



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

Facultad de Química

“Caracterización y comportamiento
de sales eflorescentes provenientes de
jales mineros”

Tesis

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

QUÍMICA

Presenta

Daniela Berenice Ponce Pérez



Ciudad universitaria, CDMX

2016



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: **Profesor: Francisco Rojo Callejas**
VOCAL: **Profesor: Irma Cruz Gavilán García**
SECRETARIO: **Profesor: Mario Villalobos Peñalosa**
1er. SUPLENTE: **Profesor: Patricia Días Arista**
2° SUPLENTE: **Profesor: Elizabeth Reyes López**

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

U.N.A.M INSTITUTO DE GEOLOGÍA, LABORATORIO
DE GEOQUÍMICA AMBIENTAL.

Asesor de tema:

Dr. Mario Villalobos Peñalosa

Sustentante

Daniela Berenice Ponce Pérez

Resumen

La investigación sobre los mecanismos y comportamiento de contaminantes en ambientes de desechos mineros con climas áridos y semi-áridos es escasa, comparada con aquella en ambientes más húmedos, y de la cual se esperan ciertas diferencias importantes. Una de ellas consiste en la formación y persistencia de sales (solubles) eflorescentes, conteniendo además de hierro, otros elementos potencialmente tóxicos. Dichas sales se forman en ambientes en los que la evaporación supera la lixiviación o drenaje acuoso, y la falta de humedad predice su persistencia a través de ciclos anuales de lluvias y secas, y una transformación más lenta que en ambientes húmedos hacia sólidos insolubles. Además, el calentamiento global provocará entre otras cosas el aumento de temporadas de sequías en algunos lugares, incrementando los problemas potenciales que pueda ocasionar la presencia de dichas sales en ambientes mineros áridos y semi-áridos.

El presente trabajo de investigación se enfoca en la caracterización y comportamiento de las sales eflorescentes de tres diferentes sitios mineros de México,

dos de ellos localizados en el estado de Sonora y uno en Guerrero. Las técnicas utilizadas llevadas a cabo en dicha investigación fueron: Difracción de Rayos X (DRX) de polvos para conocer su mineralogía, seguida de una disolución en medio acuoso para la determinación analítica de su composición elemental por medio de Espectroscopia de Emisión Óptica por Plasma (ICP-OES). Finalmente se determinó su posible comportamiento al respirarse, elevando el pH a valores de 7, para simular el que se amortigua en los líquidos pulmonares.

Índice

Capítulo 1	1
Introducción.....	2
Objetivo general	4
Objetivos específicos	4
Alcances y limitaciones	5
Hipótesis	5
Capítulo 2	7
Generalidades.....	8
Procesos mineros	9
Minería en México	10
Residuos mineros	11
Jales mineros.....	12
Procesos de oxidación	13
Sales eflorescentes.....	14
Emisión de polvo.....	20
Toxicidad.....	21
Procesos de disolución, precipitación y sorción	25
Disolución	26
Precipitación	27
Sorción.....	29
Especiación Química a través de Modelación termodinámica.....	31
Métodos de análisis	34
Difracción de rayos X.....	34
Espectroscopia de emisión óptica por plasma	36
Capítulo 3	41

Características físicas	42
Marco geográfico	42
Clima	46
Relieve	50
Procesos mineros	53
Capítulo 4	56
Metodología	57
Material y equipo	66
Identificación de fases sólidas	66
Difracción de rayos X (DRX)	67
Disolución acuosa de la muestra	67
Precipitación de las muestras en disolución	68
Modelación de especies químicas (MINEQL+)	68
Capítulo 5	69
Descripción general	70
Análisis de sales en la mina “El Tecolote” en Sonora; a las cuales se ajustó el pH a 7	74
Muestra: Clave S1	74
Muestra: Clave S2	83
Análisis generales de sales de la mina “El Tecolote”	87
Análisis de sales en la mina “La Caridad” en Sonora; a la cual se ajustó el pH a 7	92
Muestra: Clave S3-II	92
Análisis generales de las sales en la mina “La Caridad”	98
Análisis de sales en la mina “Remedios” en Taxco de Alarcón, Guerrero	101
Muestra: Clave JT-03	101

Muestra: Clave JT-04	106
Muestra: Clave JT-05	114
Muestra: Clave JT-48	121
Análisis de sales en la mina “Xochula” en Taxco de Alarcón	126
Muestra: Clave JH-35	126
Muestra: Clave JH-39	133
Comparación de reducción elemental al ajustar el pH a 7, por elemento	140
Resumen de los 3 sitios de estudio	143
Capítulo 6	145
Bibliografía	151
Internet	154
Anexos	157

Índice de diagramas

Diagrama 1 Especiación en función del pH de Cu(II), de la muestra S1.	79
Diagrama 2 Especiación en función del pH de Al(III) de la muestra S1.	82
Diagrama 3 Especiación en función del pH de Cu(II) de la muestra S3-II.	96
Diagrama 4 Especiación en función del pH de Al(III) de la muestra JT-03.	104
Diagrama 5 Especiación en función del pH de Al(III) de la muestra JT-04.	110
Diagrama 6 Especiación en función del pH de Cu(II) de la muestra JT-04.	111
Diagrama 7 Especiación en función del pH de Ca(II) de la muestra JT-04.	112
Diagrama 8 Especiación en función del pH de Al(III) de la muestra JT-05.	117
Diagrama 9 Especiación en función del pH de Cu(II) de la muestra JT-05.	118
Diagrama 10 Especiación en función del pH de Ca(II) de la muestra JT-05.	119
Diagrama 11 Especiación en función del pH de Al(III) de la muestra JT-48.	124
Diagrama 12 Especiación en función del pH de Al(III), de la muestra JH-35.	130
Diagrama 13 Especiación en función del pH de Ca(II), de la muestra JH-35.	131
Diagrama 14 Especiación en función del pH de Al(III) de la muestra JH-39.	136
Diagrama 15 Especiación en función del pH de Ca(II) de la muestra JH-39.	137
Diagrama 16 Especiación en función del pH de Cu(II) de la muestra JH-39.	138

Índice de figuras

Figura 1. Composición en volumen de un suelo superficial en buenas condiciones para el crecimiento	8
--	---

Figura 2 Esquema representativo del proceso de formación de sales eflorescentes procedentes de un jal minero y su movilidad en zonas de clima árido.....	18
Figura 3 Mecanismos de sorción de un ion en la interfaz agua/mineral; adsorción, absorción, desorción y precipitación.	30
Figura 4 Ley de Bragg.....	36
Figura 5 Espectroscopio de Emisión Óptica por Plasma (ICP-OES). 37	
Figura 6 Componentes del espectrofotómetro de emisión óptica.....	39
Figura 7 Diagramas de flujo de la metodología aplicada a las sales eflorescentes de los jales de la mina “El Tecolote” y “La Caridad” en Sonora.	64
Figura 8 Diagramas de flujo de la metodología aplicada a las sales eflorescentes en los jales de Taxco de Alarcón en Guerrero en las minas “Remedios” y “Xochula”.	65
Figura 9 Difractogramas de las muestras S1 y S2.....	157
Figura 10 Difractogramas de las muestras S3 y S4.....	158
Figura 11 Difractogramas de las muestras S5 y S6.....	158
Figura 12 Difractogramas de las muestras S1-II y S3-II.	158
Figura 13 Difractograma de las muestras S9-II.	158

Índice de fotografías

Fotografía 1 Sales eflorescentes en suelo.....	15
Fotografía 2 Sales eflorescentes en construcciones.	16
Fotografía 3 Sales eflorescentes en jales mineros de la mina “El Tecolote” en Pitiquito, Sonora (2015).....	16
Fotografía 4 Puntos de muestreo en la mina “El Tecolote”.	58
Fotografía 5 Ubicación de puntos de muestreo S1, S2, S3 y S4 en la mina “El Tecolote” (2015).....	58
Fotografía 6 Horizontes de muestreo de tres muestras (S1, S2 y S5) (2015).	60
Fotografía 7 Horizonte de jal en la mina “El Tecolote” en Pitiquito, Sonora. (2015).....	72
Fotografía 8 Superficie del jal de la mina “La Caridad” en Nacozaari de García, Sonora.	72
Fotografía 9 Horizonte de jal minero de Taxco en Guerrero.	73

Índice de gráficas

Gráfica 1 Comparación de concentraciones [mmol/g] de elementos mayoritarios previo y posterior al ajuste de pH, de la muestra S1.	75
Gráfica 2 Comparación de concentraciones [μmol/g] de elementos minoritarios previo y posterior al ajuste de pH, de la muestra S1.	80
Gráfica 3 Comparación de concentraciones [mmol/g] de elementos mayoritarios previo y posterior al ajuste de pH, de la muestra S2.	84
Gráfica 4 Comparación de concentraciones [μmol/g] de elementos minoritarios previo y posterior al ajuste de pH, de la muestra S2.	86
Gráfica 5 Comparación de concentraciones [mmol/g] de elementos mayoritarios previo y posterior al ajuste de pH, de la muestra S3-II.	93
Gráfica 6 Comparación de concentraciones [mmol/g] de elementos minoritarios previo y posterior al ajuste de pH, de la muestra S3-II.	97
Gráfica 7 Comparación de concentraciones [mmol/g] de elementos mayoritarios previo y posterior al ajuste de pH, de la muestra JT-03.	102
Gráfica 8 Comparación de concentraciones [mmol/g] de elementos minoritarios previo y posterior al ajuste de pH, de la muestra JT-03.	105
Gráfica 9 Comparación de concentraciones [mmol/g] de elementos mayoritarios previo y posterior al ajuste de pH, de la muestra JT-04.	108
Gráfica 10 Comparación de concentraciones [mmol/g] de elementos minoritarios previo y posterior al ajuste de pH, de la muestra JT-04.	113
Gráfica 11 Comparación de concentraciones [mmol/g] de elementos mayoritarios previo y posterior al ajuste de pH, de la muestra JT-05.	115
Gráfica 12 Comparación de concentraciones [mmol/g] de elementos minoritarios previo y posterior al ajuste de pH, de la muestra JT-05.	120

Gráfica 13 Comparación de concentraciones [mmol/g] de elementos mayoritarios previo y posterior al ajuste de pH, de la muestra JT-48.....	122
Gráfica 14 Comparación de concentraciones [mmol/g] de elementos minoritarios previo y posterior al ajuste de pH, de la muestra JT-48.....	125
Gráfica 15 Comparación de concentraciones [mmol/g] de elementos mayoritarios previo y posterior al ajuste de pH, de la muestra JH-35.....	128
Gráfica 16 Comparación de concentraciones [mmol/g] de elementos minoritarios previo y posterior al ajuste de pH, de la muestra JH-35.....	132
Gráfica 17 Comparación de concentraciones [mmol/g] de elementos mayoritarios previo y posterior al ajuste de pH, de la muestra JH-35.....	134
Gráfica 18 Comparación de concentraciones [mmol/g] de elementos minoritarios previo y posterior al ajuste de pH, de la muestra JH-39.....	139
Gráfica 19 Comparación de concentraciones [mmol/g] de elementos (a)Mg y (b)Zn previo y posterior al ajuste de pH a ca. 7, de todas las muestras.	141
Gráfica 20 Comparación de concentraciones [mmol/g] de elementos (a)Al y (b)Fe previo y posterior al ajuste de pH a ca. 7, de todas las muestras.	143

Índice de mapas

Mapa 1 Mina “El Tecolote” en Pitiquito, Sonora; la mina “La Caridad” en Nacozeni de García, Sonora	44
Mapa 2 Minas “Remedios” y” Xochula” en Taxco de Alarcón, Guerrero.	45
Mapa 3 Condiciones climatológicas del municipio de Pitiquito, Sonora.	47
Mapa 4 Condiciones climatológicas del municipio de Nacozeni de García.	48
Mapa 5 Condiciones climatológicas del municipio de Taxco de Alarcón, Guerrero.	49
Mapa 6 Relieves del municipio del municipio de Pitiquito, Sonora.	51

Mapa 7 Relieves del municipio del municipio de Nacozeni de García, Sonora.....	52
Mapa 8 Relieves del municipio del municipio de Taxco de Alarcón, Guerrero.....	53

Siglas y acrónimos

ACGIH: Association Advancing Occupational and Environmental Health
atm: atmósferas
ATSDR: Agency for Toxic Substances and Disease Registry
c: Velocidad de la luz
C: Concentración
d: Distancia
DHHS: Department of Health and Human Services
E: Energía
EPA: Environmental Potential Agency
h: Constante de Planck
HDL: High Density Lipoprotein
I: Intensidad de la radiación
IAP: Producto de actividad iónica
IARC: International Agency for Research on Cancer
IS: Índice de saturación
Kc: Constante de formación
Kps: Constante de solubilidad
M: Molaridad
OSHA: Occupational Safety and Health Administration,
*P*₀: Potencia radiante de la luz incidente
pH: Potencial de hidrógeno
Θ: Ángulo
λ: Longitud de onda
v: Frecuencia

Capítulo 1

Introducción

Introducción

El fenómeno de eflorescencia es el proceso de conversión espontánea en polvo de diversas sales al perder sus aguas de cristalización, parcial o totalmente. En el ambiente las sales eflorescentes se acumulan en época de secas en las superficies de matrices sólidas, y al llegar la época de lluvias éstas se disuelven y viajan hacia el interior de dichas matrices, aumentando su concentración en el flujo acuoso, y dando lugar a un ciclo continuo de formación, disolución, concentración y nuevamente formación de sales eflorescentes. Este fenómeno se lleva a cabo en sistemas de suelos, concretos en construcciones y jales mineros. Estos últimos son los desechos sólidos provenientes de la actividad minera, los cuales son almacenados en grandes cantidades en presas o pilas alrededor de los sitios mineros.

Las sales eflorescentes provenientes de jales mineros se forman principalmente por la oxidación de los sulfuros metálicos contenidos originalmente en los jales, formando sulfatos, y se espera que estén compuestas de hierro (II), calcio, y potencialmente de otros iones metálicos altamente tóxicos. Dada su alta solubilidad acuosa y sus pequeños

tamaños de partícula es de esperar que causen problemas ambientales tanto en la fase acuosa como en la fase atmosférica, al ser acarreadas por el viento.

La movilidad preferencial de estas sales en climas áridos se lleva a cabo por vías aéreas, arrastrándolas como partículas y dispersándolas para ser inhaladas por la biota y/o seres humanos. Así, al incorporarse a un ambiente húmedo como lo es el pulmón y disolverse en el sistema respiratorio, son fuente de problemas potenciales a la salud.

Dada su prevalencia en zonas áridas, y debido a que no existe mucha investigación básica sobre contaminación por residuos mineros en dichas zonas, se han realizado muy pocos trabajos sobre caracterización y comportamiento de estas sales de los ambientes donde se generan. En la presente tesis se recolectaron y caracterizaron muestras de sales eflorescentes que se forman en tres zonas mineras: dos se ubican en el estado de Sonora, y una en Taxco, Guerrero.

Las técnicas de caracterización fueron: Difracción de Rayos X (DRX) de polvos para conocer su mineralogía; y disolución acuosa seguida de pH, y determinación de la composición elemental por medio de Espectroscopia de

Emisión Óptica por Plasma (ICP-OES). Finalmente se determinó su comportamiento de solubilidad al elevar el pH a valores cercanos a 7, que corresponde al que se amortigua en los líquidos pulmonares.

Este trabajo de tesis se planteó con los siguientes:

Objetivo general

- ✿ Caracterizar las sales eflorescentes provenientes de tres sitios de jales mineros de México: mina “El Tecolote” en Pitiquito, Sonora; mina “La Caridad” en Nacozari de García, Sonora; y las minas: “Remedios” y “Xochula” localizadas en Taxco de Alarcón, Guerrero.

Objetivos específicos

- ✿ Reconocer mineralógicamente las sales eflorescentes por medio de la técnica de Difracción de Rayos X de polvos.
- ✿ Analizar el pH y composición elemental de las sales eflorescentes en solución acuosa, a través de la técnica de Espectroscopia de Emisión Óptica por Plasma (ICP-OES).
- ✿ Analizar las concentraciones de elementos remanentes al realizar la simulación del pH de los pulmones ajustando a pH 7.

-
- ❄ Modelar el comportamiento en disolución de las sales eflorescentes en función del pH, utilizando el programa de especiación química MINEQL+.

Alcances y limitaciones

- ❄ Las muestras analizadas en los jales de las minas en Taxco de Alarcón, se obtuvieron de una investigación previa sobre la caracterización mineralógica de sulfatos superficiales en esta zona, al igual que las muestras obtenidas de la mina “La Caridad” en Nacozari de García, Sonora.
- ❄ Se llevó a cabo un análisis de 15 elementos mayoritarios y minoritarios (Al, As, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Na, Pb, Tl y Zn) que complementaron el estudio mineralógico por Difracción de Rayos X.

Hipótesis

Las sales eflorescentes provenientes de jales mineros contendrán hierro y calcio, acompañados de elementos potencialmente tóxicos solubles en agua, en diferentes concentraciones, lo cual representará un riesgo importante

a la salud humana y a la biota, principalmente a través de las vías respiratorias.

Los análisis elementales serán cruciales para realizar un análisis mineralógico completo de las sales a través de difracción de rayos X, siendo esta última técnica por sí sola insuficiente para caracterizarlos de forma certera, dada la similitud en las estructuras de sulfatos análogos de diferentes elementos.

Simulando el pH de los pulmones con un ajuste en las soluciones acuosas de sales eflorescentes, no se tendrá un efecto significativo en su solubilidad.



Capítulo 2

Marco teórico

Generalidades

El suelo es un sistema natural conformado a partir de mezclas de minerales y restos orgánicos. Se considera trifásico y dinámico; formado por materia inorgánica (minerales), materia orgánica, agua y aire (*Figura 1*). Se encuentra bajo la influencia de medios biológicos y climáticos, resultando la precipitación y temperatura factores dominantes en la formación del suelo. En climas húmedos existe una lixiviación de materiales desde la superficie al interior del suelo; en climas secos se lleva a cabo un efecto inverso en que éstos son arrastrados en dirección a la superficie (Seoáñez, 1999).

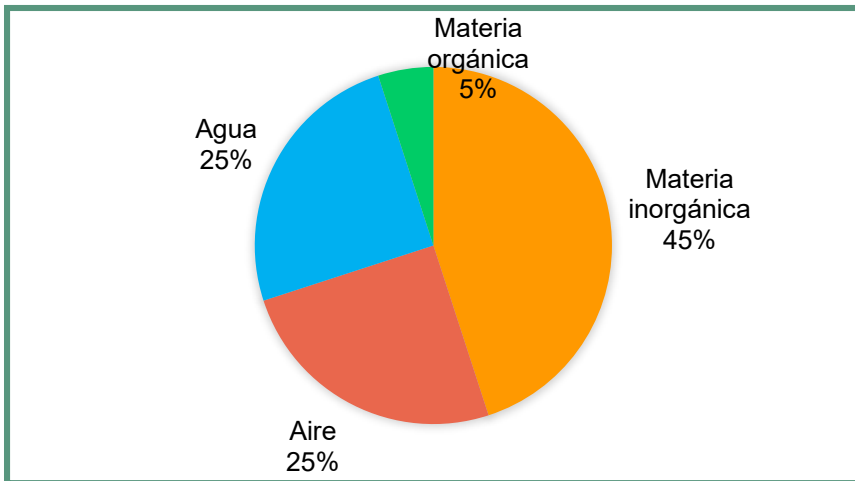


Figura 1. Composición en volumen de un suelo superficial en buenas condiciones para el crecimiento (Buckman, 1991).

La composición química del suelo se encuentra influenciada por la topografía y el tiempo de desarrollo ya que afectan la distribución, retención y drenaje de agua superficial, trayendo como consecuencia el intemperismo del suelo (Cepeda, 1991).

Un mineral se define como un sólido formado por elementos dispuestos en una orientación cristalina (estructura característica), en la que pueden existir sustituciones parciales de elementos isomórficos por otros sin una modificación cristalina. Estas combinaciones de minerales forman la mayoría de los elementos de la corteza terrestre: Los llamados minerales primarios constituyen la fuente original de los elementos químicos en las rocas madres formadoras de los suelos. Los minerales secundarios, junto con la materia orgánica son la fracción más activa de los suelos; se originan por reacciones químicas o procesos físicos y biológicos sobre los minerales primarios (Cepeda, 1991).

Procesos mineros

La minería es una actividad de gran utilidad para el hombre y es muy antigua; afecta al ambiente (suelos, atmósfera, cuerpos de agua superficial y subterránea) debido a la

generación en grandes cantidades de desechos sólidos (jales), líquidos (aguas residuales) y gaseosos (humos y partículas). A medida que avanza la explotación de una mina puede cambiar la composición mineral y generar diferentes cantidades de residuos; sin embargo, todos los sistemas en la naturaleza tienen el potencial de ser cíclicos, esto quiere decir que todo residuo de un proceso puede convertirse en producto de otro. La composición de residuos sólidos es dependiente de las especies minerales presentes en los yacimientos, del proceso de extracción y de la manera de disposición, por lo que cada caso se convierte en un problema particular (INE, Residuos Peligrosos en México, 1997).

Minería en México

La minería en México es una de las actividades económicas de mayor tradición, practicada desde la época prehispánica y fuente de la expansión regional desde la colonia.

Hoy, la actividad minera contribuye positivamente como generadora de divisas, mediante la exportación, conserva una aportación ascendente a la economía nacional y una notable participación en la producción mundial. Ha tenido una influencia relevante en la orientación de los elementos

troncales de la infraestructura del transporte. Además, proporciona directamente alrededor de doscientos veinte mil ocupaciones (lo que representa el uno por ciento de los empleos generados en todo el país) (INE, 1994).

La minería en estados como Sonora y Guerrero representa una actividad de suma importancia, desde la época prehispánica en Taxco de Alarcón en Guerrero con la extracción de plata, hasta la zona minera de Nacozari de García en Sonora, cuyo depósito de cobre es uno de los más importantes en México y a nivel internacional.

Residuos mineros

“La minería tiene un alto costo ambiental, la extracción de elementos produce un alto impacto a nivel mundial, se ha estimado que cada año la producción de residuos sólidos productos de la minería actualmente coinciden con la cantidad de materiales movidos por procesos geológicos globales en la Tierra, siendo esto varios miles de millones de toneladas por año. Muchos de estos residuos contienen compuestos como arsénico, plomo y cianuro en concentraciones que representan un riesgo para los ecosistemas y la salud humana” (Hudson-Edwards et al., 2011).

Jales mineros

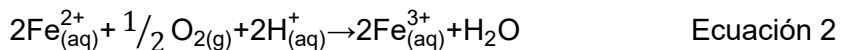
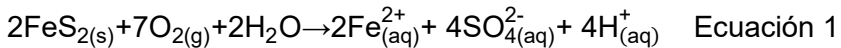
Durante los procesos mineros, los residuos o jales mineros formados de diferentes procesos de extracción son acumulados en grandes pilas o presas muchas de las cuales han sido abandonadas, generalmente a la intemperie. El impacto de estos sitios de jales enriquecidos con materiales sólidos, frecuentemente en tamaños de partícula muy finos, proviene de las altas concentraciones de elementos potencialmente tóxicos, actuando como fuentes persistentes de contaminantes, lo que afecta ecosistemas circundantes y áreas residenciales (Schaidler et al., 2007).

Las condiciones a las que se someten las superficies de los jales mineros alteran la biodisponibilidad de residuos metálicos. Estos se caracterizan por su bajo tamaño de partícula, presencia de sales altamente solubles, altas concentraciones de elementos tóxicos y pH bajos; dando como resultado ausencia de vegetación que cubra la superficie y pueda evitar un incremento de dispersión de partículas debido a la erosión causada por el aire y el agua (Root et al., 2015).

