98.9	100.0	-147.3	93.8	88.9	85.7	97.5	>1000	9.6	8.7	0.8	
5	na	100.0	100.0	na	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	34.1	100.0	-440.0	87.0	-30.9	-7.8	54.6	>1000	3.7	8.2	4.2	
13	na	100.0	100.0	na	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	90.9	100.0	-309.1	100.0	-22.8	-23.1	51.3	na	5.3	8.0	5.9	
15	na	100.0	100.0	na	95.6	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	99.7	89.7	100.0	-649.1	100.0	-24.1	-51.6	43.0	na	5.3	8.3	4.2	
23	na	100.0	100.0	na	86.5	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	74.7	44.4	80.1	-265.5	82.7	-10.1	-21.5	54.6	>1000	3.9	7.1	4.6	
35	na	-686.9	100.0	na	21.4	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	27.3	90.0	89.7	-47.3	35.8	-16.8	-19.2	52.4	>1000	1.1	6.9	4.5	
42	na	-783.4	100.0	na	54.2	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	55.4	88.9	96.5	-123.9	61.6	-19.0	-29.3	51.3	>1000	2.4	7.2	4.4	
48	na	-1249.7	100.0	na	13.1	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	24.0	88.0	91.2	-200.0	87.9	-12.9	-18.6	48.8	>1000	-2.2	6.9	4.4	
<b>LD (mg/L)</b>	0.070	0.006	0.003	0.030	0.010	0.030	0.100	0.020	0.122	0.010	0.007	0.100	0.007	0.4	0.3	0.4	0.2	0.14	0.1	na	na	na	

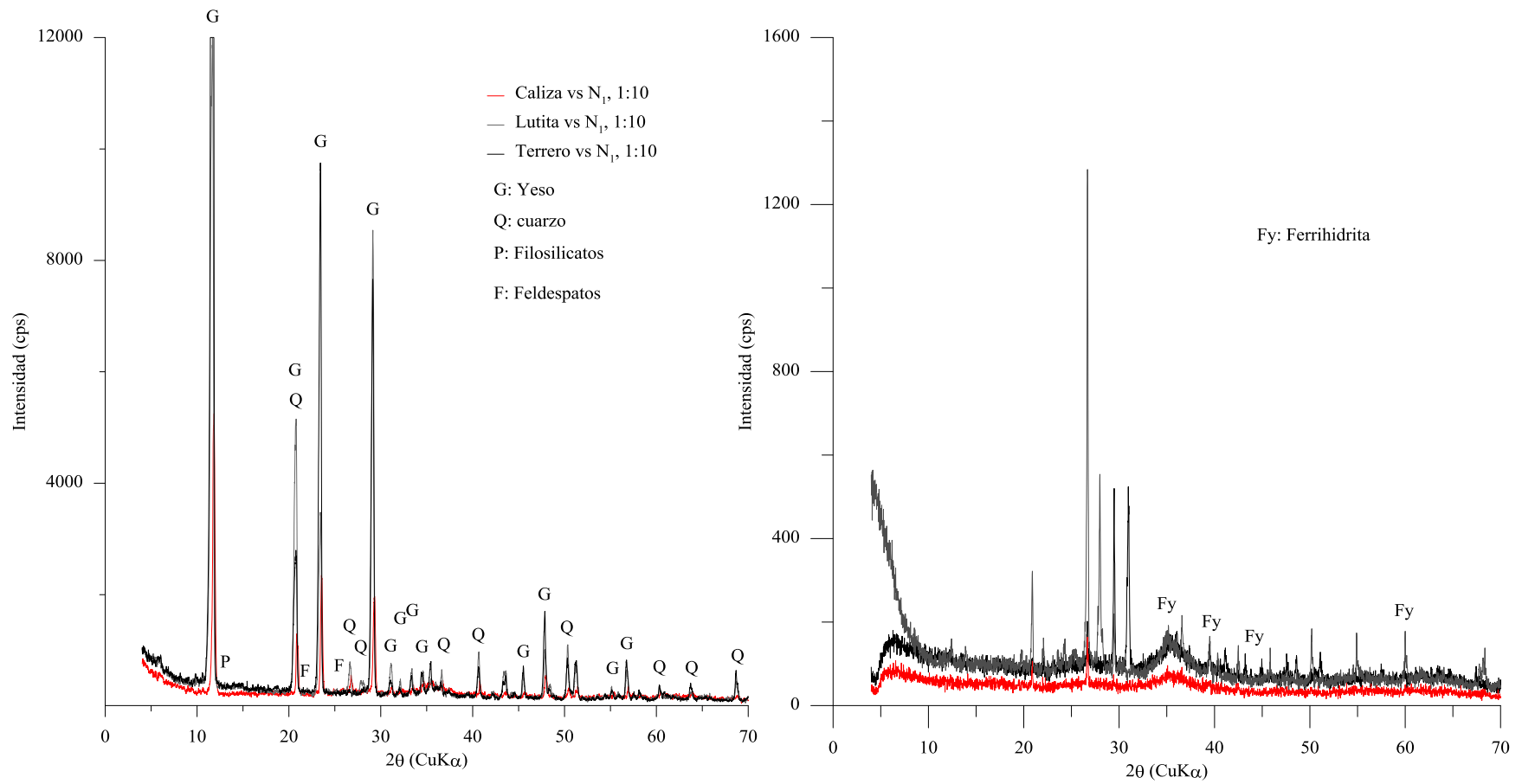
Simbología: LN: lixiviado natural, Soc: Socavón, L: lutita, <ld: menor al límite de detección