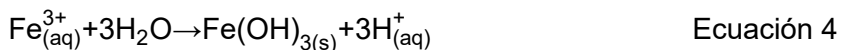
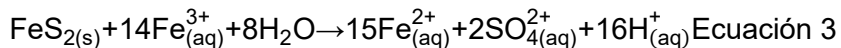
Procesos de oxidación

La meteorización de los jales mineros comienza con la disolución oxidativa de desechos comúnmente ricos en pirita (FeS_2), en los cuales el azufre se encuentra en forma química altamente reducida, provocando la liberación a la fase acuosa de sulfatos, iones metálicos y protones. La formación de Fe (III) y protones promueve aún más las reacciones superficiales, disolución de minerales, y por último efectos de meta-estabilidad geoquímica de fases secundarias (Masindi, 2016).

Este proceso de oxidación (Ecuaciones 1-4) da lugar al llamado drenaje ácido de mina (DAM), por la oxidación de pirita en presencia de aire y agua:



El Fe^{3+} formado contribuye a la oxidación e hidrólisis de la pirita, siempre que se encuentre en contacto con el agua (Ecuaciones 3 y 4), produciendo grandes cantidades de protones:

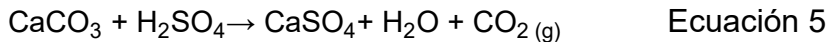


(Masindi, 2016)

Además, en medio ácido la oxidación se cataliza por bacterias, especialmente por especies como el *Thiobacillus* y *Leptospirillum* (Nordstrom and Survey, 2012).

La precipitación de hierro ocurre inicialmente en forma de ferrihidrita, cuya gradual deshidratación da lugar a formación de minerales de (hidr)óxidos de Fe(III) más estables, como lo es la goethita (FeOOH) (Alloway, 1995).

Una reacción secundaria en ambientes calcáreos es la formación de CaSO₄ (yeso) debido al exceso de SO₄²⁻ producto de la oxidación de la pirita (Ecuación 1 y 3) y de CaCO₃ presentes en la mineralogía del suelo (Ecuación 5)



Sales eflorescentes

Se define el fenómeno de eflorescencia como la conversión espontánea en polvo de diversas sales al perder el agua de cristalización (RAE, 2016), por lo menos parcialmente. Debido a lo anterior, las sales eflorescentes son comúnmente asociadas a periodos de sequía y climas áridos, formándose en la superficie de matrices sólidas

como lo son sistemas de suelos, concretos en construcciones y jales mineros (*Fotografías 1, 2 y 3*).

La formación y disolución de estas sales juega un papel importante en el almacenamiento y transporte de iones metálicos y protones. Su composición es el reflejo de los procesos químicos al evaporarse el agua llevados a cabo en la matriz de formación (Murray et al., 2014).



Fotografía 1 Sales eflorescentes en suelo. Fuente:
<http://www.madrimasd.org/blogs/universo/2013/12/17/144776>



Fotografía 2 Sales eflorescentes en construcciones. Fuente: <http://www6.uniovi.es/usr/fblanco/TEMAII.2.6.QUIMICAS.pdf>



Fotografía 3 Sales eflorescentes en jales mineros de la mina "El Tecolote" en Pitiquito, Sonora (2015).

Las sales eflorescentes procedentes de jales mineros (*e.g.*, *Fotografía 3*) se originan cuando los sulfatos específicos formados, producto de la oxidación de sulfuros metálicos, son altamente solubles (Nordstrom and Survey, 2012).

En periodos de climas húmedos, la lluvia, agua superficial y/o subterránea disuelven las sales sulfatadas contenidas en el jal minero, lo que incrementa su concentración en los flujos de residuos. El comportamiento de los iones principales en los procesos de evaporación se describe con base en el modelo de Hardie-Eugster, el cual interpreta la química del agua sometida a evaporación en términos de una sucesión dividida geoquímicamente, dependiendo de los componentes químicos iniciales del agua y las concentraciones de iones principales (*Figura 2*) Comúnmente los minerales eflorescentes pueden almacenar cantidades significativas de iones metálicos como Cu, Co, Zn, y precipitarse en diferentes fases minerales. (Sracek et al., 2010).

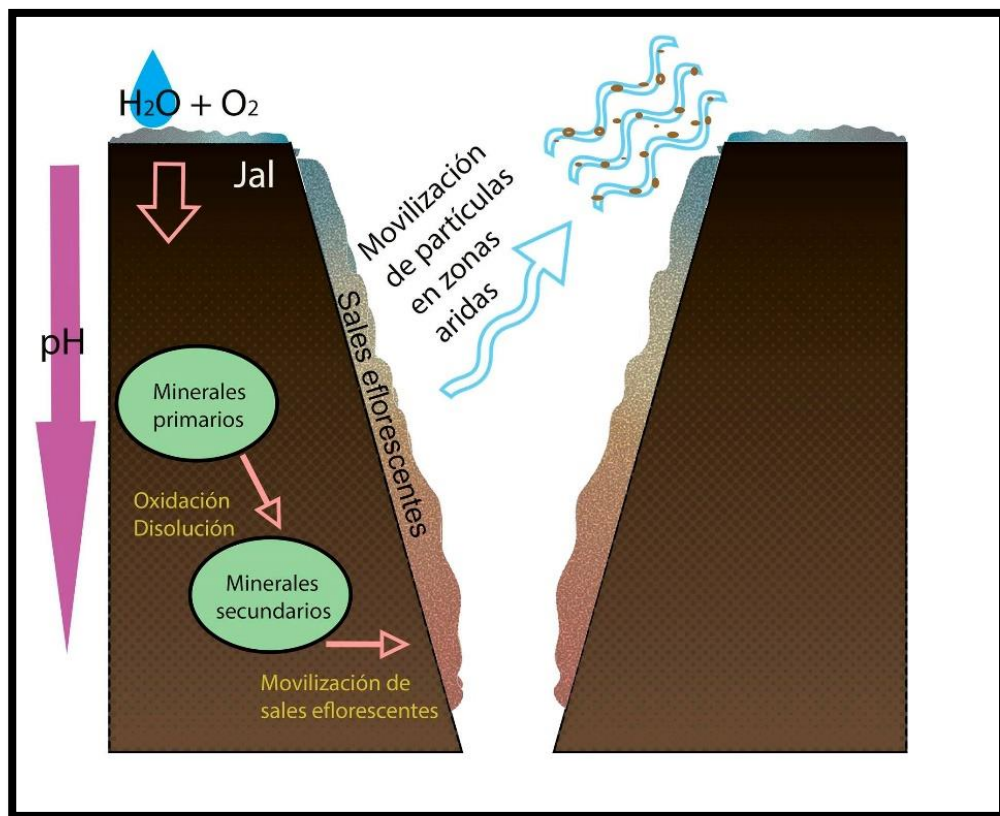


Figura 2 Esquema representativo del proceso de formación de sales eflorescentes procedentes de un jal minero y su movilidad en zonas de clima árido. Fuente: Autoría propia

En la *Tabla 1* se muestra de forma simplificada los tipos generales de sales eflorescentes sulfatadas que se pueden formar con cationes metálicos divalentes y/o trivalentes. Muchos minerales solubles han sido simplificados en la siguiente tabla

Tabla 1 Minerales solubles con diferentes iones metálicos (Murray et al., 2014)

Fórmula general	M Cationes divalentes	R Cationes trivalentes
MSO₄ *nH ₂ O	Fe, Mn, Co, Ni, Mg, Cu o Zn	-
R₂(SO₄)₃ *nH ₂ O	-	Al, Fe
MR₂(SO₄)₂ *nH ₂ O	Fe, Mn, Co, Ni, Mg, Cu o Zn	Al, Fe, Cr
MR₂(SO₄)₆(OH)₂ *20H ₂ O	Fe, Mn, Co, Ni, Mg, Cu o Zn	Al, Fe

Los sulfatos y/o hidróxidos minerales de baja solubilidad se dividen en dos grupos: nanopartículas microcristalinas de hierro y aluminio (schwertmannita, ferrihidrita, gibbsita o alunógeno), y nanopartículas de macrocristalinidad (Murray et al., 2014).

Existen pocos estudios de caracterización de procesos geoquímicos que ocurren en jales mineros localizados en regiones de climas áridos o semi-áridos. En un estudio reciente en una zona semi-árida de Arizona, se encontró que a pesar de la oxidación casi total de sulfuros a sulfatos por la exposición de O₂ y H₂O por casi cinco décadas, éstos se mantienen en el horizonte de jales estudiado en su totalidad, es decir, no han sufrido pérdidas por lixiviación. Las sales sulfatadas, (hidr)óxidos de hierro y jarositas tienden a formar granos finos, lo que aumenta su

probabilidad de ser transportadas vía aérea, especialmente en periodos de sequía (Hayes et al., 2014).

Este comportamiento da como resultado que jales mineros ubicados en regiones de climas áridos y semi-áridos signifiquen un alto riesgo de toxicidad al medio ambiente y a la salud humana, debido a la emisión de polvos con altas concentraciones de elementos potencialmente tóxicos. En caso de las sales eflorescentes, los polvos transportados además se caracterizan por su total solubilidad acuosa.

Emisión de polvo

Aunque existen fuentes de contaminación natural, cantidades significativas de polvos se emiten antropogénicamente. Las principales vías de transporte de contaminantes en el medio ambiente son a través del agua, solución del suelo, biota y aire; siendo éste último un medio de transferencia común de partículas en zonas áridas o semi-áridas, incluyendo aerosoles y polvos. La minería, por las grandes cantidades de residuos que produce, es considerada una fuente persistente de contaminación que redistribuye partículas con altos contenidos de elementos potencialmente tóxicos. Debido a que las operaciones mineras hoy en día incluyen procesos de excavación, trituración, molienda, separación, fundición, refinación y

emisión de jales, producen grandes cantidades de polvo y aerosoles; provocando un riesgo de toxicidad al medio ambiente y a la salud humana (Csavina et al., 2012).

El mecanismo de transporte por aire irá teniendo mayor importancia al paso del tiempo, debido al excesivo aumento de uso del suelo y al incremento de temperaturas por el cambio climático.

Toxicidad

Las investigaciones realizadas sobre contaminación deben contemplar la toxicidad y el análisis de los elementos presentes, aunque sean elementos esenciales para la salud humana; para ello es necesario hacer referencia a las concentraciones máximas permisibles en agua y aire que no afectan la salud del ser humano y/o de la biota.

Existen tres criterios para establecer si un elemento a nivel traza es esencial para la salud humana, plantas o animales (Alloway, 1995):

- i) El organismo no puede crecer ni desarrollarse sin adquirir un elemento suplementario.
- ii) El elemento no puede ser totalmente remplazado.

-
- iii) El elemento tiene una influencia directa en el organismo y participa en el metabolismo.

Todos los elementos esenciales, sin embargo, presentan concentraciones por encima de las cuales se convierten en tóxicos.

Los elementos que no son considerados esenciales no proveen ningún beneficio a los organismos, pero se regulan a través de concentraciones máximas permisibles a las que el ser humano puede estar expuesto en diferentes tiempos, sin efectos nocivos a la salud.

La siguiente *Tabla 2* muestra los elementos esenciales y no esenciales para el metabolismo humano, que se encuentran comúnmente en ambientes mineros, y una serie de características de relevancia ambiental. Estos datos se encuentran accesibles por diferentes agencias e instituciones EPA (Agencia de Protección Ambiental), OSHA (Administración de Seguridad y Salud Ocupacional), y ACGIH (la Conferencia Americana de Higienistas Industriales Gubernamentales).

Tabla 2 Características toxicológicas y ambientales de diversos elementos seleccionados presentes en jales mineros. Datos tomados de <http://www.atsdr.cdc.gov> Consultado 23 de marzo 2016

Elemento	Esencial	Concentraciones							Síntomas producidos por altas concentraciones	Órganos dañados	Cancerígeno
		Abundancia en el planeta	Permisible en Aire (mg/m3)	Agua ríos y lagos (ppb)	Permisible en Agua potable (mg/L)	Suelos ppm	Ingestión (mg/día)				
							Necesaria	Consumida			
Al	No	Mas abundante	15 (Total) (OSHA)	100	0.05-0.2* (EPA)	-	-	7 a 9	-	Sistema nervioso (posible precursor de Alzheimer) Huesos y Cerebro (Si el riñón no procesa todo el Al)	No
As	No	En minerales que contengan Cu y Pb. Erupciones volcánicas.	0.01 (OSHA)	1-1000	0.01-0.05 (EPA)	3-4 (promedio)	-	Orgánico 0.05 Inorgánico 0.0035	Irritación en zonas de contacto, oscurecimiento de la piel. Nauseas, vómito, dolor de estomago, diarrea. Aparición de callos y verrugas.	Piel, pulmones, reducción de producción de glóbulos rojos y blancos. Mortal.	Si Pulmón, piel, hígado y vejiga.
Cd	No	En forma natural en la corteza terrestre	0.005 (OSHA)	-	0.005 (EPA)	0.25	-	0.03 pero es absorbido de 0.001 a 0.003		Hígado, riñones (en grandes cantidades se almacena por años) y pulmones	Posible cancerígeno (EPA, IARC y DHHS)
Co	Si	Forma natural en rocas, suelo, agua, plantas y animales	2x10-6	1-10	0.001-0.002	1-40	-	0.011	-	Posibles problemas pulmonares y tiroides	No comprobado

Continuación Tabla 2.

Elemento	Esencial	Concentraciones							Síntomas producidos por altas concentraciones	Órganos dañados	Cancerígeno
		Abundancia en el planeta	Permisible en Aire (mg/m3)	Agua ríos y lagos (ppb)	Permisible en Agua potable (mg/L)	Suelos ppm	Ingestión (mg/día)				
							Necesaria	Consumida			
Cu	Si	50 ppm en el suelo	Vapores 0.1 Polvo 1 (OSHA)	0.5-1000	1.3 (EPA)	2-250	Niños <0.7* Adultos 0.9*	1	Irritación en nariz, boca y ojos Dolor de cabeza, mareos, náuseas, diarrea	Hígado y riñones	No (EPA)
Mn	Si	Forma natural en rocas, suelo, agua, plantas y animales	5 (OSHA) Vapores 1 e Inorgánico 0.2 (ACGIH)	-	0.05	40-900	Niños <10 años 1-2 Adultos 2 a 5	1-10	Alteraciones mentales, emocionales, movimientos lentos	Posible daño al cerebro	No (EPA)
Ni	No	En forma natural en la corteza terrestre	1 (OSHA)	10	0.1 (EPA)	4-80	-	0.17	En pulmones, asma, bronquitis-	Pulmones	Si Pulmón (EPA, IAEC)
Pb	No	Ambientes naturales, mayormente por fuentes antropogénicas	0.0015 (EPA) 0.05 (OSHA)	-	0.015	-	-	-	Afectación del sistema nervioso. Afectaciones mayormente a niños	Hígado, riñones, pulmones, cerebro, músculos, corazón, huesos y dientes	Probablemente e compuestos inorgánicos (EPA, DHHS, IARC)
Zn	Si	Abundante en la corteza de la tierra	1	-	5 (EPA)	-	11 Hombres 8 Mujeres	5-16	Calambres estomacales, náuseas y vómito.	Anemia, páncreas, disminución del colesterol bueno (HDL)	No se considera cancerígeno por falta de información.

Procesos de disolución, precipitación y sorción

La disolución y la precipitación de elementos en suelos son reacciones químicas que determinan el destino de los componentes minerales inorgánicos principales en los suelos. La formación del suelo, los procesos de meteorización y la movilidad de los contaminantes se ven afectados por los equilibrios de disolución-precipitación de la fase sólida, así como por procesos de sorción. La precipitación de minerales se produce sólo cuando existen condiciones de sobresaturación en la solución del suelo, mientras que la disolución depende de la solubilidad del sólido, y una disolución total ocurre cuando no se alcanza el producto de actividad iónica correspondiente al que marca la constante de producto de solubilidad, de los componentes involucrados en el mineral del suelo. Los suelos se encuentran en un continuo estado de disolución/precipitación (Sparks, 1997). La solubilidad de un mineral entonces implica un equilibrio dinámico de los componentes del sólido con sus concentraciones en solución acuosa.

Disolución

Una disolución está constituida por moléculas de soluto que se encuentran uniformemente distribuidas entre las moléculas del disolvente. Cuando un compuesto como el agua disuelve una sustancia iónica, se dice que es capaz de disociar a las moléculas iónicas en sus respectivos iones y éstos se encuentran libres en la disolución, manteniendo su carga y rodeados de moléculas de agua para estabilizarlos (Cañizares, 2009).

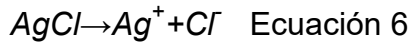
Cuando el agua entra en contacto con fases minerales, las moléculas de agua son atraídas a constituyentes iónicos expuestos del mineral, dando pie al proceso de solvatación. Si los enlaces químicos en el mineral tienen carácter covalente muy débil (NaCl o $\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) los iones solvatados se disociarán fácilmente de la estructura mineral y se difundirán dentro de la solución del suelo. Los minerales como aluminosilicatos y óxidos metálicos tienen enlaces químicos con carácter covalente fuerte de corto alcance. Excepto en las fallas estructurales altamente distorsionadas sobre la superficie de los minerales, las moléculas de agua hidratantes no pueden llegar a solvatar y separar sus iones de Si, O, Al o Fe en la fase acuosa, excepto a valores de pH muy bajos (y en ocasiones a muy

altos también). Los iones intercambiables en la superficie de los minerales u óxidos metálicos (Na^+ , Mg^{2+} o Cl^-) pueden difundirse en la solución, pero los iones estructurales no pueden ser disueltos con facilidad. Para su remoción es necesario crear fuertes perturbaciones en los enlaces internos de la estructura del mineral, y esto se logra solamente por especies con alta polaridad como los protones o ligantes que formen complejos de esfera interna. El protón comienza atacando a través de su adsorción por los constituyentes aniónicos del mineral. Esta reacción relativamente rápida es seguida por los procesos de polarización de los enlaces metal-anión restantes en el sitio de adsorción de protones y la posterior separación del complejo metal-anión protón en la fase acuosa (Sposito, 1989).

Precipitación

La reacción que implica la combinación de iones en disolución para formar una fase sólida se llama precipitación. Las precipitaciones generalmente son rápidas y pueden formar compuestos esponjosos, gelatinosos, en granos o cristales:

Consideremos el siguiente equilibrio (Ecuación 6):



La Ecuación 6 es un equilibrio de disolución de un precipitado y la constante de equilibrio se muestra en la ecuación 7:

$$K_{ps} = (Ag^+)(Cl^-) \quad \text{Ecuación 7}$$

A esta constante de equilibrio se le llama producto de solubilidad K_{ps} , y se encuentran tabulados los valores de un gran número de sólidos conocidos (Cañizares, 2009).

El lado derecho de la ecuación 7, contiene al producto de actividad iónica (IAP, por sus siglas en inglés) correspondiente la fase sólida disuelta (Ecuación 8):

$$IAP = (Ag^+)(Cl^-) \quad \text{Ecuación 8}$$

Experimentalmente se puede evaluar el IAP de un sistema y compararlo con el producto teórico K_{ps} (Ecuación 7) para determinar el estado de equilibrio del sólido en cuestión. Este tipo de prueba se realiza través de la saturación relativa o índice de saturación (IS) (Sposito, 1989) de acuerdo a la ecuación 9:

$$IS = \text{Log} \frac{IAP}{K_{ps}} \quad \text{Ecuación 9}$$

Si el $IS < 0$ el sólido no se forma, y por tanto se encuentra disuelto.

Si el $IS > 0$ la disolución se encuentra sobresaturada, y muy probablemente se forme el sólido.

Si el $IS = 0$ es el punto justo de saturación, y por tanto el sólido podría formarse.

Sorción

La adsorción se define como la acumulación de sustancia o material en la interfaz entre dos fases, por ejemplo, una superficie sólida y la solución acuosa. La adsorción puede incluir la remoción de soluto de la solución y del disolvente en la superficie del sólido, y la unión de las moléculas del soluto a la interfaz. El adsorbato es el material que se acumula en la interfaz de la superficie del sólido, y al material donde el adsorbato se acumula se le denomina adsorbente. La adsorción no incluye la precipitación en la interfaz o procesos de polimerización.

La adsorción, absorción, precipitación en la interfaz, y polimerización son ejemplos de sorción, un término general que se utiliza para describir la de retención en una interfaz o al interior del sólido cuando se desconocen los mecanismos específicos involucrados (*Figura 3*). Existen varios mecanismos de sorción en la interfaz de un mineral

sólido, los cuales involucran fenómenos físicos y químicos (Sparks, 1997).

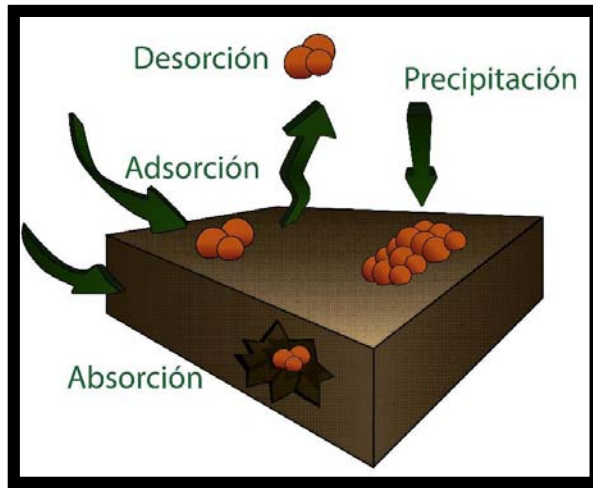


Figura 3 Mecanismos de sorción de un ion en la interfaz agua/mineral; adsorción, absorción, desorción y precipitación. Fuente: Autoría propia.

La adsorción es uno de los procesos químicos más importantes que se llevan a cabo en el suelo, controlando la cantidad de nutrientes en plantas, metales, pesticidas y otros compuestos orgánicos que son retenidos en la superficie del suelo y por lo tanto es uno de los procesos primarios de transporte de nutrientes y contaminantes en suelo. Se consideran dos efectos en la adsorción, fuerzas químicas y físicas. Como fuerza física se encuentran incluidas las fuerzas de van der Waals y complejos de esfera externa y las fuerzas químicas que incluyen

interacciones de corto alcance, como la formación de complejos de esfera interna que implican un intercambio de ligante o de protón, enlace covalente, y puentes de hidrógeno (Sparks, 1997).

En ambientes de drenaje ácido de mina se emplea comúnmente el proceso de neutralización ya que trae como consecuencia la formación de diversos precipitados como (hidr)óxidos e hidroxisulfatos de Fe, Al y en menor medida Mn; utilizados como sorbentes de cationes metálicos y metaloides (Sanchez-Espana and Yusta, 2015).

Especiación Química a través de Modelación termodinámica

Es importante considerar la complejidad que tiene una matriz ambiental como lo es una disolución de suelo; y es esencial el conocimiento de la especiación de iones libres o coordinados, los cuales en matrices ambientales forman varias especies a través de procesos de hidrólisis, coordinación o procesos redox; así como de las especies sólidas en dicha matriz. Analíticamente no es posible calcular manualmente las concentraciones de todas las especies iónicas individuales en una disolución de suelo a partir de las concentraciones totales experimentales, dada la diversidad de equilibrios simultáneos presentes (e.g.,

hidrólisis, complejación, precipitación, sorción). Para ello es necesario utilizar programas que sean capaces de resolver la multiplicidad de ecuaciones simultaneas que se pueden plantear para resolver el problema (Sparks, 1997).