**Anexo 29. Eficiencia del tratamiento del lixiviado socavón con caliza en prueba en columna.**

LN	As	Co	Cr	Mo	Ni	Pb	Al	Cd	Cu	Fe	Mn	Si	Zn	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	BI	pH	CE	
	(mg/L)																		(%)		(mS/cm)		
<b>Soc</b>	<ld	0.009	0.2	<ld	0.5	0.2	550.7	4.8	14.8	356.7	89.1	22.3	344.0	11.7	128.4	389.0	435.8	6134.4	<ld		2.5	6.5	
<b>C-Día</b>																							
1	na	100.0	100.0	na	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	-36.9	100.0	-492.7	16.0	-27.3	80.5	71.7	> 1000	-5.3	8.0	8.0	
3	na	100.0	100.0	na	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	98.3	100.0	-543.6	23.1	-24.8	84.2	70.6	> 1000	-9.5	7.6	7.6	
6	na	100.0	100.0	na	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	-97.6	100.0	-456.4	49.2	-25.0	4.1	56.8	> 1000	1.7	8.2	8.2	
9	na	100.0	100.0	-85.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	91.8	100.0	-358.2	98.7	-37.5	2.9	59.2	> 1000	6.2	7.9	7.9	
20	na	100.0	100.0	na	100.0	100.0	99.9	100.0	100.0	100.0	99.7	89.3	100.0	-409.1	86.0	-67.0	-29.2	42.7	> 1000	2.7	8.1	8.1	
23	na	100.0	100.0	na	79.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	65.3	21.6	95.7	-290.9	78.2	-19.0	-20.3	43.7	> 1000	-4.3	7.5	7.5	
25	na	-1399.1	100.0	na	-9.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	18.3	87.0	88.8	-149.1	64.7	-18.5	-6.9	54.2	> 1000	2.0	6.8	6.8	
44	na	-445.1	100.0	na	55.4	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	14.3	90.7	89.4	27.3	24.1	-18.4	-7.1	61.3	> 1000	6.3	6.6	6.6	
47	na	-279.5	100.0	na	59.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	23.5	90.7	89.6	-189.1	36.2	-25.4	-3.1	53.9	> 1000	3.7	6.6	6.6	
49	na	-885.5	100.0	na	56.1	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	27.8	90.5	93.3	-281.8	26.4	-21.6	-9.8	52.0	na	4.0	6.8	6.8	
<b>LD (mg/L)</b>	0.070	0.006	0.003	0.030	0.010	0.030	0.100	0.020	0.122	0.010	0.007	0.100	0.007	0.4	0.3	0.4	0.2	0.14	0.1	na	na	na	

Simbología: LN: lixiviado natural, Soc: Socavón, L: lutita, <ld: menor al límite de detección

**Anexo 30. Difractograma generado con DRX en extracto de rocas y terreros en contacto con el lixiviado N<sub>1</sub>.**



Anexo 31. Análisis semicuantitativo con MEB-EDS en extracto generados de la interacción  
lutita vs N<sub>1</sub>.