Existen tres tipos de ecuaciones en estos cálculos de equilibrio: balances de masa, balances de carga, y acción de masas (o constantes de equilibrio). Si usamos como ejemplo al componente Al(III), podemos plantear los siguientes: balance de masas (Ecuación 10), balance de cargas (Ecuación 11), y de constante de equilibrio (e.g. constante de formación del AlF^{2+}) (Ecuación 12).

$$Al_T = (Al^{3+}) + (AlOH^{2+}) + (AlSO_4^+) + (AlF^{2+}) + (AlL^{2+}) \quad \text{Ecuación 10}$$

$$0 = 3(Al^{3+}) + 2(AlOH^{2+}) + (AlSO_4^+) + 2(AlF^{2+}) + 2(AlL^{2+}) + (H^+) - (OH^-) \quad \text{Ecuación 11}$$

$$K_C = \frac{(AlF^{2+})}{(Al^{3+})(F)} = 10^{-6.1} \quad \text{Ecuación 12}$$

Donde los paréntesis denotan la actividad de las especies.

Cada metal o ligante (L^-) sigue el desarrollo anterior de balance de masas.

Las expresiones de la constante de equilibrio son ecuaciones algebraicas que describen las relaciones existentes entre las concentraciones de reactivos y productos en el equilibrio. La influencia de la concentración

(o presión de los gases) sobre la posición del equilibrio se le puede representar adecuadamente en técnicas cuantitativas por medio de la expresión de la constante de equilibrio, la cual se deriva de la termodinámica. Estas ayudan a predecir la dirección y saber hasta qué grado se completa una reacción química. Sin embargo la constante de equilibrio no proporciona información relacionada con la velocidad que alcanza el equilibrio (Skoog; et al., 2005).

Las bases de datos termodinámicos contienen constantes de equilibrio como lo es el producto iónico, producto de solubilidad, constante de disociación, constante de formación, k redox y constante de distribución (Sparks, 1997).

MINEQL+ es un programa de modelación de equilibrios químicos que puede utilizarse para realizar cálculos de temperaturas de 0 a 50°C, de baja a moderada fuerza iónica (<0.5 M) en sistemas acuosos, se seleccionan los componentes químicos presentes en el sistema de interés, el programa escanea la base de datos termodinámicos para encontrar todos los equilibrios existentes en que participen dichos componentes, y ejecuta los cálculos deseados, resolviendo las ecuaciones simultaneas a través

de algoritmos matemáticos insertados en el programa (<http://www.mineql.com/>).

Métodos de análisis

Difracción de rayos X

La difracción de rayos X es utilizada normalmente para obtener información acerca de la estructura, composición y estado de materiales policristalinos. La muestra puede ser de polvos, sólidos o películas. El método de difracción de rayos X de polvo cristalino es un método capaz de proporcionar información cualitativa y cuantitativa de los compuestos presentes en una muestra sólida, se basa en el hecho que cada sustancia cristalina da un patrón único de difracción (Skoog, 1995).

Cuando el haz del monocromador se encuentra dirigido al material cristalino, se observa la reflexión o difracción de los rayos X en varios ángulos con respecto al haz primario. La relación que existe entre la longitud de onda de haz de rayos X (λ), en el ángulo de difracción (2θ) y la distancia entre cada conjunto de planos atómicos de la red cristalina (d) está dada por la bien conocida ley de Bragg (Ecuación 13):

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad \text{Ecuación 13}$$

donde “n” representa el orden de difracción.

De la ecuación anterior pueden calcularse las distancias interplanares del material cristalino estudiado. Los espacios interplanares dependen únicamente de las dimensiones de la celda unitaria del cristal mientras que la intensidad de los rayos difractados es función de la ubicación de los átomos en la celda unitaria (Sibilia, 1988).

Los rayos X son radiaciones electromagnéticas con longitudes de onda muy inferiores a las de la luz visible (*Figura 4*), y se producen cuando partículas cargadas eléctricamente y con suficiente energía se desaceleran.

La fuente de rayos X de un difractómetro es un tubo en el que los electrones procedentes de un filamento calentado (cátodo) bombardean un anticátodo de metal que actúa como blanco. Para que los electrones alcancen una alta energía antes del impacto, se hace necesario someter al sistema a una elevada diferencia de potencial (Leon C., 2007).

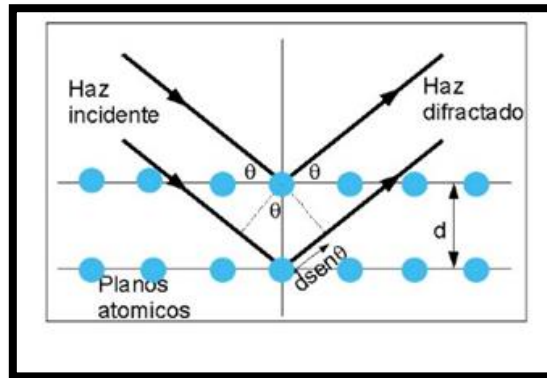


Figura 4 Ley de Bragg. Fuente: Recuperada y modificado de <http://servicios.fis.puc.cl/rayosx/teoria.html>.

Espectroscopia de emisión óptica por plasma

La espectroscopia de Emisión Óptica por Plasma (ICP-OES) es una técnica analítica de emisión atómica. Determina concentraciones de elementos en solución, siendo su principal ventaja la disponibilidad de analizar muchos elementos ya sea simultáneamente o en forma secuencial y rápida; Se pueden analizar muestras líquidas o sólidas, aunque el análisis mismo debe ser en solución, por tanto, para el análisis de materiales sólidos es necesario llevar a cabo la preparación previa de las muestras para llevarlas a una fase líquida (Sibilia, 1988).

“La espectroscopia ICP-OES se basa en el principio de energía de emisión de cada elemento. Donde la muestra

en disolución es atomizada por medio de una nebulización dentro de una corriente de argón, el cual acarrea la muestra atomizada dentro del plasma donde los elementos en solución son térmicamente excitados. El plasma es creado por una corriente de argón, el cual se ioniza cuando pasa a través de un campo magnético. Los elementos excitados emiten fotones que son detectados por uno o más tubos fotomultiplicadores” (Sibilia, 1988) (Figura 5).

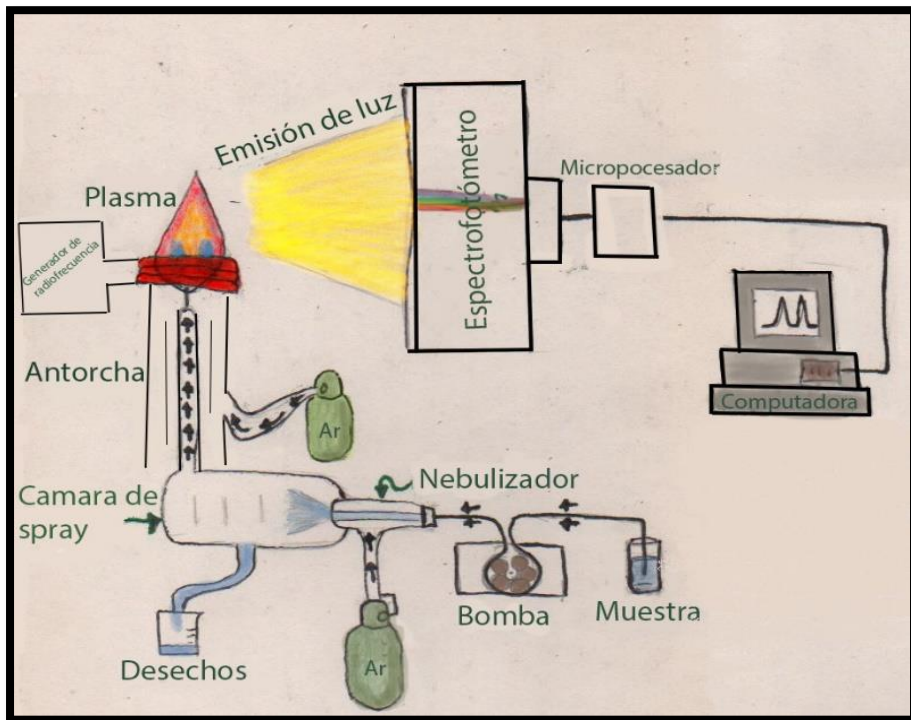


Figura 5 Espectroscopio de Emisión Óptica por Plasma (ICP-OES). Fuente: Recuperada y modificada de <http://www.rohscmet.in/content/icp-oes>.

Fundamentos

La espectroscopia es la medida de la emisión o absorción de luz por parte de las sustancias (Rubinson, 2001).

Los espectrofotómetros son instrumentos específicos para la espectrometría (*Figura 6*) midiendo dos variables:

- Longitud de onda (o energía) de la radiación.
- Cantidad de radiación de esa longitud de onda.

Cuando un material emite energía de la luz, lo hace únicamente en ciertas longitudes de onda características; y la cantidad de luz emitida depende de la concentración del compuesto presente en el paso óptico (Rubinson, 2001).

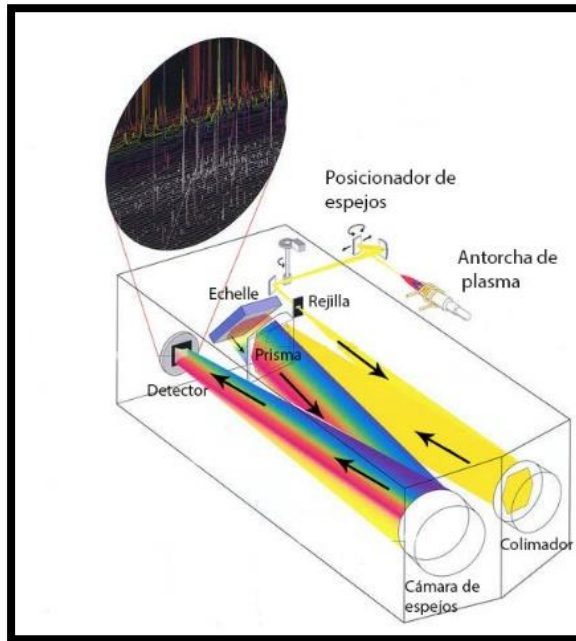


Figura 6 Componentes del espectrofotómetro de emisión óptica. Fuente: Recuperada y modificada de https://www.mineralogie.uni-hannover.de/min_aas.html

La luz se considera como una onda, la cual se le puede relacionar en el vacío con cierta velocidad (c), longitud de onda (λ) y frecuencia (ν) (Ecuación 4)

$$\text{velocidad de la luz} = c = \lambda \nu \quad \text{en el vacío Ecuación 14}$$

Cuando la luz interacciona con átomos y moléculas, se comporta como partículas de energía llamados fotones. Por lo tanto, la frecuencia (ν) de la radiación electromagnética es proporcional a la energía del fotón (Ecuación 5):

$$E = hv \text{ Ecuación 15}$$

h = constante de proporcionalidad, constante de Planck.

La energía del fotón de igual manera está relacionada con la longitud de onda de la luz, lo cual se logra uniendo las Ecuación 14 y Ecuación 15, en una nueva Ecuación 16.

$$E = \frac{hc}{\lambda} \text{ Ecuación 16}$$

Después de absorber energía la muestra emite luz por sí misma, al regresar los electrones a orbitales inferiores, y la intensidad de la luz emitida ocurre en función de la concentración del analito (Rubinson, 2001).

La espectroscopia de emisión mide la intensidad de la radiación emitida, que es proporcional a la potencia radiante de la luz incidente (P_0) y la concentración de la especie emisora (C) (Ecuación 17).

$$I = kP_0C \text{ Ecuación 17}$$

La emisión es proporcional a la concentración en medidas analíticas de emisión, esta relación deja de cumplirse si la muestra absorbe demasiada luz, enfocándose a análisis a nivel traza de diferentes elementos (Harris, 2001).

Capítulo 3

Características físicas de la zona de estudio

Se llevó a cabo el estudio de sales eflorescentes en jales de cuatro zonas mineras, dos localizadas en el estado de Sonora (mina “El Tecolote” en el municipio de Pitiquito, y mina “La Caridad” en el municipio de Nacoziari de García), y dos en Taxco, en el estado de Guerrero, de la cual se estudiaron dos zonas distintas. Todas ellas se encuentran actualmente inactivas, comprendiendo terrenos abandonados de extensión considerable.

Características físicas

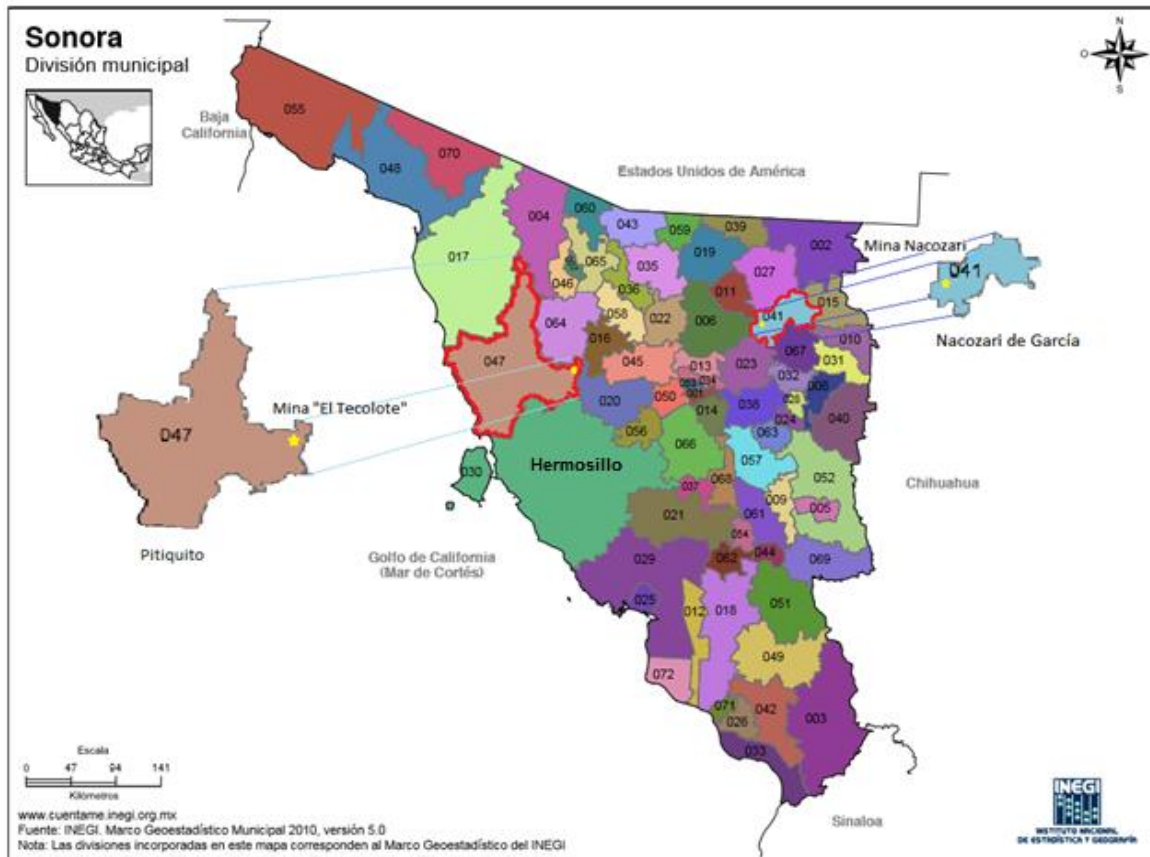
Marco geográfico

Localización de la zona de estudio

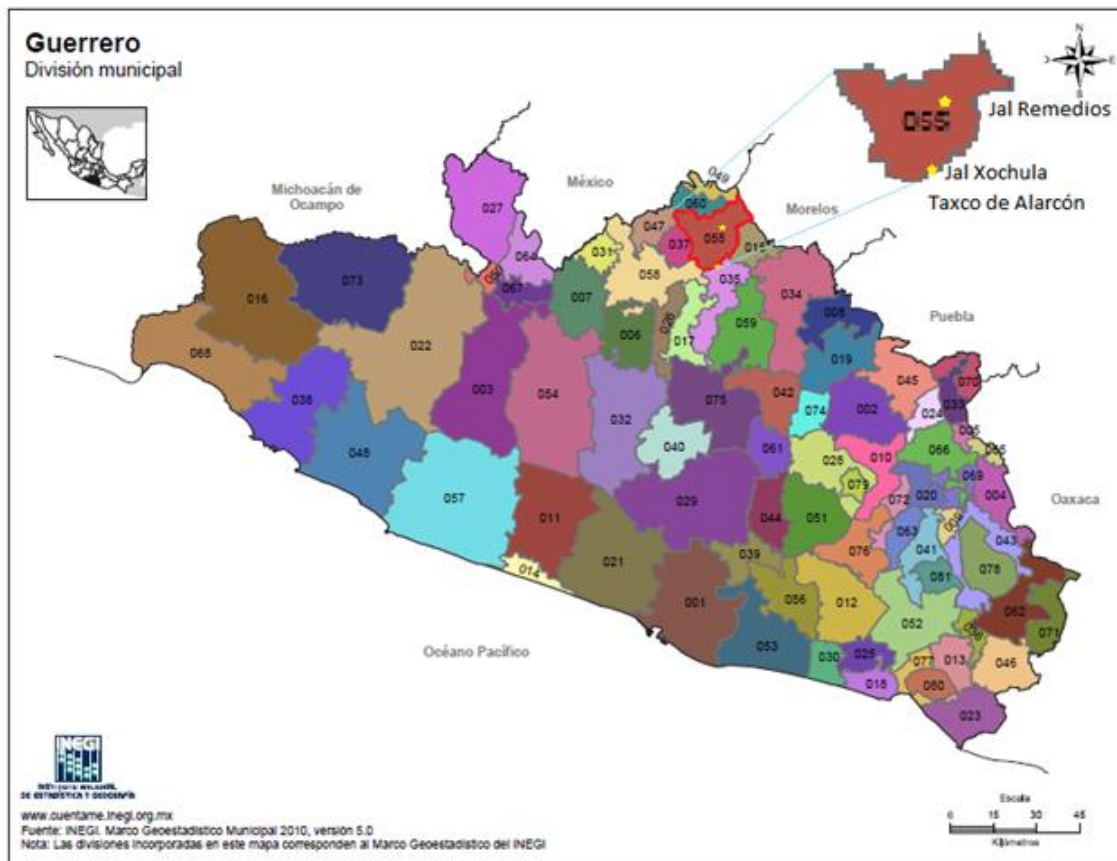
El municipio de Pitiquito representa el 5.48% de la superficie del estado de Sonora (*Mapa 1*) teniendo las coordenadas geográficas entre los paralelos 29°19' y 30°55' de latitud norte; los meridianos 111°23' y 112°45' de longitud oeste; con una altitud entre 0 y 1400 m. Este municipio colinda al norte con el municipio de Caborca, Altar y Trincheras; al este con los municipios de Trincheras, Benjamín Hill, Carbo y Hermosillo; al sur con el municipio de Hermosillo y el Golfo de California; al oeste con el Golfo de California y el municipio de Caborca. Pitiquito cuenta con 328 localidades y una población total de 9117 habitantes.

El municipio de Nacozari de García representa el 0.97% de la superficie del estado de Sonora (*Mapa 1*) teniendo las coordenadas geográficas entre los paralelos 30°13' y 30°45' de latitud norte; los meridianos 109°07' y 109°48' de longitud oeste; con una altitud entre 700 y 2500 m. Este municipio colinda al norte con el municipio Fronteras, Agua Prieta y Bavispe; al sur con el municipio de Villa Hidalgo y Cumpas; al oeste con los municipios de Cumpas, Arzipe, Bacoachi y Fronteras. Nacozari de García cuenta con 160 localidades y una población total de 11961 habitantes.

El municipio de Taxco representa el 1.02% de la superficie del estado de Guerrero (*Mapa 2*) teniendo las coordenadas geográficas entre los paralelos 18°21' y 18°41' de latitud norte; los meridianos 99°25' y 99°47' de longitud oeste; con una altitud entre 700 y 2600 m. Este municipio colinda al norte con el municipio de Tetipac, Pilcaya y el estado de Morelos; al sur con el municipio de Buenavista de Cuéllar, Iguala de la Independencia, Teloloapan e Ixcateopan de Cuauhtémoc; al oeste con los municipios de Ixcateopan de Cuauhtémoc, Pedro Ascencio Alquisiras y Tetipac. Taxco de Alarcón cuenta con 145 localidades y una población total de 98854 habitantes.



Mapa 1 Mina “El Tecolote” en Pitiquito, Sonora; la mina “La Caridad” en Nacoziari de García, Sonora (Tomado y modificado de <http://cuentame.inegi.org.mx>).



Mapa 2 Minas “Remedios” y “Xochula” en Taxco de Alarcón, Guerrero. (Tomado y modificado de <http://cuentame.inegi.org.mx>).

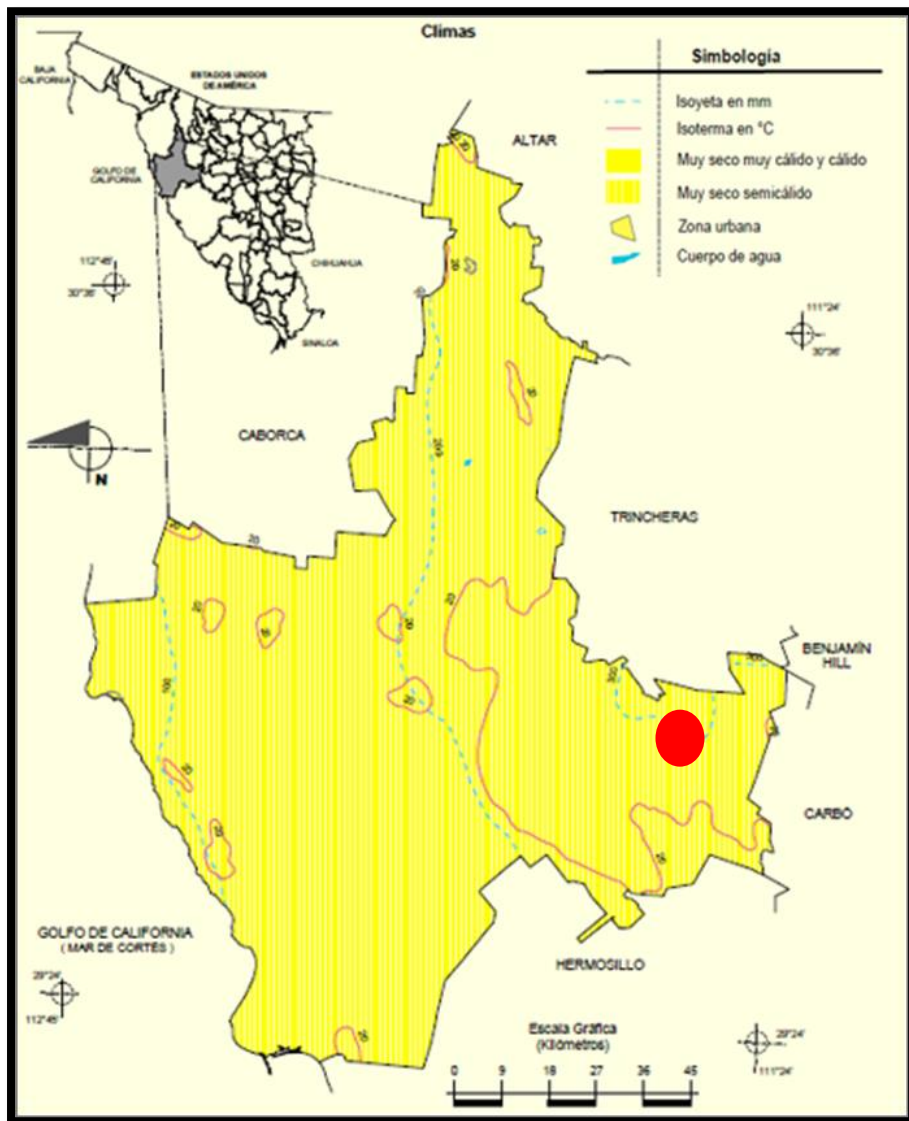
Clima

El municipio de Pitiquito tiene un rango de temperatura que oscila entre los 18 y 26°C, con un rango de precipitación anual de 100-400mm. Su clima (*Mapa 3*) es considerado árido

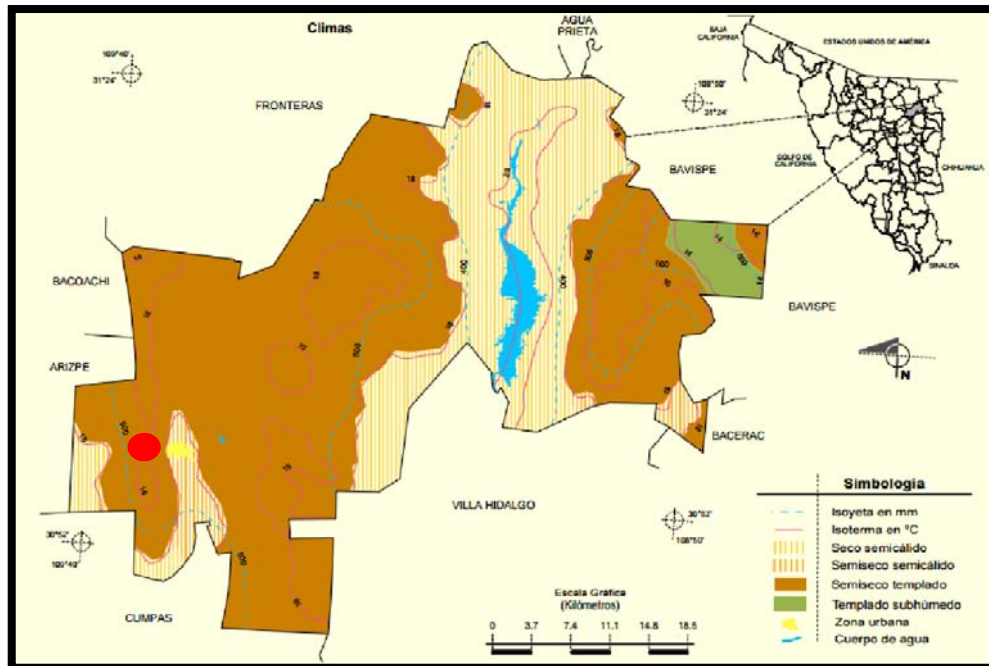
El municipio de Nacozari de García tiene un rango de temperatura que oscila entre los 12 y 22°C, con un rango de precipitación anual de 300-700mm. Su clima (*Mapa 4*) es considerado en la zona de estudio semi-árido.

El municipio de Taxco de Alarcón tiene un rango de temperatura que oscila entre los 12 y 26°C, con un rango de precipitación anual de 800-1500mm. Su clima (*Mapa 5*) es considerado en la zona de estudio en la mina “Remedios” como semicálido subhúmedo con lluvias en verano humedad media en un 25.45% y en la mina “Xochula” con cálido subhúmedo con lluvias en verano, de menor humedad en un 20.86%; y cálido subhúmedo con lluvias en verano, de humedad media en un 15.93%.

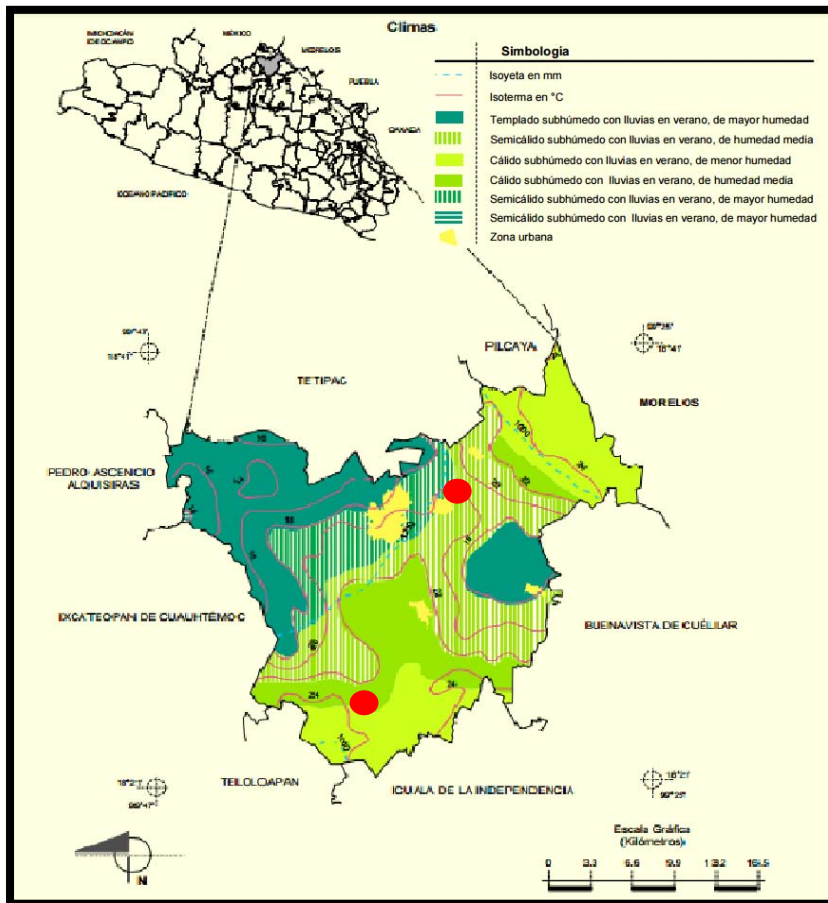
Nota: Los puntos rojos marcan las zonas de estudio.



Mapa 3 Condiciones climatológicas del municipio de Pitiquito, Sonora. Tomado y modificado de los Prontuarios de información geográfica municipal de los Estados Unidos Mexicanos



Mapa 4 Condiciones climatológicas del municipio de Nacozari de García. Tomado y modificado de los Prontuarios de información geográfica municipal de los Estados Unidos Mexicanos.



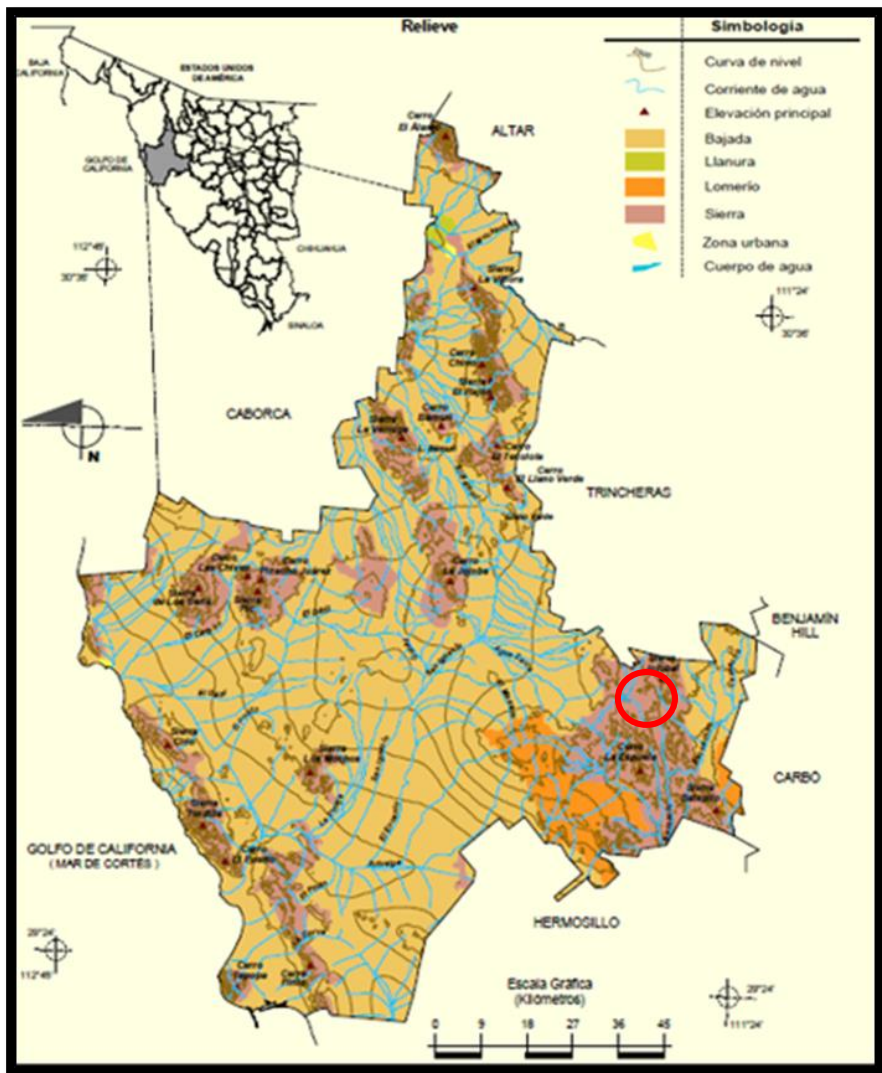
Mapa 5 Condiciones climatológicas del municipio de Taxco de Alarcón, Guerrero. Tomado y modificado de los Prontuarios de información geográfica municipal de los Estados Unidos Mexicanos.

Relieve

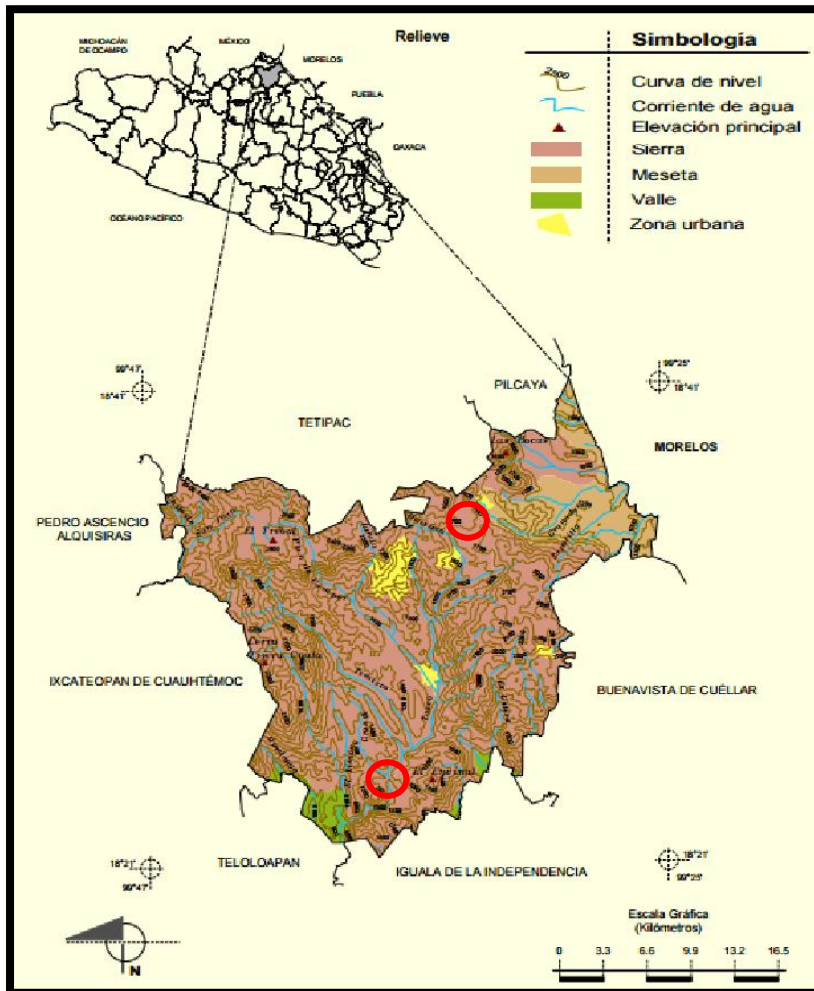
Los elementos de la red hidrográfica (*Mapa 6*) del municipio de Pitiquito provienen en un 82.59% de Sonora Norte y un 17.41% de Sonora Sur.

Todos los elementos de la red hidrográfica (*Mapa 7*) del municipio de Nacoziari de García, forman parte de la cuenca hidrográfica de Sonora Sur, de la cuenca del río Yaqui.

Todos los elementos de la red hidrográfica (*Mapa 8*) del municipio de Taxco de Alarcón, forman parte de la cuenca hidrográfica del Río Balsas.



Mapa 6 Relieves del municipio del municipio de Pitiquito, Sonora. Tomado y modificado de los Prontuarios de información geográfica municipal de los Estados Unidos Mexicanos.



Mapa 8 Relieves del municipio de Taxco de Alarcón, Guerrero. Tomado y modificado de los Prontuarios de información geográfica municipal de los Estados Unidos Mexicanos

Procesos mineros

Sonora es uno de los estados considerados mineros de gran importancia, se tienen los principales yacimientos de

cobre, molibdeno, y oro del país con las dos minas más grandes: Cananea y La Caridad. Esta última se localiza en el municipio de Nacozari de García con la explotación de Cu, Mo, Au y Ag, llevada a cabo a través de procesos de electrolisis, flotación y refinación. La compañía Moctezuma Copper Co. operó desde 1912 hasta 1945 generando aproximadamente 20 millones de toneladas en jales y terreros. Las superficies afectadas cubren en total aproximadamente 52 Ha divididas en tres áreas. El aumento de población causó la urbanización alrededor las presas de jales abandonadas (Meza, 2008).

La mina “El Tecolote” localizada en el interior el desierto de Sonora, se encuentra junto a la ciudad de Félix Gómez, conteniendo residuos de Cu, Zn y Ag desde 1988. Se sabe que anteriormente la zona fue utilizada como tiradero de jales de diferentes minas. El municipio de Taxco de Alarcón en el estado de Guerrero ha sido una de las regiones mineras más antiguas procedentes de la época prehispánica. Los metales extraídos en estas zonas por la empresa Industrial Minera México, eran en abundancia el Au, Ag, Pb, Zn y Cu por medio del proceso de flotación; actualmente esta zona se encuentra inactiva junto con la mina “El Tecolote”.

Capítulo 4

Desarrollo experimental



Metodología

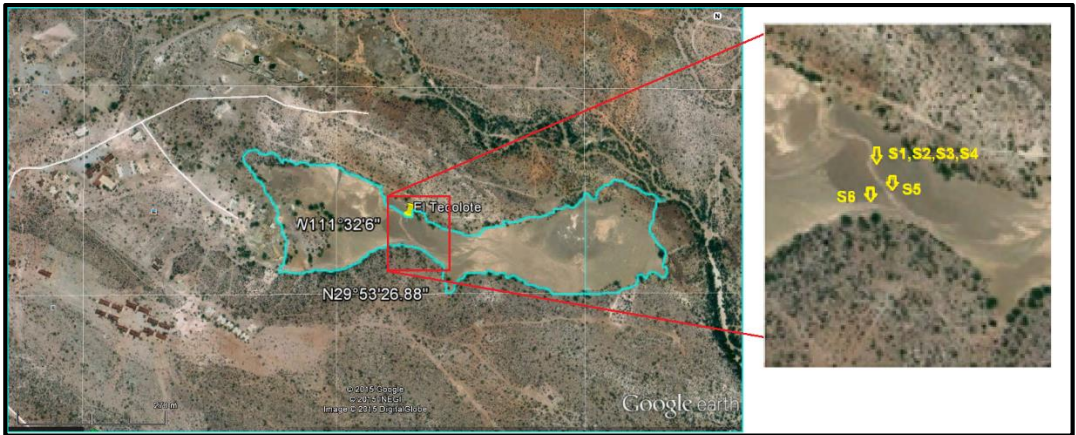
Etapa 1. Revisión bibliográfica sobre la actividad minera y antecedentes históricos de Pitiquito, Sonora; Nacozeni de García, Sonora y Taxco de Alarcón, Guerrero.

Etapa 2. Ubicación geográfica de las zonas de muestreo de acuerdo con las actividades ambientales de las minas.

Etapa 3. Muestreo de las sales eflorescentes a juicio de experto en cada zona.

Se realizó un muestreo a juicio de experto en todas las áreas donde aparecían sales eflorescentes en la zona minera de Pitiquito, Sonora en la mina “El Tecolote”, recolectando de ésta un total de 6 muestras de sales eflorescentes (S1, S2, S3, S4, S5 y S6).

En la *Fotografía 4* se muestra la zona de jales de la mina “El Tecolote”, con la ubicación de los puntos de muestreo de las sales eflorescentes.



Fotografía 4 Puntos de muestreo en la mina "El Tecolote".



Fotografía 5 Ubicación de puntos de muestreo S1, S2, S3 y S4 en la mina "El Tecolote" (2015).

La recolección de sales eflorescentes de los otros tres sitios, se llevó a cabo con anterioridad por otros estudiantes, también a juicio de experto en las áreas donde se observaban las eflorescencias.

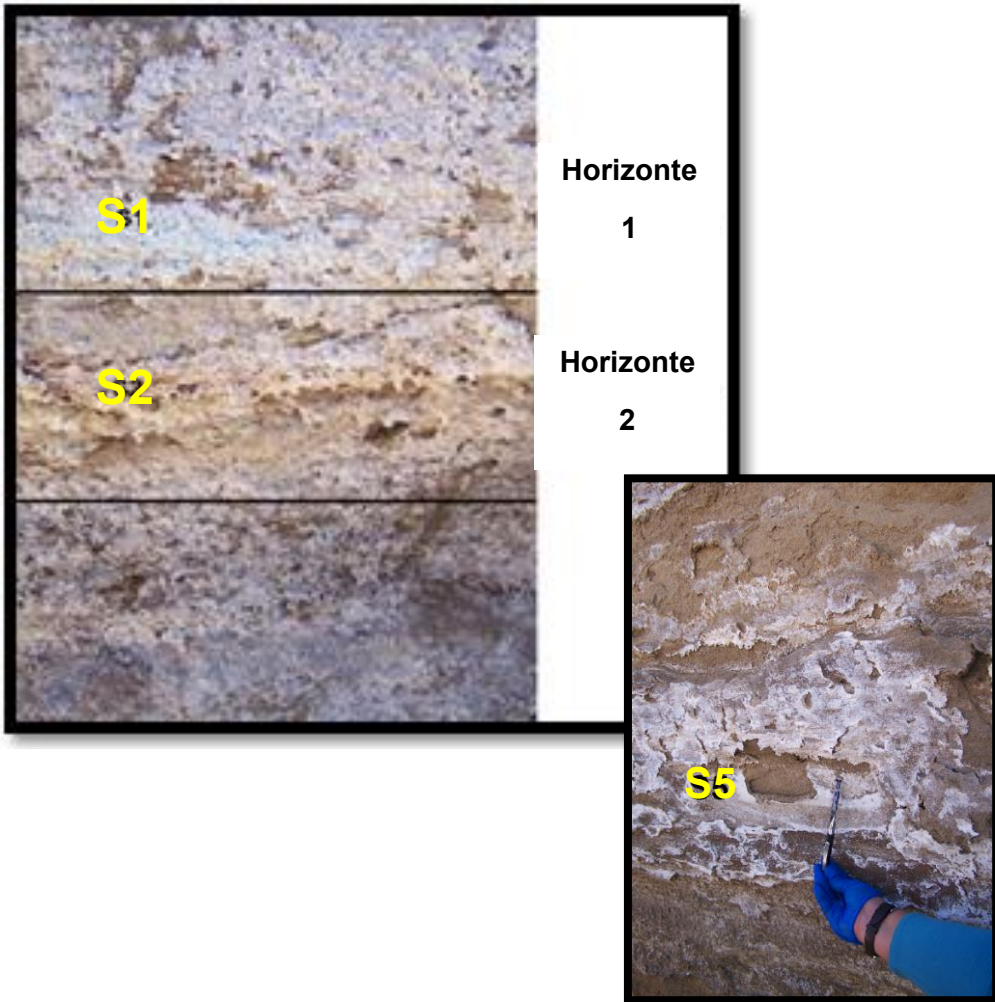
Etapa 4. Descripción física de las muestras de los 4 sitios.

La *Tabla 3* muestra la ubicación de las muestras y su descripción:

Tabla 3 Datos de trabajo de muestreo en la zona de jales de la mina “El Tecolote”.

Clave de la muestra	pH	Ubicación	Descripción
S1	4.33	448467W, 3306942N; 797m (altura)	Sal de coloración azul intenso de grano grueso
S2	5.68	Misma ubicación que S1, horizonte 2	Sal blanca de grano grueso
S3	3.36	Horizonte 2, a dos metros de distancia de la muestra S2	Sal de coloración azul (mezcla con muestra S4) de grano grueso
S4	2.94	Horizonte 2, a dos metros de distancia de la muestra S2, misma ubicación que S3	Sal de coloración amarilla (mezcla con muestra S3) de grano grueso

S5	6.48	448483W, 3306929N; 800 m (altura)	Costra de jal con sal blanca
S6	6.46	448483W,3306913N	Costra de jal con sal blanca



Fotografía 6 Horizontes de muestreo de tres muestras (S1, S2 y S5) (2015).

Las muestras recolectadas en las zonas de Nacozari de García, Sonora en la mina “La Caridad” (S1-II, S3-II y S9-II) y los jales de Taxco de Alarcón en Guerrero en la mina “Remedios (JT-03, JT-04, JT-05 y JT-48) y en la mina “Xochula” (JH-35 y JH-39), fueron muestras a juicio de experto de diferentes zonas con presencia de sales eflorescentes.

Etapa 5. Análisis mineralógico de las muestras sólidas por medio de la técnica de análisis de Difracción de Rayos X.

Para las muestras en la zona de Taxco de Alarcón en Guerrero en las minas “Remedios” y “Xochula los resultados obtenidos por DRX fueron tomados de los trabajos realizados en la Tesis de Licenciatura de Guzmán Cruz Adriana (2013), donde reporta la semi-cuantitatividad como abundancia relativa de los minerales encontrados, con la siguiente nomenclatura: XXX= Muy abundante; XX= Abundante; X= Escaso y (X)= Trazas.

Etapa 6. Tratamiento de extracción de las sales eflorescentes de las matrices sólidas presentes en las muestras, por medio de una disolución de las sales utilizando agua nanopura, y medición de pH.

Etapa 7. Análisis cuantitativo de elementos presentes en las muestras en disolución, cuantificación de concentraciones totales de Al, As, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Tl y Zn; por medio de la técnica analítica de Espectroscopia ICP-OES. Normalización de concentraciones acuosas encontradas por masa exclusivamente de sal soluble, ésta última obtenida por diferencia entre la masa del sólido antes y después de disolverse.

Etapa 8. Iteración de análisis de difractogramas obtenidos complementado con los resultados de elementos totales presentes en la disolución.

Etapa 9. Ajuste de pH ~7 a las muestras en disolución para una simulación preliminar del comportamiento de las sales eflorescentes esperado en los pulmones. Caracterización por Difracción de Rayos X a los sólidos precipitados y análisis cuantitativo de elementos remanentes en disolución por Espectroscopia ICP-OES.