Elementos	Al	Ca	Cr	Fe	K	Mn	Mg	Na	Ni	P	S	Si	Ti	V	Zn
LN <sub>1</sub> -1	14.41	20.98	7.65	0.00	0.00	0.00	2.52	7.76	6.28	0.00	0.00	36.63	2.96	0.81	0.00
LN <sub>1</sub> -2	5.80	11.72	0.00	33.53	0.00	3.36	9.48	0.00	0.00	0.00	0.00	28.87	7.25	0.00	0.00
LN <sub>1</sub> -3	18.76	23.47	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	52.21	5.55	0.00	0.00
LN <sub>1</sub> -4	0.41	93.02	0.00	2.51	0.64	0.00	0.21	0.00	1.37	0.00	0.00	1.48	0.00	0.37	0.00
LN <sub>1</sub> -5	14.32	0.94	0.33	75.57	1.29	0.00	0.00	2.00	0.00	0.00	0.00	5.49	0.05	0.01	0.00
LN <sub>1</sub> -6	11.95	0.22	0.00	72.03	2.58	0.39	1.60	0.44	0.00	0.00	0.00	9.52	1.07	0.20	0.00
LN <sub>1</sub> -7	12.21	0.39	0.00	82.90	0.36	0.56	0.38	0.60	0.00	0.00	0.00	2.47	0.14	0.00	0.00
LN <sub>1</sub> -8	14.94	0.23	0.10	55.82	1.19	0.00	1.82	0.47	0.00	0.00	0.00	25.07	0.16	0.20	0.00
LN <sub>1</sub> -9	9.87	0.48	0.32	45.15	0.35	0.41	2.51	0.47	0.00	0.00	0.00	40.15	0.30	0.00	0.00
LN <sub>1</sub> -10	14.42	1.09	0.37	45.07	0.73	0.08	4.38	0.06	0.09	0.00	0.00	33.66	0.06	0.00	0.00
LN <sub>1</sub> -11	3.08	6.48	0.00	0.17	0.76	0.00	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00	89.46	0.00	0.00	0.00
LN <sub>1</sub> -12	0.12	71.06	0.48	1.34	0.31	0.00	0.18	0.19	0.00	0.00	25.92	0.09	0.31	0.00	0.00
LN <sub>1</sub> -13	23.46	2.29	0.31	21.47	1.20	0.15	5.48	0.00	0.06	0.00	0.69	41.49	2.92	0.49	0.00
LN <sub>1</sub> -14	0.00	60.83	0.40	0.63	0.19	0.00	0.00	0.98	0.70	0.00	36.00	0.25	0.02	0.00	0.00
LN <sub>1</sub> -15	19.47	0.09	0.14	0.98	1.79	0.00	0.36	2.85	0.52	0.00	0.21	73.51	0.00	0.08	0.00
LN <sub>1</sub> -16	0.43	0.64	0.00	0.08	0.03	0.00	0.00	0.00	1.36	0.00	18.41	0.63	1.14	0.41	0.00
LN <sub>1</sub> -17	0.05	0.00	0.06	0.05	0.00	0.86	0.00	0.35	0.10	0.00	0.00	98.54	0.00	0.00	0.00
LN <sub>1</sub> -18	18.29	15.38	0.00	42.51	1.77	0.00	1.19	1.67	0.00	0.00	0.00	19.18	0.00	0.02	0.00
LN <sub>1</sub> -19	9.45	0.68	0.00	86.96	0.26	0.28	0.33	0.00	0.06	0.00	0.00	1.44	0.24	0.30	0.00
LN <sub>1</sub> -20	18.39	0.27	0.00	1.08	0.00	0.32	0.00	9.54	0.00	0.00	0.00	70.15	0.27	0.00	0.00
LN <sub>1</sub> -21	9.04	0.61	0.20	73.97	1.25	0.16	1.93	0.00	0.00	0.00	0.00	12.51	0.33	0.00	0.00
LN <sub>1</sub> -22	0.67	0.31	0.08	49.19	0.09	0.00	0.06	0.04	0.00	0.00	48.99	0.40	0.00	0.17	0.00
LN <sub>1</sub> -23	0.07	69.92	0.22	1.96	0.07	0.00	0.23	0.00	0.15	0.00	27.38	0.02	0.00	0.00	0.00
LN <sub>1</sub> -24	11.02	0.65	0.17	64.20	0.58	0.40	1.63	2.15	0.00	0.00	3.47	15.74	0.00	0.00	0.00
LN <sub>1</sub> -25	16.68	0.56	0.59	0.00	0.00	0.00	0.00	9.46	0.58	0.00	0.00	72.13	0.00	0.00	0.00
LN <sub>1</sub> -26	0.11	97.70	0.00	0.28	0.15	0.49	0.63	0.00	0.00	0.00	0.46	0.00	0.10	0.09	0.00
LN <sub>1</sub> -27	11.39	1.50	0.00	63.35	0.36	3.03	0.34	4.13	0.01	0.00	1.88	4.05	0.00	0.00	9.99
LN <sub>1</sub> -28	11.47	1.63	0.18	60.55	0.00	3.38	0.53	2.04	0.00	0.00	4.18	5.77	0.02	0.00	10.27
LN <sub>1</sub> -29	1.89	0.39	0.04	89.99	0.02	0.00	0.04	0.00	0.00	0.65	0.00	6.81	0.09	0.07	0.00
LN <sub>1</sub> -30	0.28	0.00	0.53	0.64	0.07	0.11	0.16	0.05	0.00	0.09	0.00	0.27	97.59	0.22	0.00
LN <sub>1</sub> -31	0.07	61.17	0.00	0.00	0.22	0.00	0.02	0.00	0.00	37.91	0.00	0.03	0.32	0.27	0.00
LN <sub>1</sub> -32	2.53	0.66	0.39	88.65	0.00	0.01	0.00	0.62	0.00	0.20	0.00	6.67	0.00	0.27	0.00
LN <sub>1</sub> -33	12.56	0.86	0.00	68.09	0.32	0.00	3.07	0.36	0.26	0.72	0.00	13.25	0.53	0.00	0.00
LN <sub>1</sub> -34	9.62	2.28	0.00	77.76	0.29	1.97	0.23	0.73	0.10	0.29	0.00	2.86	0.27	0.09	3.51
LN <sub>1</sub> -35	10.55	1.53	0.00	63.64	0.20	2.27	1.29	0.35	0.20	0.77	0.00	10.12	0.17	0.13	8.79
LN <sub>1</sub> -36	0.71	0.91	0.00	91.02	0.14	0.37	0.09	0.64	0.18	0.77	0.00	4.36	0.26	0.00	0.56
LN <sub>1</sub> -37	15.40	2.29	0.00	56.17	0.10	1.83	0.35	4.62	0.43	0.80	0.00	6.41	0.00	0.00	11.61