Etapa 10. Iteración de análisis de resultados de los difractogramas obtenidos de las muestras ajustadas a pH 7, complementado con los resultados de elementos totales analizados por Espectroscopia ICP-OES, y comparación de los resultados de modelaciones con el programa de

especiación química MINEQL+ utilizando concentraciones de sulfatos disueltos correspondientes a 2 M (estimados como promedio en mediciones iniciales por cromatografía iónica).

En las *Figura 7 y 8* se muestra un resumen en forma de diagrama de flujo de los análisis realizados con las muestras. La diferencia básica consistió en el tratamiento de las muestras de sales provenientes de Taxco, que al acarrear una alta proporción de material no soluble (es decir, no perteneciente a las sales eflorescentes propiamente), se realizaron análisis de DRX de las muestras sólidas antes y después de la disolución en agua, para así eliminar los minerales no solubles de la caracterización propiamente de las sales eflorescentes.

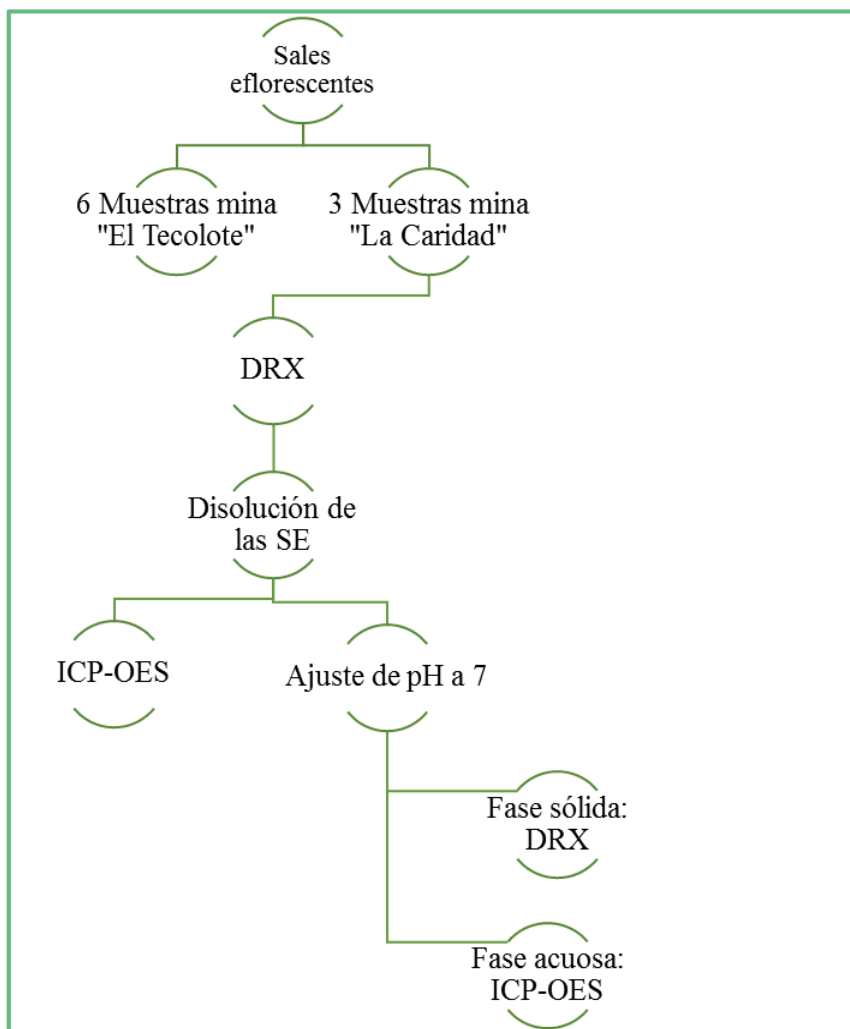


Figura 7 Diagramas de flujo de la metodología aplicada a las sales eflorescentes de los jales de la mina “El Tecolote” y “La Caridad” en Sonora.

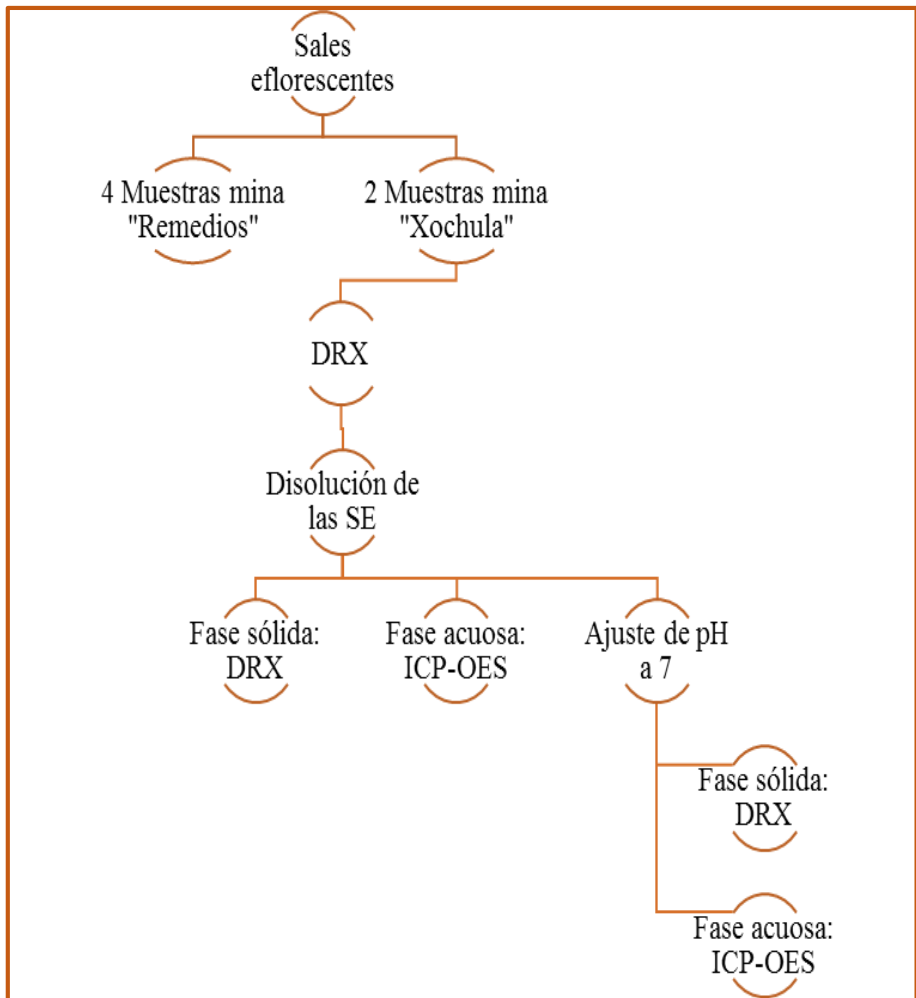


Figura 8 Diagramas de flujo de la metodología aplicada a las sales eflorescentes en los jales de Taxco de Alarcón en Guerrero en las minas "Remedios" y "Xochula".

Material y equipo

- ✿ Membrana MF-Millipore, ésteres mezclados de celulosa, hidrófila; 0.05 μm de poro, 25 mm de diámetro, blanca, superficie lisa.
- ✿ Medidor de pH UltraBasic Benchtop; Medición de pH/mV/Temperatura, rango de pH 0-14; resolución de pH 0.01 Modelo PA114C.
- ✿ Balanza PioneerTMAnalítica; alcance máximo 110g; Resolución 0.0001g Modelo UB-10.
- ✿ Sistema de producción de agua nanopura; Agua ultrapura MILLI-Q.
- ✿ Hidróxido de sodio (NaOH) grado Reag. Ph. Eur.; concentración 0.1 N; Marca Fluka.

Espectrofotómetro de Emisión Óptica por Plasma (ICP-OES) Marca: Perkin Elmer, modelo ICP-OES Optima 8300 DV.

Difractómetro de rayos X (DRX): Difractómetro EMPYREAN de la marca PANalytical Alpha-1.

Identificación de fases sólidas

Se realizó una descripción física de las muestras sólidas, de acuerdo a su coloración y textura.

Difracción de rayos X (DRX)

Para el análisis de Difracción de Rayos X por método de polvos, de uno a dos gramos de cada muestra fue molturada en un mortero de alúmina o ágata, cargadas en portamuestras circulares de aluminio con ayuda de un vidrio para obtener una superficie plana de la muestra a fin de que los rayos que incidieran en la muestra permitieran una óptima medición de las propiedades cristalinas de los materiales analizados. Las muestras fueron medidas en un rango de cuatro a setenta grados (2θ); a una velocidad de dos grados (2θ) por minuto.

Disolución acuosa de la muestra

Posterior al análisis de Difracción de Rayos X, se disolvió ~1 g (pesado con gran exactitud) de cada muestra ya molturada, en ~10 mL (medidos con gran exactitud). Se dejaron en agitación por 1 hora y en reposo 24 horas.

Al finalizar el periodo de reposo, fueron filtradas con membranas de celulosa de tamaño de poro de 0.05 μm . El filtrado fue lavado con agua nanopura, secado y pesado.

Las fases en disolución fueron llevadas a un volumen de 25 mL con agua nanopura y se les determinó el pH, previo al análisis por Espectroscopia ICP-OES de Al, As, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Tl y Zn.

Precipitación de las muestras en disolución

El análisis del comportamiento de las sales eflorescentes se llevó a cabo tomando ~3 mL de la muestra en disolución y ajustando el pH a ~7 con hidróxido de sodio (NaOH) grado Reag. Ph. Eur. Se dejó en reposo por 24 horas, manteniendo constante el pH.

Posterior al periodo de reposo, las muestras que presentaban precipitados fueron filtradas con membranas de tamaño de poro de 0.05 μm y llevadas a un volumen de 25 mL con agua nanopura.

La fase sólida fue lavada con agua nanopura, secada y enviada a análisis de DRX, la fase en disolución fue enviada a análisis por Espectroscopia ICP-OES para los elementos Al, As, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb, Tl y Zn.

Modelación de especies químicas (MINEQL+)

Con los resultados de concentraciones totales de los elementos iniciales de las sales eflorescentes, se realizaron modelaciones de especiación en función del pH por cada muestra, tomando en consideración equilibrio con una presión parcial de CO_2 de $10^{-3.5}$ atm.

Capítulo 5

Resultados y discusión



Descripción general

Se realizó una descripción física general de las sales eflorescentes enfocándose en su coloración y textura. En algunos casos después de disolver las muestras en agua quedó un remanente sólido no soluble; éste correspondió a jal acompañando la muestra, el cual no era de interés para el análisis de este trabajo. En disolución se determinó el pH de cada muestra (*Tabla 4*):

Tabla 4 Detalle de las muestras de Sonora la mina “El Tecolote” y “La Caridad”; y en Taxco de Alarcón en Guerrero, las minas “Remedios” y “Xochula”.

Muestra	Clave	pH	Descripción física
Mina “El Tecolote”	S1	4.33	Sal de coloración azul intenso de grano grueso
	S2	5.68	Sal blanca de grano grueso
	S3	3.36	Sal de coloración azul (mezcla con muestra S4) de grano grueso
	S4	2.94	Sal de coloración amarilla (mezcla con muestra S3) de grano grueso
	S5	6.48	Costra de jal con sal blanca
	S6	6.46	Costra de jal con sal blanca
Mina “La Caridad”	S1-II	4.37	Sal fina de coloración azul intenso (mezcla con jal anaranjado intenso)
	S3-II	3.88	Sal fina de coloración azul intenso (mezcla con jal anaranjado intenso)

	S9-II	4.08	Sal fina de coloración azul intenso (mezcla con jal anaranjado intenso)
Mina "Remedios"	JT-03	2.24	Jal de coloración naranja brillante, sal de coloración blanca y amarillo anaranjado intenso.
	JT-04	5.11	Jal blanquizco anaranjado, material suelto, sal blanca y amarilla anaranjada tenue.
	JT-05	4.31	Jal amarillo verdoso brillante, masiva sal amarilla intensa.
	JT-48	2.25	Jal marrón intenso, costra débilmente endurecida, sal amarillo anaranjado intenso.
	JH-35	4.68	Jal naranja intenso de grano medio suelto, sales blancas en forma masiva.
Mina "Xochula"	JH-39	2.25	Jal blanco anaranjado; sales blancas anaranjadas en forma masiva.

En cada una de las zonas, la coloración y textura de las muestras tienen diferencias significativas. En la mina "El Tecolote" (*Fotografía 7*), las muestras tomadas fueron granos enteros de sal eflorescente con diferentes tonalidades claras de azules, verdes, amarillos y anaranjadas. A diferencia de las muestras tomadas en la mina "La Caridad" (*Fotografía 8*) que todas las muestras presentaron las mismas características físicas conteniendo

sales finas de coloración azul intenso, con jal anaranjado intenso.



Fotografía 7 Horizonte de jal en la mina “El Tecolote” en Pitiquito, Sonora. (2015)



Fotografía 8 Superficie del jal de la mina “La Caridad” en Nacozari de García, Sonora.

Las muestras de las minas de Taxco de Alarcón (*Fotografía 9*) mayormente presentaron jal de diferentes tonalidades desde café oscuro hasta amarillentas y anaranjadas; y texturas de grano medio, con sales minoritarias apreciables de colores desde blancas hasta amarillentas y anaranjadas



*Fotografía 9 Horizonte de jal minero de Taxco en Guerrero.
Fuente: Tesis de Licenciatura de Guzmán Cruz Adriana,
“Caracterización mineralógica (DRX, IR, SEM) de los sulfatos
superficiales de dos jales históricos del distrito minero de
Taxco”*

A continuación, se presentan los resultados analíticos de las muestras. Para cada zona de jales se presentan primero de forma individual los resultados de aquellas muestras a las que se aplicó un ajuste de pH a 7 posterior a la disolución y análisis en agua (no se realizó esto a todas

las muestras debido a que, la cantidad de muestra no fue suficiente en S3, S4, S1-II y S9-II; las muestras S5 y S6 no presentaron precipitados) Seguido de esto se reportan los análisis generales de todas las muestras.

Análisis de sales en la mina “El Tecolote” en Sonora; a las cuales se ajustó el pH a 7.

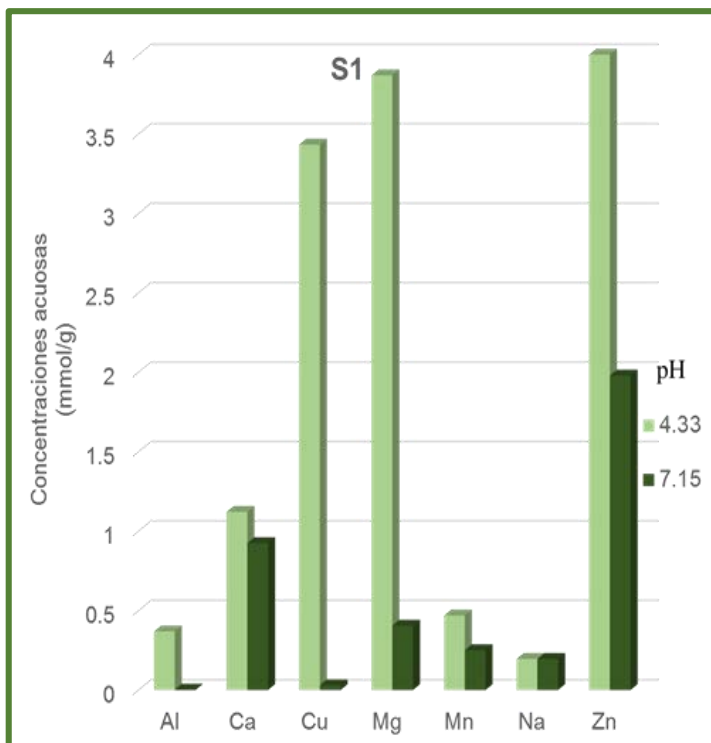
Muestra: Clave S1

La muestra S1 presentó la siguiente mineralogía caracterizada por DRX (*Tabla 5*), complementada con el análisis de elementos disueltos usando la técnica espectroscópica ICP-OES (*Gráfica 1*):

Tabla 5 Fases mineralógicas de sales eflorescentes, y pH de la muestra S1.

Clave	Fases solubles identificadas	Fórmula molecular	Semi Cuantitativo (%)	pH
S1	Bianchita	$Zn(SO_4) \cdot 6H_2O$	21	4.33
	Pentahidrita	$MgSO_4 \cdot 5H_2O$	19	
	Pentahidrita de cobre	$(MgCu)SO_4 \cdot 5H_2O$	14	
	Yeso	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	11	

La muestra S1 presenta una mineralogía predominante de sulfatos puros y/o mezclados de Mg, Cu y Zn, y de Ca (con el yeso esperable).



Gráfica 1 Comparación de concentraciones [mmol/g] de elementos mayoritarios previo y posterior al ajuste de pH, de la muestra S1.

Nota: No se tiene la concentración de Na posterior a la precipitación, debido al uso de NaOH en el ajuste de pH, pero se asume que ésta no cambió.

Ajuste a pH ~7

Al realizar el ajuste de pH de 4.33 a 7.15, se formó un precipitado visible considerable, que fue analizado por DRX y la fase en solución fue analizada por la técnica espectroscópica de ICP-OES. Los resultados obtenidos por

la espectroscopia mostraron los cambios o no en las concentraciones solubles de los elementos presentes por el aumento de pH.

Comparando las concentraciones previas y posteriores al ajuste de pH (*Gráfica 1*), se muestran pérdidas significativas de elementos solubles mayoritarios como Zn, Cu, Mg, Mn y Al.

La *Tabla 6* muestra porcentajes de desaparición de los elementos en orden de abundancia en la muestra en disolución, indicando pérdidas casi totales de Mg, Cu, y Al, y en un 62% de Zn, cuya concentración es la mayor en la muestra original. Se deduce entonces que dichos elementos precipitaron en el sólido formado al aumentar el pH.

Tabla 6 % de desaparición de los elementos mayoritario en orden descendiente de su concentración original.

Elemento	Concentración absoluta de desaparición (mmol/g)	% de Desaparición
Zn	3.195	62
Mg	3.465	90
Cu	3.404	99
Ca	0.198	18
Mn	0.218	46
Al	0.366	99
Na	0.196	0

Nota: No se tiene la concentración de Na posterior a la precipitación, debido al uso de NaOH en el ajuste de pH, pero se asume que ésta no cambió.

La *Tabla 7* indica que el análisis por DRX del sólido formado identificó la aparición de Cristelita $[\text{Cu}_2\text{Zn}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6]$ como único sólido.

Tabla 7 Resultados de DRX del precipitado formado al elevar el pH.

Resultados de Difracción de Rayos X	
Fases identificadas	Fórmula
Cristelita	$\text{Cu}_2\text{Zn}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$

Sin embargo, la formación de Cristelita no explica la desaparición de los elementos en forma cuantitativa. Por ejemplo, la casi total desaparición del Cu(II) acuoso.

De acuerdo a la reacción de formación de la cristelita:



La relación entre Zn/Cu precipitados (disminuidos) debería ser de 3/2. De la *Tabla 6*, las concentraciones de elementos disminuidos en solución:

Zn disminuido = 3.195 mmol/g

Cu disminuido = 3.404 mmol/g

Se obtiene (Zn/Cu) reducidos = $0.94 \neq 3/2 = 1.5$

La concentración de Cu(II) precipitada superó a la de Zn(II), y la formación de cristelita sólo explicaría $(3.195 \cdot 2/3 =)$

2.130 mmol/g de desaparición de Cu(II), dejando (3.404-2.13) = 1.274 mmol de Cu/g desaparecidos, i.e., ca. la mitad, sin explicar.

El *Diagrama 1*, modelación realizada con el programa de especiación MINEQL+ (para las especies sólidas se grafica el índice de saturación, y para las acuosas sólo se grafica el total del ion acuoso), muestra otras posibles precipitaciones esperadas de Cu como Brochantita [Cu₄SO₄(OH)₆] y Bayldonita [PbCu₃(AsO₄)₂(OH)₂*H₂O] en el punto de pH al que fue ajustada la muestra. No aparece la precipitación de Cristelita [Cu₂Zn₃(SO₄)₂(OH)₆] debido a que la base de datos no cuenta con el valor de constante de solubilidad de este mineral. De hecho, en la literatura no pudimos encontrar un reporte de su producto de solubilidad.

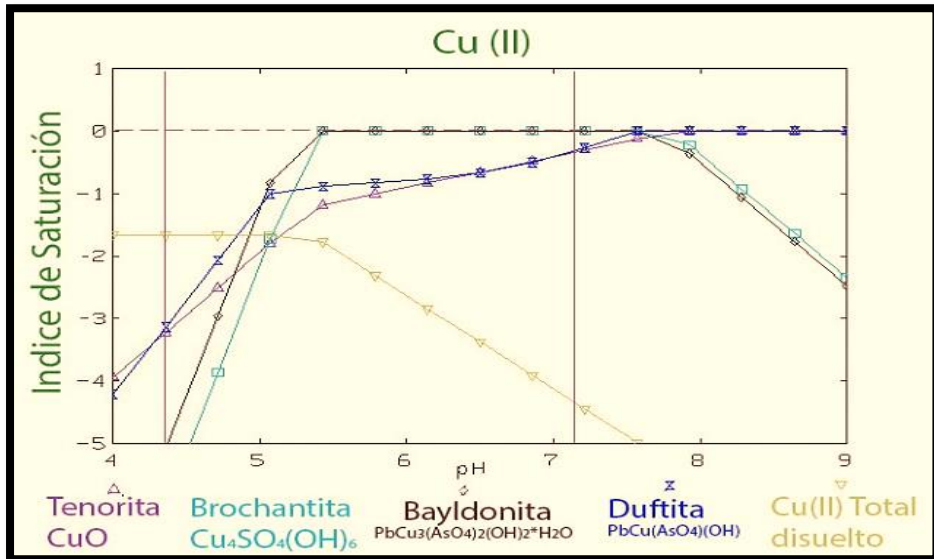
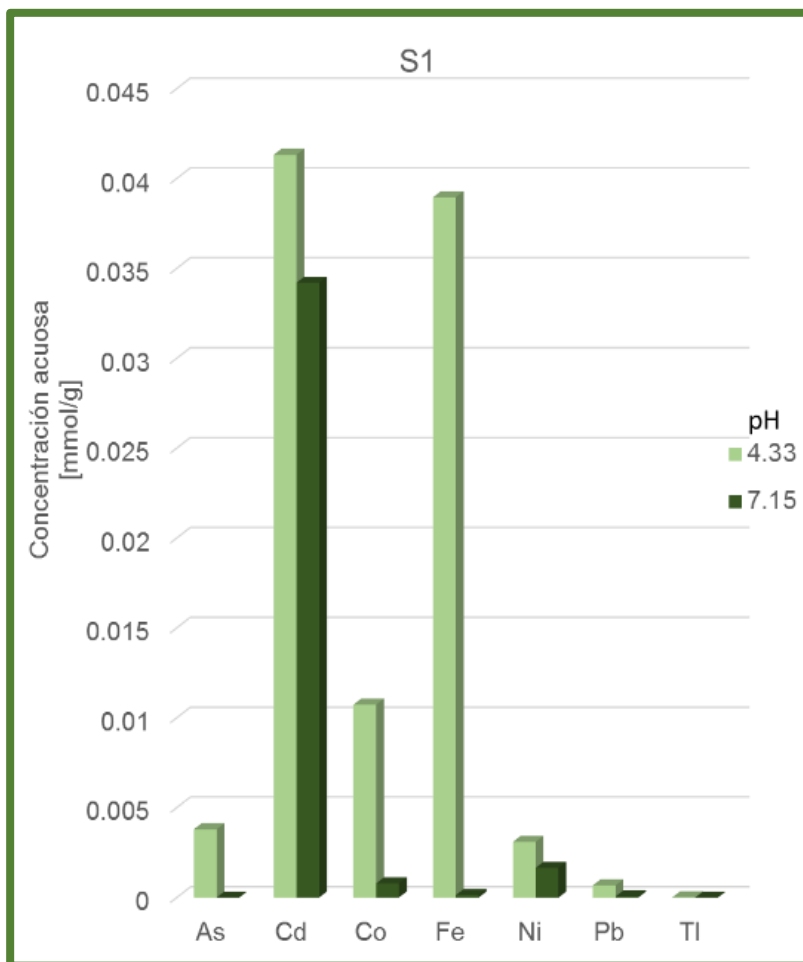


Diagrama 1 Especiación en función del pH de Cu(II), de la muestra S1.

Nota: Se indica el pH original de la muestra, y al que fue llevada

Por lo tanto, se podría explicar la desaparición de concentración de Cu posterior al ajuste a pH 7.15, además de la formación de la Cristelita, a la posible formación de Brochantita, por alguna razón no identificada por DRX (quizá debido a un tamaño de partícula micro- o nanocrystalino); y a la formación de Bayldonita, tomando en cuenta que también hubo desaparición de los elementos minoritarios Pb y As encontrados, aunque en mucho menor proporción (*Gráfica 2*).



Gráfica 2 Comparación de concentraciones [$\mu\text{mol/g}$] de elementos minoritarios previo y posterior al ajuste de pH, de la muestra S1.

Elemento	Concentración absoluta de desaparición ($\mu\text{mol/g}$)	% de Desaparición
Cd	7.12	17
Fe	38.82	100
Co	9.94	93
As	3.79	100
Ni	1.44	47
Pb	0.62	92
Tl	0.01	100

Tabla 8 % de desaparición de los elementos minoritarios posterior al ajuste de pH en orden de abundancia en la muestra.

Las modelaciones realizadas para el Zn y Mg no presentaron posibles precipitaciones en el pH al que fue ajustada la muestra. El Zn puede justificar su disminución debido a la formación de la Cristelita identificada por DRX, pero del Mg el programa no tiene constantes de solubilidad de posibles precipitados de Mg como hidroxí-sulfatos o algún (hidr)óxido. Por tanto, hasta el momento, se desconoce el precipitado que contenga Mg en un 90% de la concentración original de la sal eflorescente, y requiere un estudio detallado de los sólidos para identificar las fases poco cristalinas, indetectables por DRX.

El *Diagrama 2* muestra una posible precipitación de Al como Diásporo $[\text{AlO}(\text{OH})]$ [o algún otro (hidr)óxido de Al] en el punto de pH al que fue ajustada la muestra. Explicando

su desaparición en el análisis por espectroscopia de ICP-OES posterior a la precipitación.

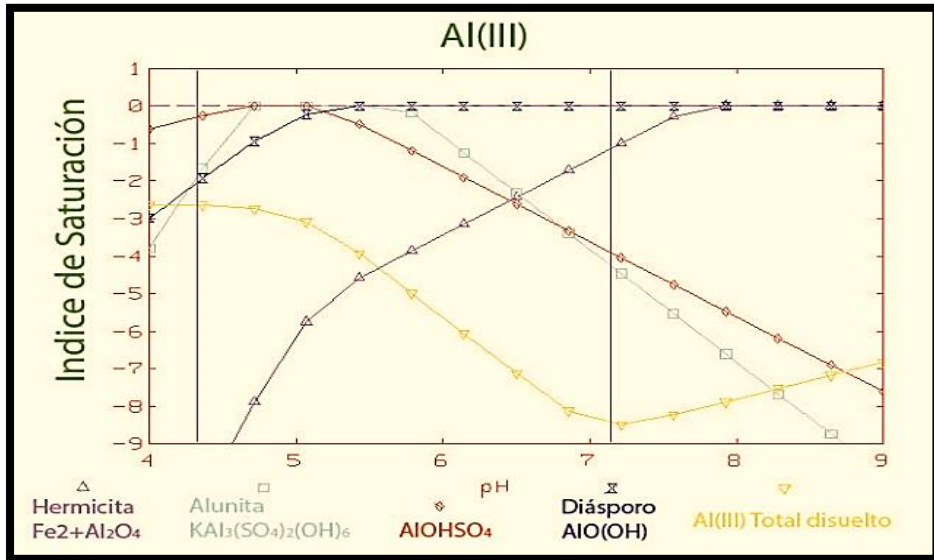


Diagrama 2 Especiación en función del pH de Al(III) de la muestra S1.

Nota: Se indica el pH original de la muestra, y al que fue llevada Durante la formación de las nanopartículas de minerales de Al y de Fe (éste en concentraciones diez veces menores), los elementos menores presentes en la disolución como Ni, Tl, Co y As (AsO_x^{y-}) pueden, ya sea incorporarse en su estructura durante su formación, o adsorberse en la interfaz mineral-agua de las nanopartículas después de su formación.

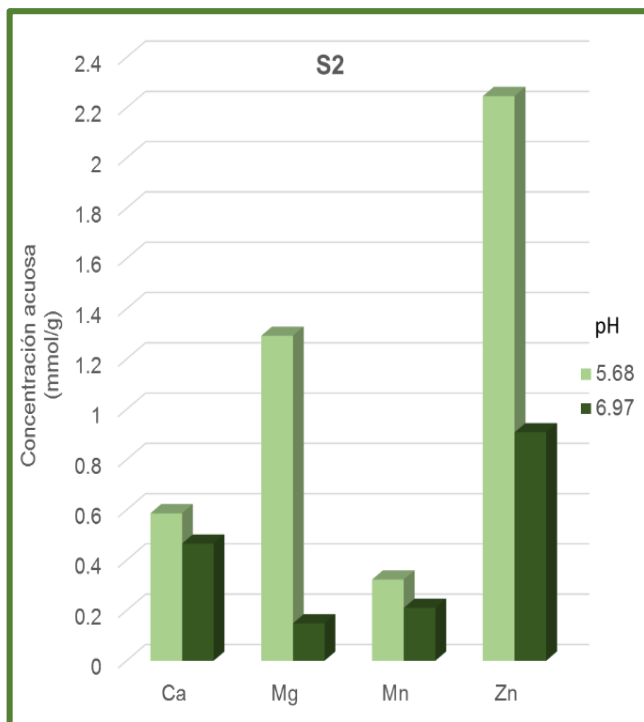
Muestra: Clave S2

La muestra S2 presentó la siguiente mineralogía caracterizada por DRX (*Tabla 9*), complementada con el análisis de elementos disueltos usando la técnica espectroscópica de ICP-OES (*Gráfica 3*):

Tabla 9 Fases mineralógicas identificadas por DRX de sales eflorescentes, y pH de la muestra S2 proveniente de la mina "El Tecolote" en Sonora.

Clave	Fases solubles identificadas	Fórmula molecular	Semi Cuantitativo (%)	pH
S2	Osakaita	$Zn_4(SO_4)(OH)_6 \cdot 5H_2O$	45	5.68
	Starkeyita	$MgSO_4 \cdot 4H_2O$	24	
	Hexahidrita	$MgSO_4 \cdot 6H_2O$	14	
	Yeso	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	12	

La muestra S2 presenta una mineralogía predominante de sulfatos de Mg y Zn, y Ca (con el yeso esperable). El Mn no aparece en ninguna fase identificada.



Gráfica 3 Comparación de concentraciones [mmol/g] de elementos mayoritarios previo y posterior al ajuste de pH, de la muestra S2.

Ajuste a pH ~7

Al realizar el ajuste de pH de 5.68 a 6.97, se formó un precipitado visible considerable, que fue analizado por DRX y la fase en solución fue analizada por la técnica espectroscópica de ICP-OES. Los resultados obtenidos por la espectroscopia mostraron los cambios o no en las concentraciones solubles de los elementos presentes por el aumento de pH.

Comparando las concentraciones previas y posteriores al ajuste de pH (*Gráfica 3*), se muestran pérdidas significativas de elementos mayoritarios como Zn, Mg y Mn.

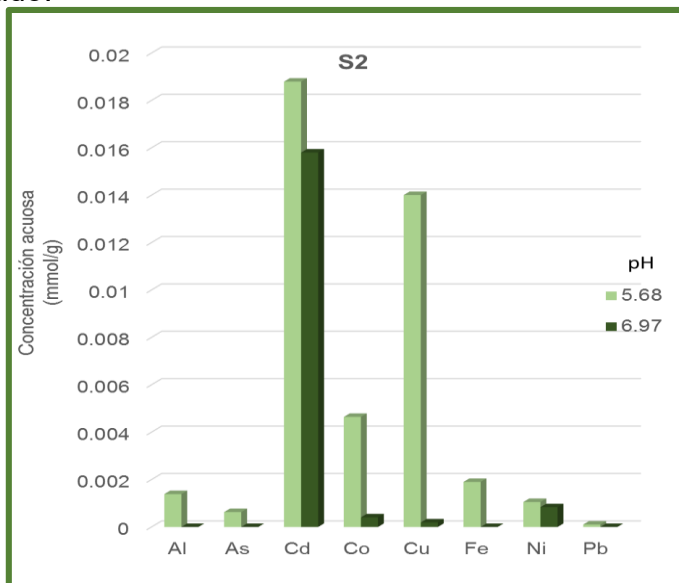
La *Tabla 10* muestra porcentajes de desaparición de los elementos en orden de abundancia en la muestra en disolución, indicando pérdidas mayoritarias de Mg en un 86%, y en un 60% de Zn, cuya concentración es la mayor en la muestra original. Se deduce entonces que dichos elementos precipitaron en el sólido formado al aumentar el pH.

Tabla 10 % de desaparición de los elementos mayoritarios en orden descendiente de su concentración original, posterior al ajuste de pH.

Elemento	Concentración absoluta de desaparición (mmol/g)	% de Desaparición
Zn	1.338	60
Mg	1.144	86
Ca	0.121	20
Mn	0.113	35

El resultado de DRX y las modelaciones realizadas para el Zn y Mg no presentaron posibles precipitaciones en el pH al que fue ajustada la muestra. El difractograma no muestra picos característicos marcados para poder definir con claridad el mineral formado, ya que presenta muy baja cristalinidad. Y el programa de modelación no tiene constantes de solubilidad de posibles precipitados de Mg y

Zn como hidroxisulfatos, algún (hidr)óxido o posibles mezclas de Mg-Zn. Esto requiere un estudio detallado del sólido poco cristalino para determinar la identidad del sólido formado.



Gráfica 4 Comparación de concentraciones [$\mu\text{mol/g}$] de elementos minoritarios previo y posterior al ajuste de pH, de la muestra S2.

Elemento	Concentración absoluta de desaparición ($\mu\text{mol/g}$)	% de Desaparición
Cd	2.99	16
Cu	13.82	99
Co	4.24	91
Fe	1.90	100
Al	1.39	100
As	0.63	100
Ni	0.22	21
Pb	0.10	100

Tabla 11 % de desaparición de los elementos minoritarios posterior al ajuste de pH en orden de abundancia en la muestra.

La desaparición de Cu disuelto (en concentraciones menores) después de la neutralización ácida puede explicarse por la formación de posibles precipitados, que por su contenido total tan bajo ($14 \mu\text{mol/g}$) y/o por su posible microcristalinidad, no se detectaron por DRX.

Durante la formación de las nanopartículas de minerales de hierro, aluminio o precipitados de cobre en cantidades tan bajas, los elementos menores presentes en la disolución como Pb, Co, Ni y As (AsO_x^{-y}) pueden, ya sea incorporarse en su estructura durante su formación, o adsorberse en la interfaz mineral-agua de las nanopartículas después de su formación. Sin embargo, las concentraciones presentes de Fe y Al disueltos en la muestra son muy pequeñas, y no se tiene una justificación para la disminución de Co en un 91% y Cd en un 16% siendo el de mayor concentración de elementos minoritarios. De cualquier forma, su concentración es mucho menor que la de elementos mayoritarios, y por tanto podría hacer indetectables sus sólidos formados al ajustar el pH.

Análisis generales de sales de la mina “El Tecolote”

Las demás muestras de la mina “El Tecolote” en Sonora (a las cuales no se realizó procedimiento de neutralización

ácida), presentaron la siguiente mineralogía caracterizada por DRX (*Tabla 12*), complementada con el análisis de elementos disueltos utilizando la técnica espectroscópica ICP-OES (*Tabla 13 y 14*):

Tabla 12 Fases mineralógicas de sales eflorescentes, % de contenidos semicuantitativos y pH de muestras provenientes de la mina "El Tecolote".

Clave	Fases solubles identificadas	Fórmula molecular	Semi Cuantitativo (%)	pH
S1	Bianchita	$Zn_{0.75}Fe^{2+}_{0.25}(SO_4)_6 \cdot 6(H_2O)$	21	4.33
	Pentahidrita	$MgSO_4 \cdot 5H_2O$	19	
	Pentahidrita de cobre	$(MgCu)SO_4 \cdot 5H_2O$	14	
	Yeso	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	11	
S2	Osakaita	$Zn_4(SO_4)(OH)_6 \cdot 5H_2O$	45	5.68
	Starkeyita	$MgSO_4 \cdot 4H_2O$	24	
	Hexahidrita	$MgSO_4 \cdot 6H_2O$	14	
	Yeso	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	12	
S3	Hexahidrita	$MgSO_4 \cdot 6H_2O$	49	3.36
	Alunógeno	$Al_2(SO_4)_3 \cdot 17H_2O$	20	
	Pentahidrita de cobre	$(MgCu)SO_4 \cdot 5H_2O$	17	
	Yeso	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	14	
S4	Hexahidrita	$MgSO_4 \cdot 6H_2O$	43	2.94
	Boyleita	$(Zn,Mg)SO_4 \cdot H_2O$	27	
	Devilina	$CaCu_4(OH)_6(SO_4)_2 \cdot 3H_2O$	17	
	Yeso	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	13	
S5	Yeso	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	55	6.48
	Epsomita	$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	16	

	Rambsbekita	$\text{Cu}_{1.25}\text{Zn}_{3.75}(\text{SO}_4)_4(\text{OH})_{22} \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$	6	
S6	Yeso	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	42	6.46
	Epsomita	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	29	

Las muestras de la mina “El Tecolote” presentan una mineralogía predominante de sulfatos puros y/o mezclados de Mg y Zn, y en menor proporción de Cu y Ca; y en algunos casos como hidroxí-sulfatos, además del yeso esperable.

Es interesante la gran variabilidad de composiciones de las diferentes sales en esta zona de jales mineros, con distancias de separación tan cortas de 10 cm a 2 m, y en unos casos se encuentran mezcladas; lo cual confirma la historia de vertedero heterogéneo de residuos mineros en El Tecolote. Las muestras S5 y S6 son principalmente sulfatos de Mg y Ca. La S4 es la más compleja y se distingue por ser la más ácida de las seis muestreadas, y por su mayor concentración de Fe, comparable con Al, Ca, Cu y Na, aunque el Mg y Zn siguen siendo los más abundantes (*Tabla 13*). El bajo pH parecería indicar que es la que más oxidación ha sufrido, pero esto se contrapone a su concentración de Fe soluble que debe estar en estado menos oxidado (II). La muestra S3 es parecida a la S4 ya que se encontraban mezcladas, pero con diferencia de

coloración, esto explica las diferencias de sus contenidos de elementos catiónicos, que son menores en la S3 (*Tabla 13*).

La suma de pesos de cationes es muy variable (*Tabla 14*) debido a los contenidos de aguas de cristalización en las sales solubles. Esto se puede demostrar fácilmente con un ejemplo sencillo: Si comparamos 1 g de Na_2SO_4 anhidro con 1 g de la sal decahidratada, la primera contiene 324 mg de Na, mientras que la segunda sólo 143 mg de Na. En este sentido, las sales S5 y S6 son las que deben contener mayor cantidad de aguas de hidratación, seguidas de la S3 y luego S2 (*Tabla 14*).

De los elementos minoritarios, el Cd parece contribuir de forma significativa en las muestras S1, S2 y S4, debido a su alto peso atómico.

Tabla 13 Concentraciones iniciales [mg/g(sal)] de elementos mayoritarios en las muestras de la mina “El Tecolote” en Sonora.

CATIONES MAYORITARIOS (mg/g(sal))									
Clave	LOD(mg/g)	0.0001	0.0005	0.00005	0.00005	0.0005	0.00005	0.002	0.00008
	pH	Al	Ca	Cu	Fe	Mg	Mn	Na	Zn
S1	4.33	9.95±0.05	45.0±0.2	218.2±1.1	2.18±0.01	94.1±0.5	25.8±0.1	4.50±0.02	338.5±1.7
S2	5.68	0.0375±0.0002	23.5±0.1	0.890±0.004	0.1061±0.0005	31.4±0.2	17.72±0.09	0	146.9±0.7
S3	3.36	8.1±0.1	6.11±0.09	29.5±0.4	1.13±0.02	31.9±0.5	3.53±0.05	2.10±0.03	49.4±0.7
S4	2.94	26.1±0.3	32.1±0.4	42.1±0.5	23.5±0.3	311.8±4.0	6.90±0.09	24.1±0.3	106.8±1.4
S5	6.48	0.0048±0.0001	12.92±0.06	0.0236±0.0001	0.00647±0.00003	6.86±0.03	0.00907±0.00005	0.293±0.001	0.1564±0.0008
S6	6.46	0.0288±0.0001	17.97±0.09	0.0426±0.0002	0.00758±0.00004	30.0±0.2	0.01356±0.00007	0.854±0.004	0.0326±0.0002

Tabla 14 Concentraciones iniciales [mg/g(sal)] de elementos minoritarios en las muestras de la mina “El Tecolote” en Sonora.

CATIONES MINORITARIOS (mg/g(sal))									Σ Cationes (Minoritarios + Mayoritarios)
Clave	LOD(mg/g)	0.0005	0.00005	0.00002	0.00005	0.00005	0.0002	0.00008	
	pH	As	Cd	Co	Cr	Ni	Pb	Tl	
S1	4.33	0.527±0.003	4.64±0.02	0.632±0.003	0	0.1817±0.0009	0.1395±0.0007	0.00299±0.00002	744.35
S2	5.68	0.0872±0.0004	2.11±0.01	0.274±0.001	0	0.0618±0.0003	0.0209±0.0001	0	223.11
S3	3.36	0.0329±0.0005	0.569±0.009	0.108±0.002	0	0.0309±0.0005	0.0084±0.0001	0	132.52
S4	2.94	0.127±0.002	1.12±0.01	0.204±0.002	0.0161±0.0002	0.0729±0.0009	0.0209±0.0003	0	574.96
S5	6.48	0.0217±0.0001	0.01365±0.00007	0.00014±0.00002	0	0.00036±0.00005	0.0007±0.0002	0	20.80
S6	6.46	0	0.00162±0.00005	0	0	0.00042±0.00005	0	0	48.93

Análisis de sales en la mina “La Caridad” en Sonora; a la cual se ajustó el pH a 7

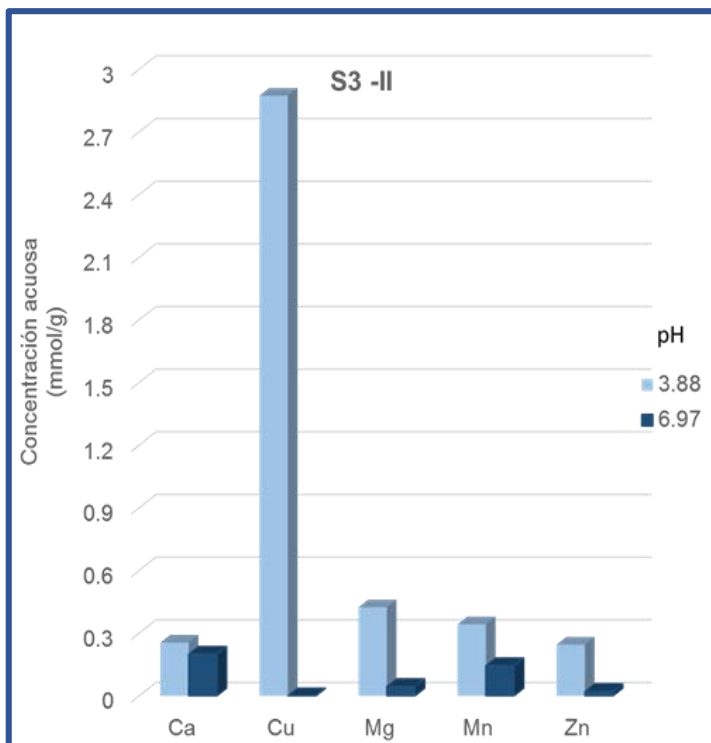
Muestra: Clave S3-II

La muestra S3-II presentó la siguiente mineralogía caracterizada por DRX (*Tabla 15*), complementada con el análisis de elementos disueltos usando la técnica espectroscópica ICP-OES (*Gráfica 5*):

Tabla 15 Fases mineralógicas identificadas de sales eflorescentes por DRX, y pH de la muestra S3-II proveniente la mina “La Caridad” en Sonora.

Clave	Fases solubles identificadas	Fórmula química	Semi Cuantitativo (%)	pH
S3-II	Calcantita	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	33	3.88
	Pentahidrita de Cobre	$(\text{MgCu})\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	17	
	Yeso	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	5	
	Rozenita	$\text{Fe}^{2+}(\text{SO}_4) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	2	

La muestra S3-II presenta una mineralogía predominante de sulfatos puros y/o mezclados de Mg y Cu de alta solubilidad acuosa, y de Ca (con el yeso esperable).



Gráfica 5 Comparación de concentraciones [mmol/g] de elementos mayoritarios previo y posterior al ajuste de pH, de la muestra S3-II.

Ajuste a pH ~7

Al realizar el ajuste de pH de 3.88 a 6.97, se formó un precipitado visible considerable, que fue analizado por DRX y la fase en solución fue analizada por la técnica espectroscópica de ICP-OES. Los resultados obtenidos por la espectroscopia mostraron los cambios o no en las

concentraciones solubles de los elementos presentes por el aumento de pH.

Comparando las concentraciones previas y posteriores al ajuste de pH (*Gráfica 5*), se muestran pérdidas significativas de elementos mayoritarios como Zn, Cu, Mg y Mn.

La *Tabla 16* muestra porcentajes de desaparición de los elementos en orden de abundancia en la muestra en disolución, indicando pérdidas casi totales de Mg, Cu, y Zn. Se deduce entonces que dichos elementos precipitaron en el sólido formado al aumentar el pH.

Tabla 16 % de desaparición de los elementos mayoritarios en orden descendiente de su concentración original, posterior al ajuste de pH

Elemento	Concentración absoluta de desaparición (mmol/g)	% de Desaparición
Cu	2.873	100
Mg	0.379	89
Mn	0.198	58
Ca	0.055	22
Zn	0.224	91

La *Tabla 17* indica que el análisis por DRX del sólido formado identificó la aparición de Brochantita $[\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6]$ y Posnjakita $[\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}]$, pero ninguna fase conteniendo Mg y/o Zn, lo cual podría deberse a que

se encuentran ca. una orden de magnitud en menores concentraciones que el Cu.

Tabla 17 Resultados de DRX del precipitado formado al elevar el pH.