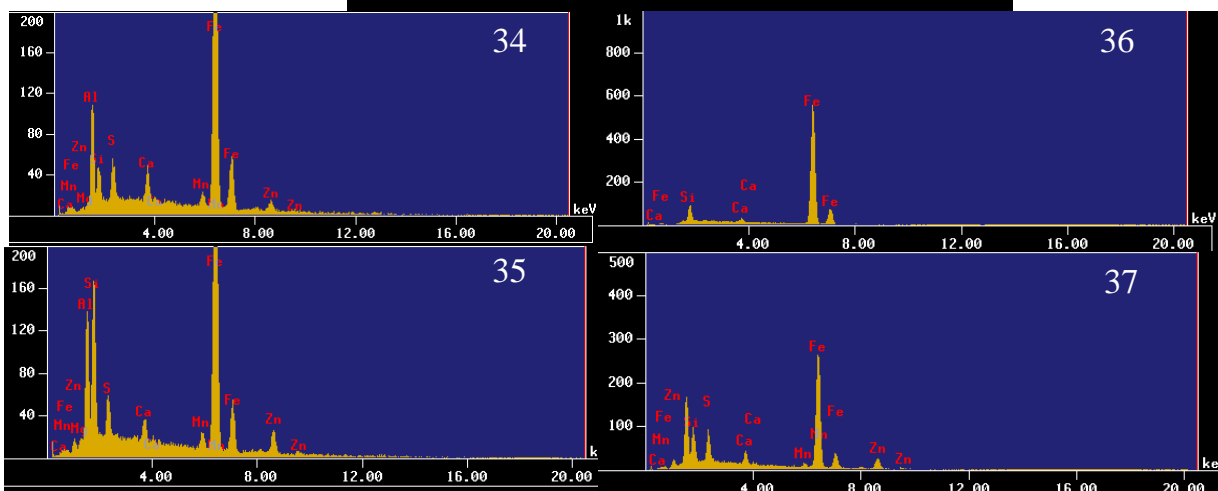
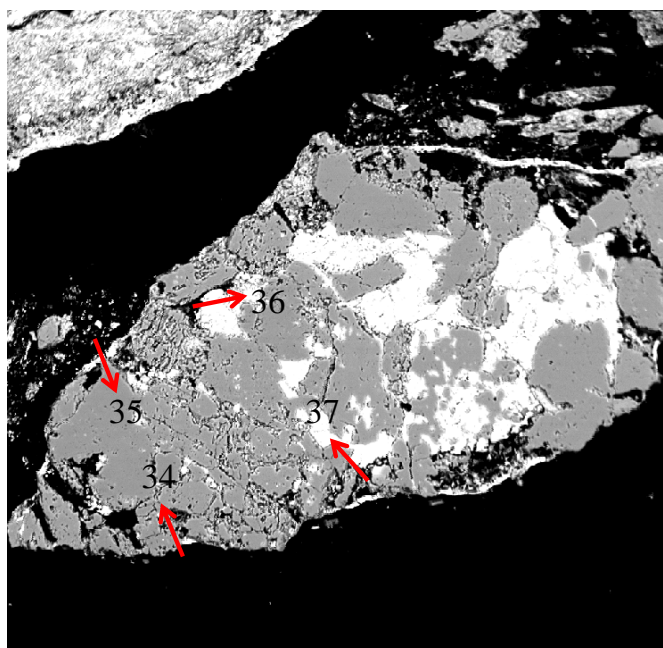
Anexo 32. Análisis semicuatitativo con MEB-EDS en extractos generados de la interacción de terreros y lixiviado N<sub>1</sub>.