Resultados de Difracción de Rayos X	
Fases identificadas	Fórmula
Brochantita	$\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$
Posnjakita	$\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$

El *Diagrama 3*, modelación realizada con el programa de especiación MINEQL+, muestra la confirmación de precipitación de Cu como Brochantita y posibles precipitaciones que no fueron detectadas por DRX como la Duftita $[\text{PbCu}(\text{AsO}_4)(\text{OH})]$ en el punto de pH al que fue ajustada la muestra. No aparece la precipitación de Posnjakita, debido a que la base de datos no cuenta con el valor de constante de solubilidad de ésta, además de que se distingue de la Brochantita únicamente por un H_2O en su estructura.

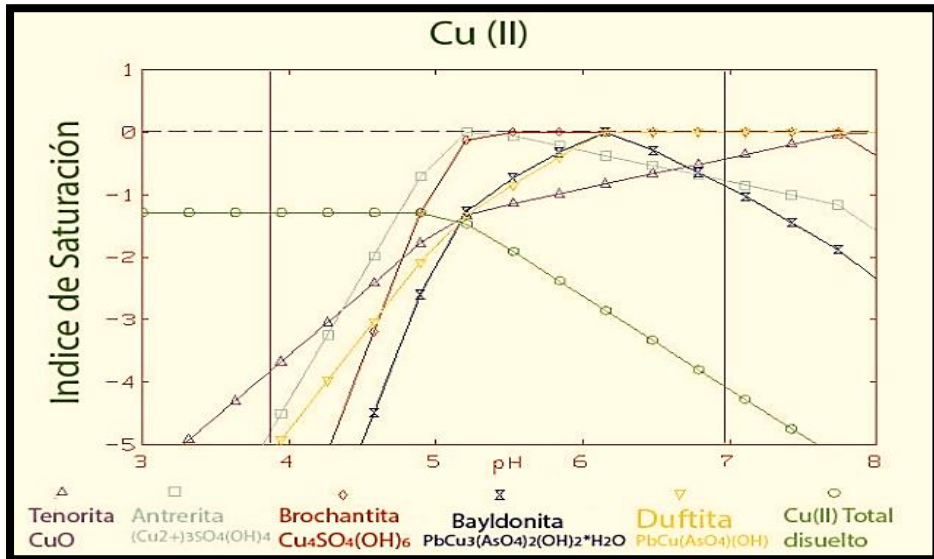
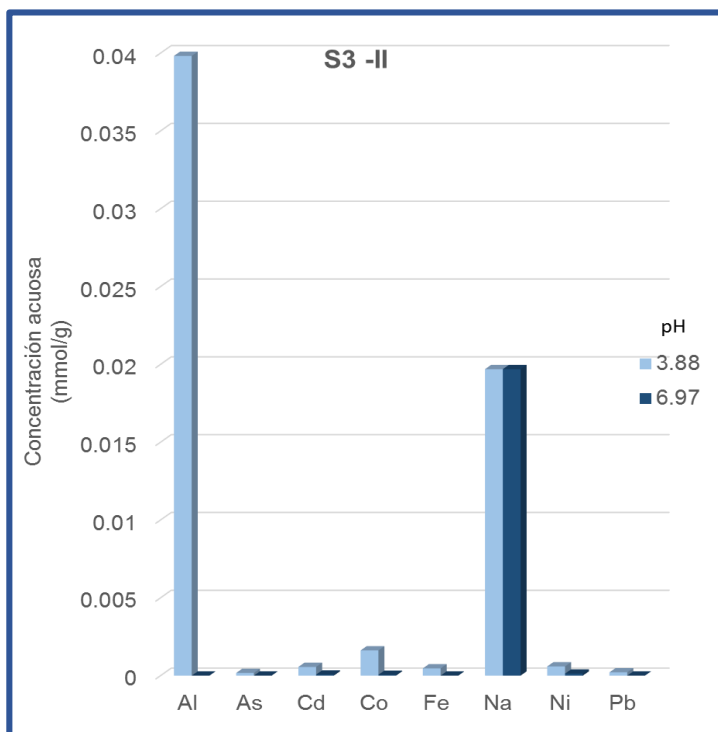


Diagrama 3 Especiación en función del pH de Cu(II) de la muestra S3-II.

Nota: Se indica el pH original de la muestra, y al que fue llevada.

Por lo tanto, se podría explicar la desaparición de concentración de Cu posterior al ajuste a pH 6.97, además de la formación de la

Brochantita y Posnjakita, a la posible formación de Duftita, tomando en cuenta que también hubo desaparición de Pb y As encontrados, aunque en mucho menor proporción (Gráfica 6).



Gráfica 6 Comparación de concentraciones [mmol/g] de elementos minoritarios previo y posterior al ajuste de pH, de la muestra S3-II.

Elemento	Concentración absoluta de desaparición ($\mu\text{mol/g}$)	% de Desaparición
Al	39.82	100
Na	19.68	0
Co	1.57	97
Ni	0.46	79
Cd	0.49	88
Fe	0.46	100
As	0.17	100
Pb	0.21	100

Tabla 18 % de desaparición de los elementos minoritarios posterior al ajuste de pH en orden de abundancia en la muestra.

Nota: No se tiene la concentración de Na posterior a la precipitación, debido al uso de NaOH en el ajuste de pH, pero se asume que éste no cambió.

Análisis generales de las sales en la mina “La Caridad”.

Las muestras de la mina “La Caridad” en Sonora, presentaron la siguiente mineralogía caracterizada por DRX (*Tabla 19*), complementada con el análisis de elementos disueltos utilizando la técnica espectroscópica ICP-OES (*Tabla 20 y 21*):

Tabla 19 Fases mineralógicas de sales eflorescentes, fórmula química, dato de semicuantitatividad y pH de las muestras provenientes de la mina “La Caridad”.

Clave	Fases solubles identificadas	Fórmula química	Semi Cuantitativo (%)	pH
S1-II	Calcantita	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	54	4.37
	Melanterita	(Zn): $(\text{Zn}_{0.6}\text{Cu}_{0.3}\text{Fe}^{2+}_{0.1})(\text{SO}_4) \cdot 7(\text{H}_2\text{O})$	8	
	Yeso	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	5	
	Goslarita	$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$		
S3-II	Calcantita	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	33	3.88
	Pentahidrita de Cobre	$(\text{MgCu})\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	17	
	Yeso	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	5	
	Rozenita	$\text{Fe}^{2+}(\text{SO}_4) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	2	
S9-II	Calcantita	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	34	4.08

	Pentahidrita de Cobre	(MgCu)SO ₄ *5H ₂ O	14	
	Yeso	CaSO ₄ 2H ₂ O	7	

Las muestras de sales de jales de la mina “La Caridad” presentan una mineralogía predominante de sulfatos puros y/o mezclados de Cu, Mg y Zn, y en menor proporción Fe y Ca (con el yeso esperable). Estas sales muestran composiciones mucho menos variables comparadas con las de “El Tecolote” (*Tabla 13 y 14*). La presencia de Fe soluble indica que no se ha llegado al estado de máxima oxidación, aunque sus concentraciones son bastante bajas (*Tabla 21*) y por lo tanto las muestras están próximas a dicha oxidación.

Tabla 20 Concentraciones iniciales [mg/g(sal)] de elementos mayoritarios en las muestras de las sales en la mina "La Caridad".

CATIONES MAYORITARIOS (mg/g(sal))								
Clave	LOD(mg/g)	0.0001	0.0005	0.00005	0.0005	0.00005	0.002	0.00008
	pH	Al	Ca	Cu	Mg	Mn	Na	Zn
S1-II	4.37	0.086±0.001	6.9±0.1	169.2±2.6	2.22±0.03	6.16±0.09	0.117±0.002	4.20±0.06
S3-II	3.88	1.074±0.005	10.22±0.05	182.6±0.9	10.30±0.05	18.82±0.09	0.453±0.002	16.06±0.08
S9-II	4.08	0.431±0.007	2.94±0.05	103.7±1.7	3.52±0.06	6.5±0.1	0.088±0.001	6.5±0.1

Tabla 21 Concentraciones iniciales [mg/g(sal)] de elementos minoritarios en las muestras de sales en la mina "La Caridad".

CATIONES MINORITARIOS (mg/g(sal))										Σ Cationes (Minoritarios + Mayoritarios)
Clave	LOD(mg/g)	0.0005	0.00005	0.00002	0.00005	0.00005	0.00005	0.0002	0.00008	
	pH	As	Cd	Co	Cr	Fe	Ni	Pb	Tl	
S1-II	4.37	0.0561±0.0008	0.0146±0.0002	0.0267±0.0004	0	0.04879±0.0007	0.0079±0.0001	0.0347±0.0005	0.00035±0.00008	189.08
S3-II	3.88	0.0236±0.0001	0.0625±0.0003	0.0954±0.0005	0	0.0259±0.0001	0.0347±0.0002	0.0439±0.0002	0	239.79
S9-II	4.08	0.0031±0.0005	0.0171±0.0003	0.0333±0.0005	0	0.0301±0.0005	0.0123±0.0002	0.0234±0.0004	0	123.79

Análisis de sales en la mina “Remedios” en Taxco de Alarcón, Guerrero

Muestra: Clave JT-03

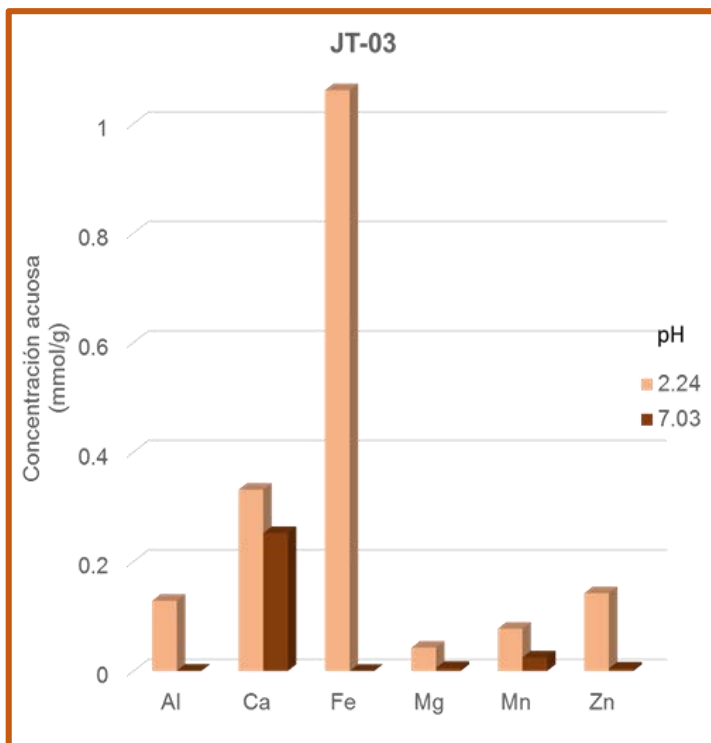
La muestra JT-03 presentó la siguiente mineralogía caracterizada por DRX (*Tabla 22*), complementada con el análisis de elementos disueltos usando la técnica espectroscópica ICP-OES (*Gráfica 7*):

Tabla 22 Fases mineralógicas de sales eflorescentes, y pH de la muestra JT-03.

Clave	Fases solubles identificadas	Fórmula química	Abundancia relativa	pH
JT-03	Yeso	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	XX	2.24
	Copiapita	$\text{Fe}^{3+}_4\text{Fe}^{2+}(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$	X	
	Rostita	$\text{Al}(\text{SO}_4)(\text{OH}) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	X	
	Szomolnokita	$\text{Fe}^{2+}\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	(X)	

Nota: Los resultados presentados de abundancia relativa se ven representados con una nomenclatura de XXX: muy abundante XX: abundante X: escaso (X): Traza

La muestra JT-03 presenta una mineralogía predominante de sulfatos de Fe (II), (III), y de Al y de Ca (con el yeso esperable). La presencia de Fe soluble en estado de oxidación (II) en muy altas concentraciones parecería indicar estados tempranos de oxidación en estos jales. Sin embargo, el bajo pH indica lo contrario, puesto que la hidrólisis del Fe(III) presente produce un pH ácido.



Gráfica 7 Comparación de concentraciones [mmol/g] de elementos mayoritarios previo y posterior al ajuste de pH, de la muestra JT-03.

Ajuste a pH ~7

Al realizar el ajuste de pH de 2.24 a 7.03, se formó un precipitado visible considerable, que fue analizado por DRX y la fase en solución fue analizada por la técnica espectroscópica de ICP-OES. Los resultados obtenidos por la espectroscopia mostraron los cambios o no en las

concentraciones solubles de los elementos presentes por el aumento de pH.

Comparando las concentraciones previas y posteriores al ajuste de pH (*Gráfica 7*), se muestran pérdidas significativas de elementos mayoritarios como Fe, Zn, Al, Mn y Mg.

La *Tabla 23* muestra porcentajes de desaparición de los elementos en orden de abundancia en la muestra en disolución, indicando pérdidas casi totales de Fe, Zn, Al, en un 87% de Mg y en un 68% Mn.

Tabla 23 % de desaparición de los elementos mayoritarios en orden descendiente de su concentración original, posterior al ajuste de pH.

Elemento	Concentración absoluta de desaparición (mmol/g)	% de Desaparición
Fe	1.061	100
Ca	0.079	24
Zn	0.137	97
Al	0.128	100
Mn	0.052	68
Mg	0.037	87

El resultado de DRX no muestra picos característicos marcados para poder definir con claridad el mineral formado, ya que presenta muy baja cristalinidad. Pero el programa de modelación predice la posibilidad de precipitados de Fe como hidroxisulfatos y/o algún

(hidr)óxido ya que es el de mayor abundancia en la muestra.

El *Diagrama 4*, modelación realizada con el programa de especiación MINEQL+, muestra una posible precipitación de Al como Hermicita [$\text{Fe}^{2+}\text{Al}_2\text{O}_4$] [o algún otro (hidr)óxido de Al] en el punto de pH al que fue ajustada la muestra. Explicando su desaparición en el análisis por espectroscopia de ICP-OES posterior a la precipitación.

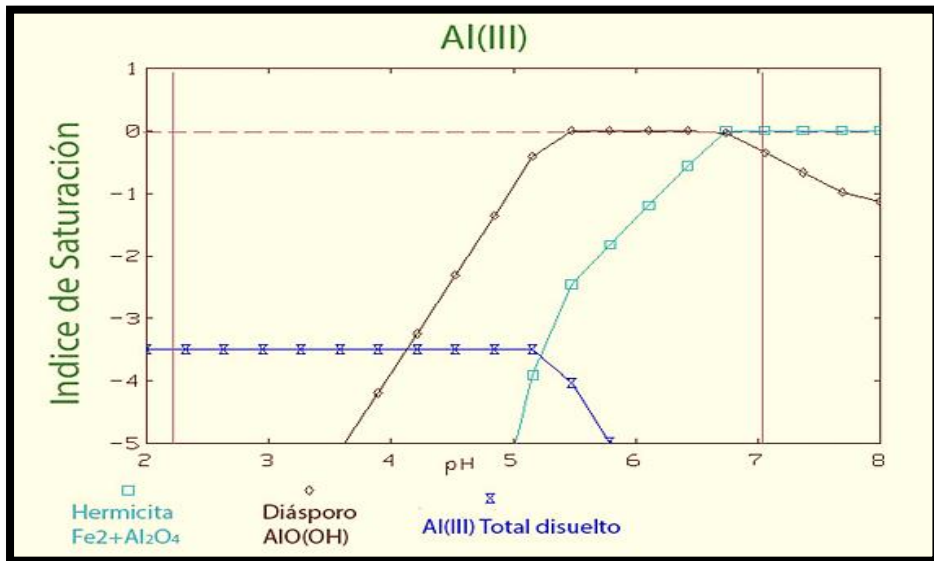


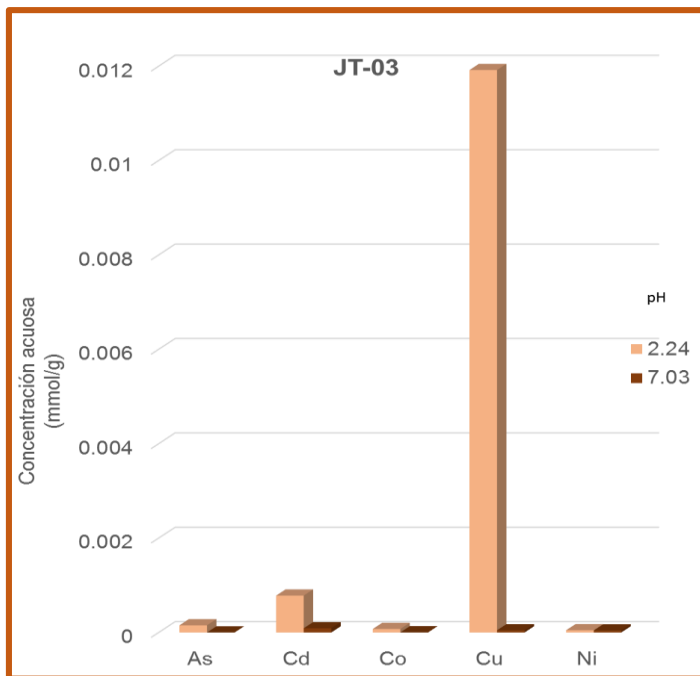
Diagrama 4 Especiación en función del pH de Al(III) de la muestra JT-03.

Nota: Se indica el pH original de la muestra, y al que fue llevada.

La modelación realizada con el programa de especiación, no mostró posibles precipitaciones de Fe(II) por lo que se

deduce una completa oxidación de los elementos en disolución y una posterior precipitación de minerales de Fe(III) como hidroxisulfatos o (hidr)óxidos.

Se deduce entonces que los demás elementos presentes precipitaron en el sólido formado al aumentar el pH y/o fueron adsorbidos por los posibles minerales (hidr)óxidos y/o hidroxisulfatos de Fe (III) y Al, de igual forma los elementos menores presentes en la disolución como Cd, Co, Cu, Ni y As (AsO_x^{-y}) (Gráfica 8).



Gráfica 8 Comparación de concentraciones [mmol/g] de elementos minoritarios previo y posterior al ajuste de pH, de la muestra JT-03.

Elemento	Concentración absoluta de desaparición ($\mu\text{mol/g}$)	% de Desaparición
Cu	11.87	100
Cd	0.69	89
As	0.15	100
Co	0.07	96
Ni	0.005	10

Tabla 24 % de desaparición de los elementos minoritarios posterior al ajuste de pH en orden de abundancia en la muestra.

Muestra: Clave JT-04

La muestra JT-04 presentó la siguiente mineralogía caracterizada por DRX (*Tabla 25*), complementada con el análisis de elementos disueltos usando la técnica espectroscópica ICP-OES (*Gráfica 9*):

Tabla 25 Fases mineralógicas de sales eflorescentes, y pH de la muestra JT-04.

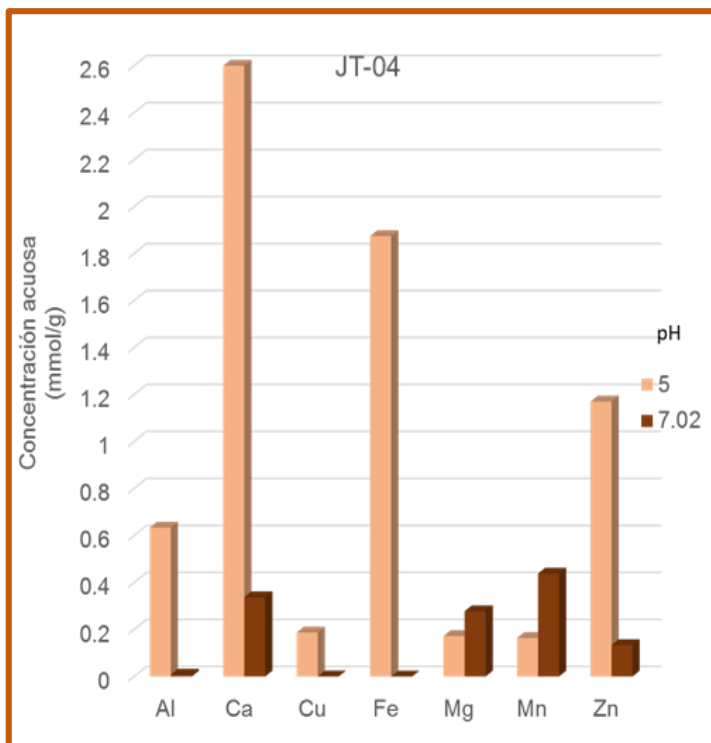
Clave	Fases solubles identificadas	Fórmula química	Abundancia relativa	pH
JT-04	Rozenita	$\text{Fe}^{2+}\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	XXX	5.11
	Yeso	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	XX	
	Starkeyita	$\text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	(X)	

Nota: Los resultados presentados de abundancia relativa se ven representados con una nomenclatura de XXX: muy abundante XX: abundante X: escaso (X): Traza

La muestra JT-04 presenta una mineralogía predominante de sulfatos de Fe (II) y Mg, y Ca (con el yeso esperable).

De acuerdo a los resultados obtenidos por espectroscopia de ICP-OES, la muestra presenta concentraciones altas de Zn y Al, por lo que la rozenita identificada por DRX podría estar sustituida con altas proporciones de Zn (y Mg) para formar sulfatos mezclados de Fe y Zn (y Mg). Existen minerales relacionados a la rozenita, pero formados por mezclas de estos elementos, como son la llesita $(\text{Mn,Zn,Fe})\text{SO}_4 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$ o la Boyleita $(\text{Zn,Mg})\text{SO}_4 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$.

Como en la JT-03, la presencia de Fe soluble en estado de oxidación (II) en muy altas concentraciones en la JT-04 parecería indicar estados tempranos de oxidación en estos jales; pero a diferencia de esa muestra, la JT-04 presenta un pH mayor, acercándose al neutro, lo cual confirma la posibilidad de estados tempranos de oxidación (relativamente baja concentración de protones generados).



Gráfica 9 Comparación de concentraciones [mmol/g] de elementos mayoritarios previo y posterior al ajuste de pH, de la muestra JT-04.

Ajuste a pH ~7

Al realizar el ajuste de pH de 5.00 a 7.02, se formó un precipitado visible considerable, que fue analizado por DRX y la fase en solución fue analizada por la técnica espectroscópica de ICP-OES. Los resultados obtenidos por la espectroscopia mostraron los cambios o no en las

concentraciones solubles de los elementos presentes por el aumento de pH.

Comparando las concentraciones previas y posteriores al ajuste de pH (*Gráfica 9*), se muestran pérdidas significativas de elementos mayoritarios como Al, Ca, Cu, Fe y Zn.

La *Tabla 26* muestra porcentajes de desaparición de los elementos en orden de abundancia en la muestra en disolución, indicando pérdidas casi totales de Al, Cu, Fe, en un 87% el Ca y en un 88% el Zn.

Tabla 26 % de desaparición de los elementos mayoritarios en orden descendiente de su concentración original, posterior al ajuste de pH.

Elemento	Concentración absoluta de desaparición (mmol/g)	% de Desaparición
Ca	2.306	87
Fe	1.875	100
Zn	1.037	88
Al	0.625	99
Cu	0.187	100
Mg	-0.105	-61
Mn	-0.274	-167

El resultado de DRX no muestra picos característicos marcados para poder definir con claridad el mineral formado, ya que presenta muy baja cristalinidad.

El *Diagrama 5*, modelación realizada con el programa de especiación MINEQL+, muestra una posible precipitación de Al como Hermicita [$\text{Fe}^{2+}\text{Al}_2\text{O}_4$] [o algún otro (hidr)óxido de Al] en el punto de pH al que fue ajustada la muestra. Explicando su desaparición en el análisis por espectroscopia de ICP-OES posterior a la precipitación.