Elemento	Al	Ca	Cr	Fe	K	Mn	Mg	Na	Ni	P	S	Si	Ti	V	Zn
TN <sub>1</sub> -1	0.0	0.7	0.2	48.8	0.1	0.0	0.0	0.0	0.4	0.5	48.5	0.1	0.3	0.6	0.0
TN <sub>1</sub> -2	0.0	58.8	0.6	0.4	0.0	0.0	0.4	0.0	0.2	37.4	1.8	0.4	0.0	0.0	0.0
TN <sub>1</sub> -3	2.3	1.7	0.4	72.5	0.7	0.5	0.9	1.1	1.4	1.3	11.6	1.7	0.0	0.3	3.6
TN <sub>1</sub> -4	0.0	0.3	0.3	50.3	0.0	0.1	0.0	0.4	0.6	0.0	47.8	0.1	0.0	0.1	0.0
TN <sub>1</sub> -5	48.4	1.0	0.0	0.2	0.4	3.9	5.0	5.5	4.3	0.0	12.2	4.7	0.0	0.0	14.5
TN <sub>1</sub> -6	26.5	0.7	0.9	0.0	0.8	0.0	4.4	11.9	1.0	0.0	9.9	2.3	0.3	0.0	41.5
TN <sub>1</sub> -7	0.4	0.1	0.0	0.3	0.0	0.0	0.0	0.0	2.3	0.7	0.0	95.7	0.0	0.5	0.0
TN <sub>1</sub> -8	0.0	96.4	0.4	0.0	0.4	0.8	0.3	0.0	0.0	0.2	0.0	0.1	0.3	1.0	0.0
TN <sub>1</sub> -9	21.3	19.4	1.2	0.0	2.6	0.0	6.4	10.8	0.0	0.0	14.2	1.3	0.0	2.8	20.0
TN <sub>1</sub> -10	11.7	13.6	0.0	46.1	0.4	1.2	2.2	2.6	0.0	0.2	13.3	2.6	0.0	0.0	6.1
TN <sub>1</sub> -11	2.5	63.4	1.4	1.8	0.2	0.0	29.0	0.0	0.0	1.2	0.3	0.2	0.0	0.0	0.0
TN <sub>1</sub> -12	0.0	94.5	0.3	0.0	0.0	0.1	0.0	0.0	1.2	0.0	0.4	0.4	0.0	0.6	2.5
TN <sub>1</sub> -13	43.2	4.5	0.8	13.2	0.5	0.0	6.6	0.0	0.0	4.5	13.0	6.2	0.0	0.0	7.4
TN <sub>1</sub> -14	36.2	2.6	0.6	29.0	0.8	1.0	0.4	2.0	1.2	0.0	8.7	8.6	0.0	0.0	8.9
TN <sub>1</sub> -15	29.8	2.5	0.7	28.7	0.4	0.2	2.9	5.4	0.3	0.0	11.0	2.8	0.2	0.0	14.8
TN <sub>1</sub> -16	0.5	95.9	0.0	0.0	0.0	0.0	0.5	0.8	0.0	0.0	0.0	0.0	0.3	0.3	1.5
TN <sub>1</sub> -17	59.1	3.4	0.5	0.2	0.0	0.0	3.8	0.5	2.0	0.7	7.6	4.7	1.2	0.0	16.3
TN <sub>1</sub> -18	26.7	1.2	0.0	46.2	0.0	0.9	1.3	0.0	0.0	0.3	9.3	7.0	0.0	1.7	5.5
TN <sub>1</sub> -19	41.6	0.4	0.2	8.6	0.6	0.0	5.4	6.4	0.8	0.7	11.0	3.0	1.0	0.0	20.3
TN <sub>1</sub> -20	46.7	3.2	0.0	5.0	0.0	0.3	8.4	0.0	0.9	2.7	12.0	1.9	0.0	0.0	18.8
TN <sub>1</sub> -21	0.2	92.1	0.3	1.5	0.0	0.0	0.0	0.0	1.3	0.0	0.0	0.2	1.0	0.2	3.2
TN <sub>1</sub> -22	0.0	63.7	0.0	0.8	0.7	1.8	26.2	0.0	2.5	0.3	0.8	0.0	0.0	0.0	3.1
TN <sub>1</sub> -23	59.1	3.4	0.5	0.2	0.0	0.0	3.8	0.5	2.0	0.7	7.6	4.7	1.2	0.0	16.3
TN <sub>1</sub> -24	26.7	1.2	0.0	46.2	0.0	0.9	1.3	0.0	0.0	0.3	9.3	7.0	0.0	1.7	5.5
TN <sub>1</sub> -25	41.6	0.4	0.2	8.6	0.6	0.0	5.4	6.4	0.8	0.7	11.0	3.0	1.0	0.0	20.3
TN <sub>1</sub> -26	46.7	3.2	0.0	5.0	0.0	0.3	8.4	0.0	0.9	2.7	12.0	1.9	0.0	0.0	18.8
TN <sub>1</sub> -27	0.2	92.1	0.3	1.5	0.0	0.0	0.0	0.0	1.3	0.0	0.0	0.2	1.0	0.2	3.2
TN <sub>1</sub> -28	0.0	63.7	0.0	0.8	0.7	1.8	26.2	0.0	2.5	0.3	0.8	0.0	0.0	0.0	3.1

Anexo 33. Análisis semicuatitativo con MEB-EDS en extracto generados de la interacción de caliza y lixiviado N<sub>1</sub>.

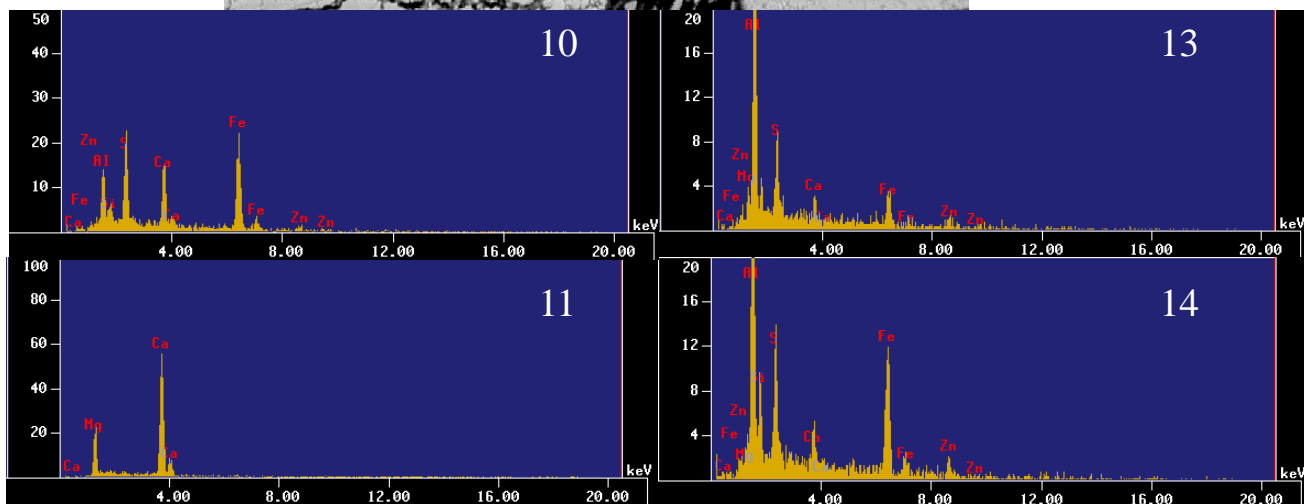
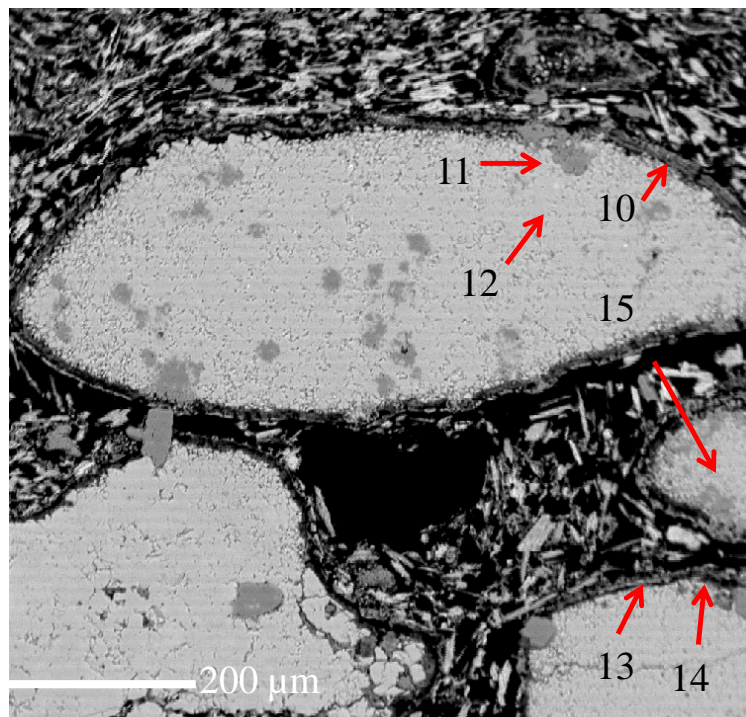
Elementos	Al	Ca	Cr	Cu	Cl	Fe	K	Mn	Mg	Na	Ni	P	S	Si	Ti	V	Zn
CN <sub>1</sub> -1	12.6	0.2	0.4	0.0	0.0	67.4	0.1	0.4	0.2	2.6	0.9	0.5	6.1	3.3	0.0	0.0	5.4
CN <sub>1</sub> -2	2.5	2.0	0.2	0.0	0.0	78.2	0.5	0.0	0.4	0.0	0.0	0.0	0.3	13.5	0.0	0.0	2.2
CN <sub>1</sub> -3	0.5	0.5	0.4	94.5	0.0	1.3	0.0	0.0	0.5	1.5	0.4	0.0	0.2	0.0	0.0	0.2	0.0
CN <sub>1</sub> -4	13.5	0.5	0.0	0.0	3.4	22.6	1.4	2.4	0.9	23.6	2.7	0.6	4.9	2.6	0.0	0.0	21.1
CN <sub>1</sub> -5	33.3	2.4	0.0	0.0	0.0	18.9	1.5	2.0	2.5	3.4	0.4	0.0	7.0	5.5	0.0	0.7	22.4
CN <sub>1</sub> -6	20.9	2.8	0.2	0.0	1.2	36.8	1.1	0.2	1.1	5.9	0.0	1.2	4.6	4.3	0.2	0.5	18.8
CN <sub>1</sub> -7	22.8	2.3	0.0	0.0	0.2	7.8	0.7	0.5	0.8	19.1	0.0	0.0	7.7	3.1	0.1	0.0	34.8
CN <sub>1</sub> -8	17.5	4.6	0.2	0.0	0.6	0.8	1.6	0.2	2.2	16.9	0.0	1.6	6.5	4.3	0.7	0.0	42.4
CN <sub>1</sub> -9	24.6	2.1	0.0	0.0	0.7	0.7	0.4	0.1	3.0	13.2	0.4	1.1	8.9	0.5	0.2	0.0	44.0
CN <sub>1</sub> -10	0.842	0.165	0.0	0.0	0.0	94.64	0.0	0.0	0.0	0.013	0.387	0.029	0.323	0.119	3.481	0.0	0.0
CN <sub>1</sub> -11	0.70	0.18	0.76	0.00	0.00	87.96	0.19	0.00	0.64	1.00	0.36	0.83	0.00	6.82	0.19	0.38	0.00
CN <sub>1</sub> -12	34.03	2.05	1.81	0.00	0.00	18.92	0.23	0.33	2.37	19.33	0.30	0.00	17.01	3.62	0.00	0.00	0.00
CN <sub>1</sub> -13	0.00	94.92	0.00	0.00	0.00	0.00	0.52	0.00	0.00	0.72	2.93	0.00	0.91	0.00	0.00	0.00	0.00
CN <sub>1</sub> -14	15.89	2.10	0.35	0.00	0.00	63.73	0.00	0.96	0.00	2.43	0.00	0.00	5.73	6.07	1.45	1.28	0.00
CN-15	13.46	0.46	0.00	0.00	3.42	22.65	1.36	2.37	0.85	23.57	2.73	0.57	4.86	2.55	0.00	0.00	21.14
CN-16	0.18	94.69	0.16	0.00	0.00	0.00	0.00	0.10	1.84	1.71	0.00	0.00	0.00	1.32	0.00	0.00	0.00
CN-17	33.35	2.43	0.00	0.00	0.00	18.86	1.46	1.99	2.48	3.43	0.42	0.00	7.01	5.53	0.00	0.65	22.40
CN-18	20.86	2.81	0.19	0.00	1.24	36.85	1.15	0.19	1.08	5.94	0.00	1.21	4.60	4.33	0.19	0.54	18.83
CN-19	22.83	2.32	0.00	0.00	0.24	7.82	0.70	0.47	0.82	19.13	0.00	0.00	7.68	3.13	0.05	0.00	34.82
CN-20	17.45	4.64	0.21	0.00	0.60	0.78	1.59	0.17	2.22	16.93	0.00	1.59	6.53	4.26	0.66	0.00	42.38
CN-21	24.58	2.06	0.00	0.00	0.75	0.75	0.40	0.10	2.99	13.24	0.43	1.11	8.88	0.54	0.18	0.00	43.99
CN-22	26.25	3.85	1.03	0.00	1.17	36.14	0.06	1.24	0.00	0.00	0.00	0.00	7.34	7.47	0.00	0.33	15.12

Anexo 34. Imagen y espectros obtenidos con MEB-EDS de extractos generados de lutita en contacto con  $N_1$ .

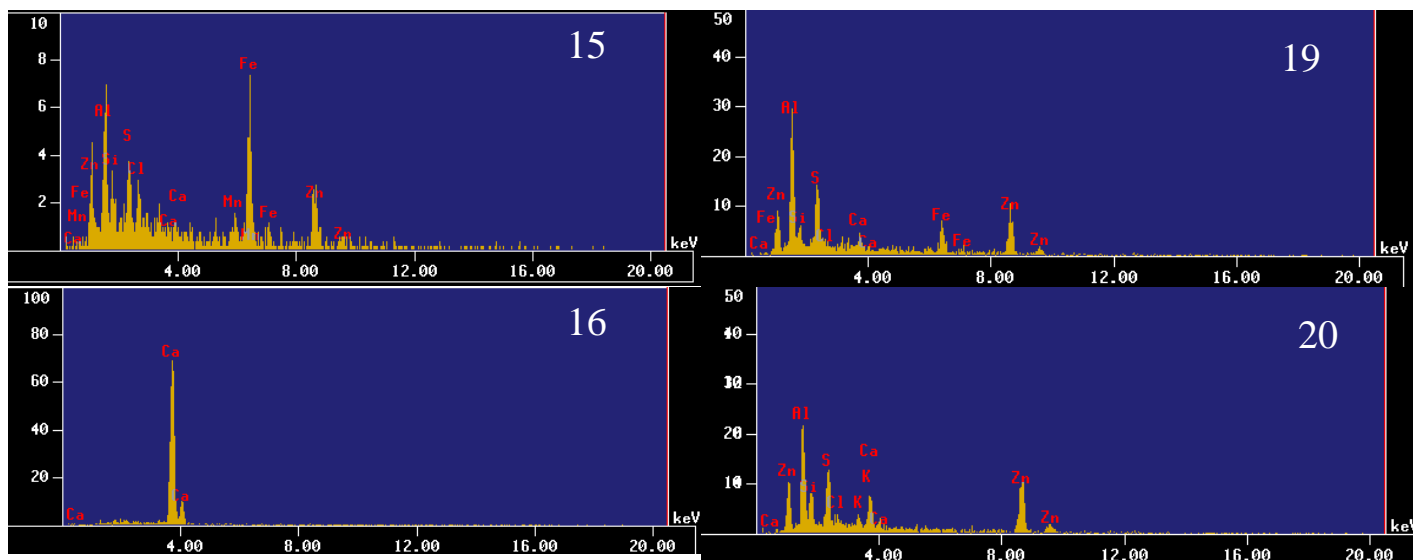
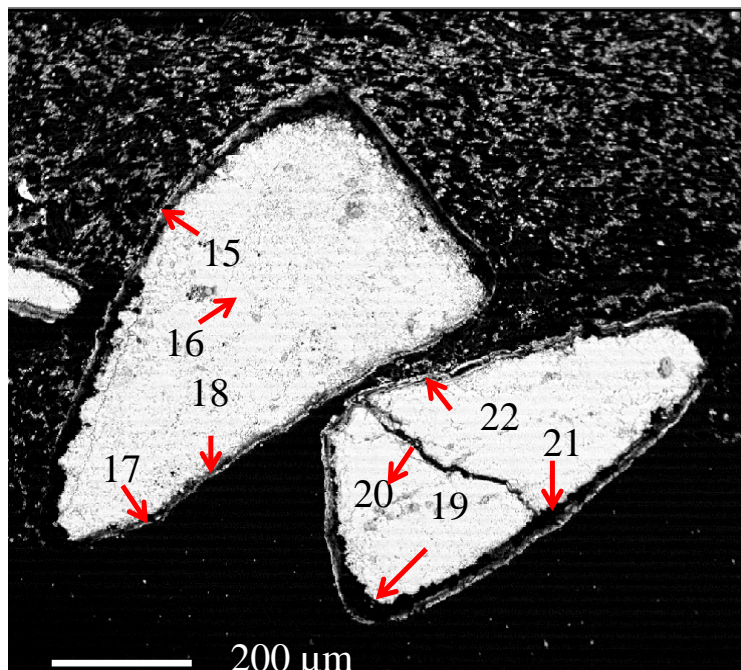




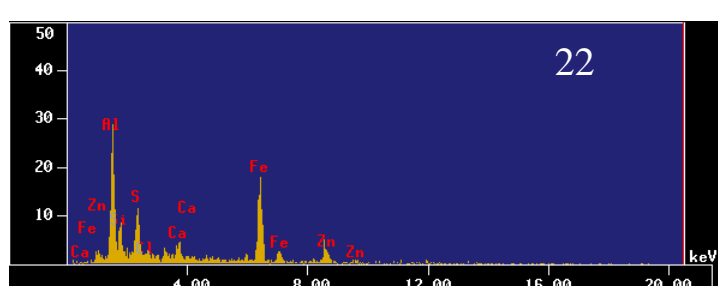
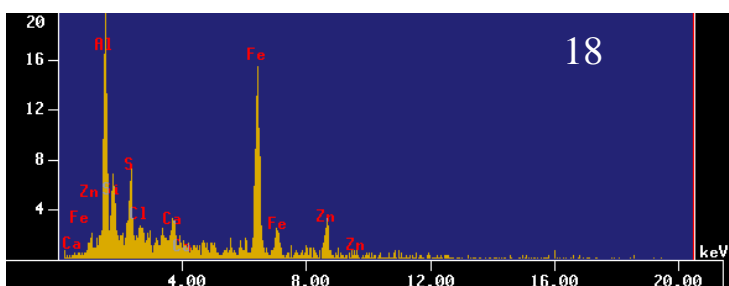
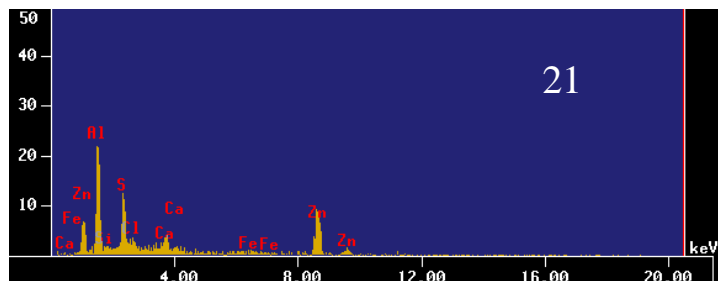
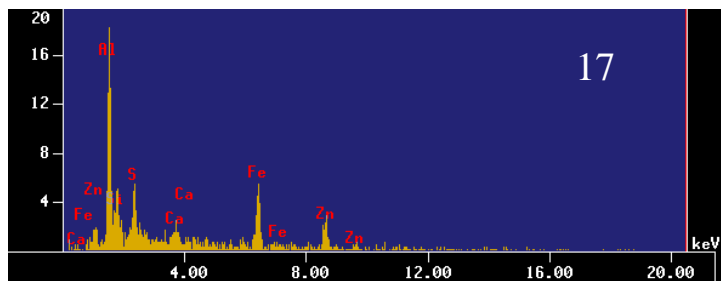
Anexo 35. Imagen y espectros obtenidos con MEB-EDS de extractos generados de terrero y lixiviado N<sub>1</sub>.



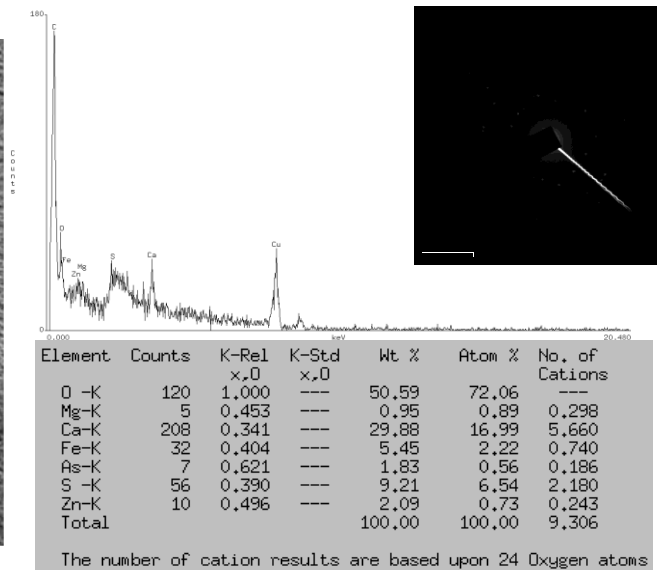
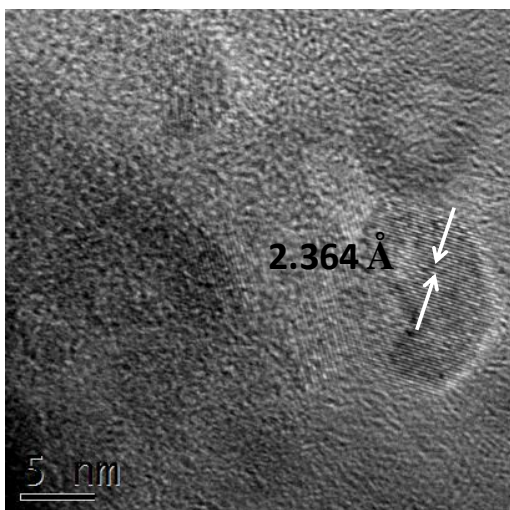
Anexo 36. Imagen y espectros obtenidos con MEB-EDS de extractos generados de caliza en contacto con lixiviado  $N_1$ .



Anexo 37. Espectros obtenidos con MEB-EDS de extractos generados de caliza en contacto con lixiviado N<sub>1</sub>.



**Anexo 38. Imagenes, espectros, patrones de dispersión electrónica, y química obtenido con TEM-AR, en extractos de terrero La Concha**



**Anexo 39. Sitios de muestreo de los lixiviados naturales.**



**Anexo 40. Sitios de muestreo de rocas y terreros**

**Caliza**



**Terrero**



**Lutita**



Anexo 41. Imagen base a partir de donde fue generado el mapeo elemental con la técnica de MEB-EDS.