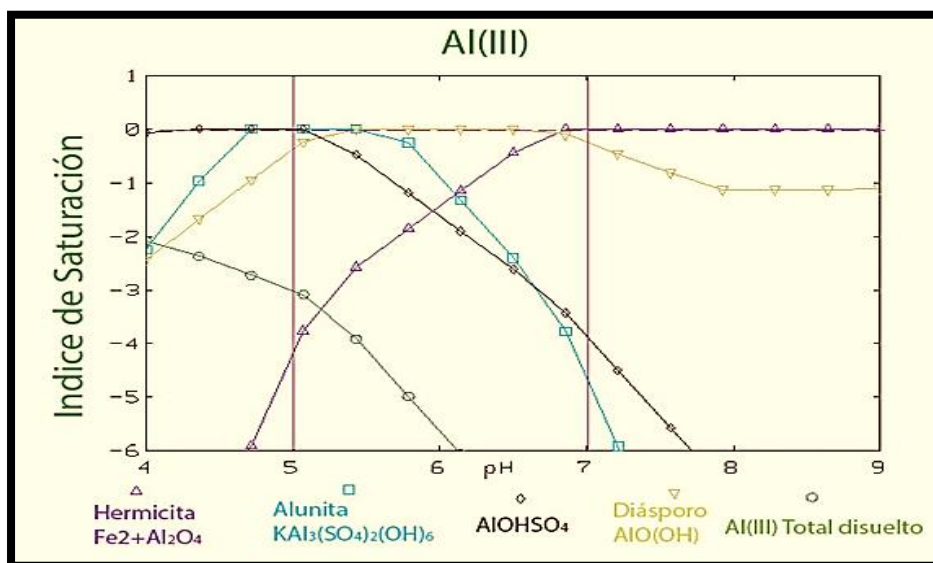


Diagrama 5 Especiación en función del pH de Al(III) de la muestra JT-04.

Nota: Se indica el pH original de la muestra, y al que fue llevada.

El *Diagrama 6*, muestra posibles precipitaciones de Cu como Brochantita [$\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$] y Bayldonita [$\text{PbCu}_3(\text{AsO}_4)_2(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$] en el punto de pH al que fue ajustada la muestra, tomando en cuenta que también hubo

desaparición de Pb y As encontrados, aunque en mucho menor proporción (Gráfica 10).

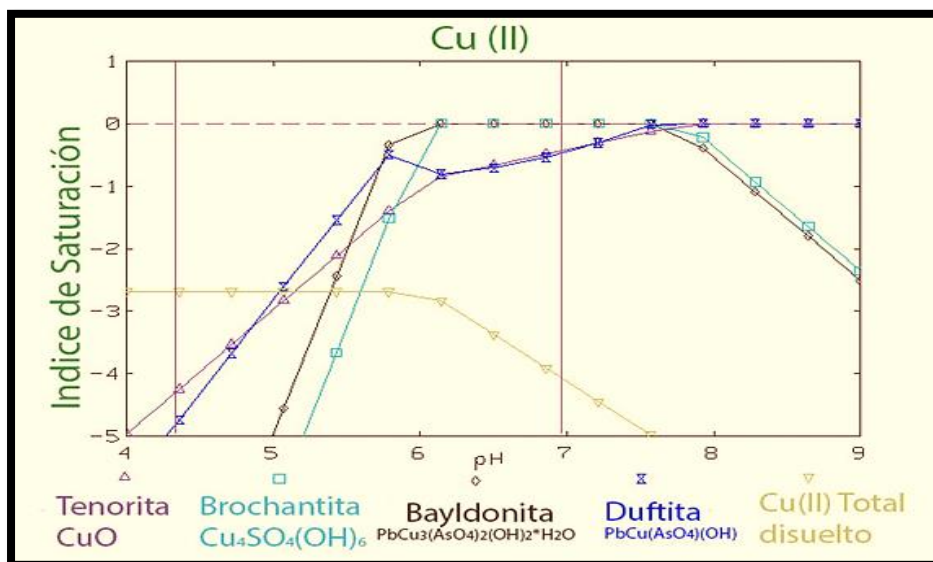


Diagrama 6 Especiación en función del pH de Cu(II) de la muestra JT-04.

Nota: Se indica el pH original de la muestra, y al que fue llevada.

El Diagrama 7, muestra una posible precipitación de Ca como Yeso $[\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ en el punto de pH al que fue ajustada la muestra.

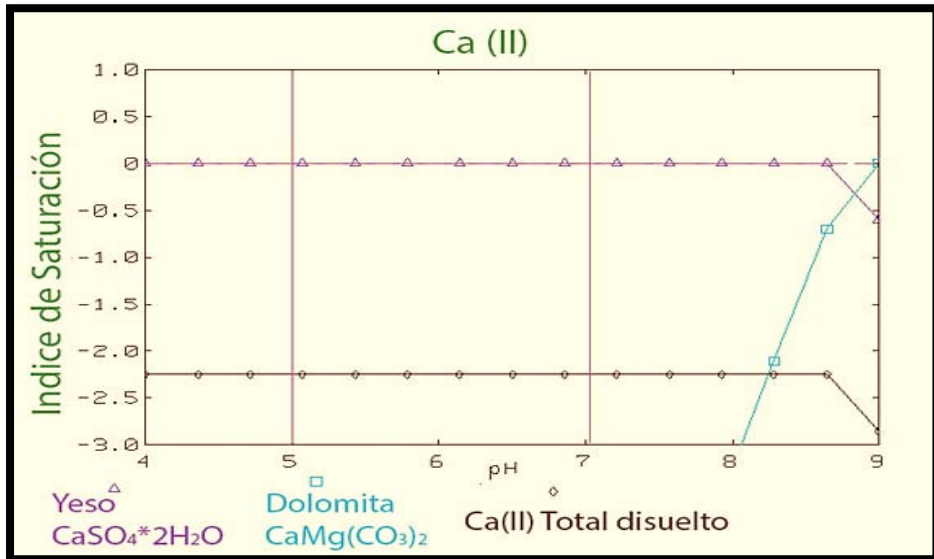
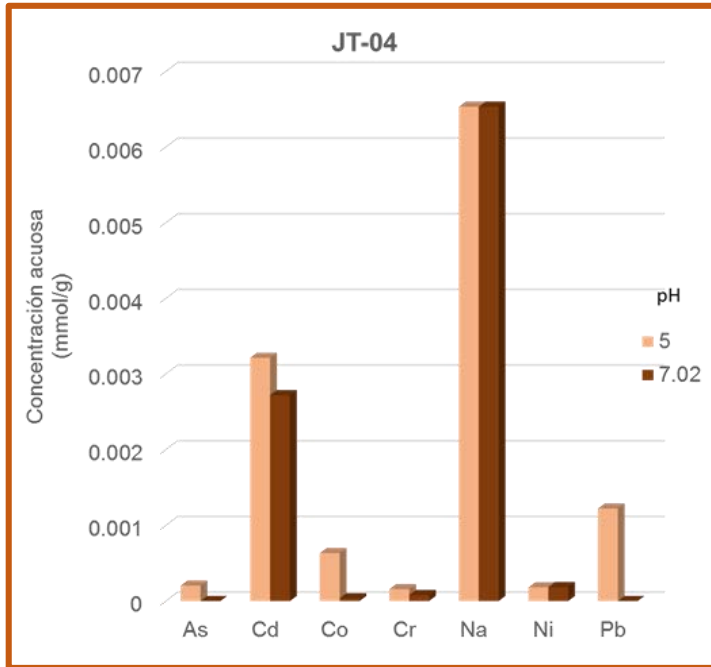


Diagrama 7 Especiación en función del pH de Ca(II) de la muestra JT-04.

Nota: Se indica el pH original de la muestra, y al que fue llevada. La modelación realizada con el programa de especiación, no mostró posibles precipitaciones de Fe(II) por lo que se deduce una completa oxidación de los elementos en disolución y una posterior precipitación de minerales de Fe(III) como hidroxisulfatos o (hidr)óxidos.

Se deduce entonces que dichos elementos precipitaron en el sólido formado al aumentar el pH y/o fueron adsorbidos por los minerales (hidr)óxidos y/o hidroxisulfatos de Fe (III) y Al, de igual forma los elementos menores presentes en la

disolución como Ni, Cr, Cd, Co, Pb y As (AsO_x^-) (Gráfica 10).



Gráfica 10 Comparación de concentraciones [mmol/g] de elementos minoritarios previo y posterior al ajuste de pH, de la muestra JT-04.

Elemento	Concentración absoluta de desaparición ($\mu\text{mol/g}$)	% de Desaparición
Na	6.53	0
Cd	0.49	15
Pb	1.22	100
Co	0.60	94
As	0.20	100
Ni	-0.003	-2
Cr	0.08	50

Tabla 27 % de desaparición de los elementos minoritarios posterior al ajuste de pH en orden de abundancia en la muestra.

Nota: No se tiene la concentración de Na posterior a la precipitación, debido al uso de NaOH en el ajuste de pH, pero se asume que éste no cambió.

Muestra: Clave JT-05

La muestra JT-05 presentó la siguiente mineralogía caracterizada por DRX (*Tabla 28*), complementada con el análisis de elementos disueltos usando la técnica espectroscópica ICP-OES (*Gráfica 11*):

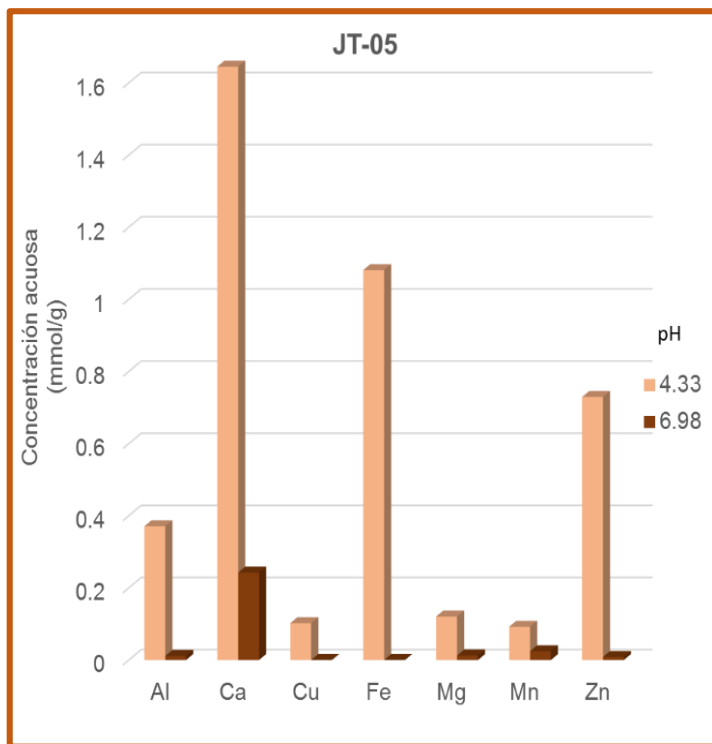
Tabla 28 Fases mineralógicas de sales eflorescentes, y pH de la muestra JT-05.

Clave	Fases solubles identificadas	Fórmula química	Abundancia relativa	pH
JT-05	Yeso	CaSO ₄ 2H ₂ O	XX	4.33
	Copiapita	Fe ³⁺ ₄ Fe ²⁺ (SO ₄) ₆ (OH) ₂ 20H ₂ O	XX	
	Szomolnokita	Fe ²⁺ SO ₄ *H ₂ O	(X)	

Nota: Los resultados presentados de abundancia relativa se ven representados con una nomenclatura de XXX: muy abundante XX: abundante X: escaso (X): Traza

La muestra JT-05 presenta una mineralogía predominante de sulfatos de Fe (III) y (II), y Ca (con el yeso esperable). Dado que los contenidos de Zn y Al son altos, se podría considerar la formación adicional de minerales análogos a la copiapita: Zincocopiapita ZnFe₄(SO₄)₆(OH)₂•18(H₂O), y Aluminocopiapita Al_{2/3}Fe₄(SO₄)₆O(OH)₂•20(H₂O). Otros minerales conteniendo además Cu y Mn son: la

Gunningitea $(\text{Zn,Mn})\text{SO}_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})$ y Poitevinitea $(\text{Cu,Fe,Zn})\text{SO}_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})$. El pH es algo ácido, posiblemente debido a la hidrólisis del Fe(III) presente en la copiapita.



Gráfica 11 Comparación de concentraciones [mmol/g] de elementos mayoritarios previo y posterior al ajuste de pH, de la muestra JT-05.

Ajuste a pH ~7

Al realizar el ajuste de pH de 4.33 a 6.98 se formó un precipitado visible considerable, que fue analizado por DRX

y la fase en solución fue analizada por la técnica espectroscópica de ICP-OES. Los resultados obtenidos por la espectroscopia mostraron los cambios o no en las concentraciones solubles de los elementos presentes por el aumento de pH.

Comparando las concentraciones previas y posteriores al ajuste de pH (*Gráfica 11*), se muestran pérdidas significativas de elementos mayoritarios como Al, Ca, Cu, Fe, Mg, Mn y Zn.

La *Tabla 29* muestra porcentajes de desaparición de los elementos en orden de abundancia en la muestra en disolución, indicando pérdidas casi totales de Al, Cu, Fe, Mg, Zn, en un 73% de Mn y en un 85% de Ca, cuya concentración es la mayor en la muestra original.

Tabla 29 % de desaparición de los elementos mayoritarios en orden descendiente de su concentración original, posterior al ajuste de pH.

Elemento	Concentración absoluta de desaparición ($\mu\text{mol/g}$)	% de Desaparición
Ca	1.403	85
Fe	1.081	100
Zn	0.721	99
Al	0.360	97
Mg	0.108	90
Cu	0.102	100
Mn	0.068	73

El resultado de DRX no muestra picos característicos marcados para poder definir con claridad el mineral formado, ya que presenta muy baja cristalinidad.

El *Diagrama 8*, modelación realizada con el programa de especiación MINEQL+, muestra una posible precipitación de Al como Hermicita [$\text{Fe}^{2+}\text{Al}_2\text{O}_4$] [o algún otro (hidr)óxido de Al] en el punto de pH al que fue ajustada la muestra. Explicando su desaparición en el análisis por espectroscopia de ICP-OES posterior a la precipitación.

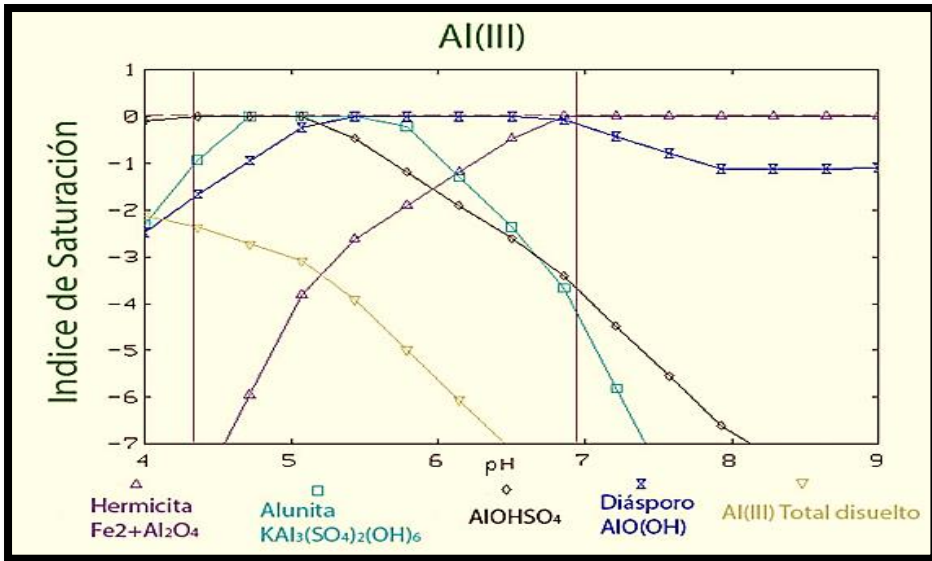


Diagrama 8 Especiación en función del pH de Al(III) de la muestra JT-05.

Nota: Se indica el pH original de la muestra, y al que fue llevada.

El *Diagrama 9*, muestra posibles precipitaciones de Cu como Brochantita $[\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6]$ y Bayldonita $[\text{PbCu}_3(\text{AsO}_4)_2(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ en el punto de pH al que fue ajustada la muestra, tomando en cuenta que también hubo desaparición de Pb y As encontrados, aunque en mucho menor proporción (*Gráfica 12*).

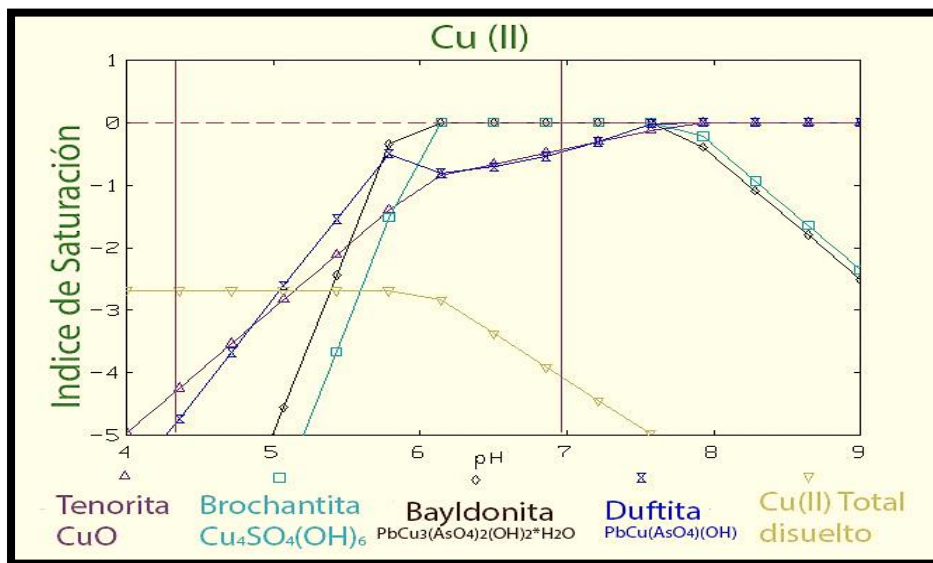


Diagrama 9 Especiación en función del pH de Cu(II) de la muestra JT-05.

Nota: Se indica el pH original de la muestra, y al que fue llevada.

El *Diagrama 10*, muestra una posible precipitación de Ca como Yeso $[\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ en el punto de pH al que fue ajustada la muestra.

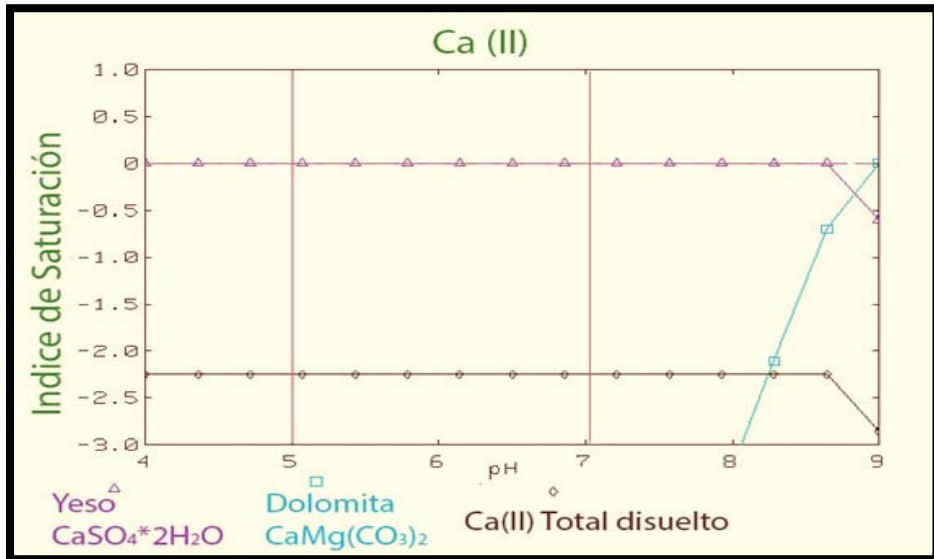


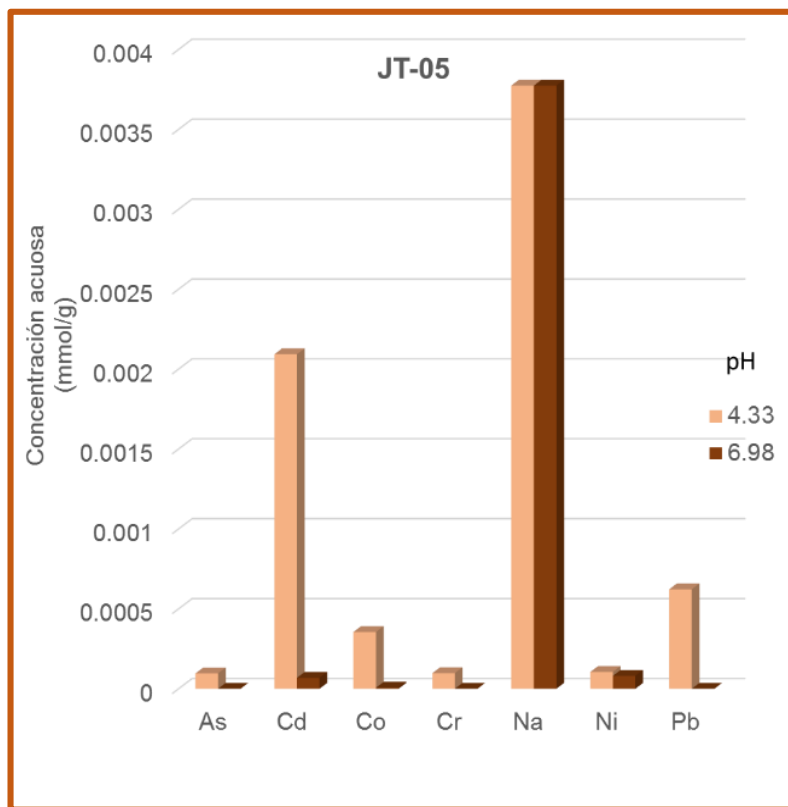
Diagrama 10 Especiación en función del pH de Ca(II) de la muestra JT-05.

Nota: Se indica el pH original de la muestra, y al que fue llevada.

La modelación realizada con el programa de especiación, no mostró posibles precipitaciones de Fe(II) por lo que se deduce una completa oxidación de los elementos en disolución y una posterior precipitación de minerales de Fe(III) como hidroxisulfatos o (hidr)óxidos.

Se deduce entonces que dichos elementos precipitaron en el sólido formado al aumentar el pH y/o fueron adsorbidos por los minerales (hidr)óxidos y/o hidroxisulfatos de Fe (III) y Al, de igual forma los elementos menores presentes en la

disolución como Ni, Cr, Cd, Co, Pb y As (AsO_x^-) (Gráfica 12).



Gráfica 12 Comparación de concentraciones [mmol/g] de elementos minoritarios previo y posterior al ajuste de pH, de la muestra JT-05.

Elemento	Concentración absoluta de desaparición ($\mu\text{mol/g}$)	% de Desaparición
Na	3.77	0
Cd	2.02	97
Pb	0.62	100
Co	0.35	98
As	0.10	100
Cr	0.08	100
Ni	0.02	23

Tabla 30 % de desaparición de los elementos minoritarios posterior al ajuste de pH en orden de abundancia en la muestra.

Nota: No se tiene la concentración de Na posterior a la precipitación, debido al uso de NaOH en el ajuste de pH, pero se asume que éste no cambió.

Muestra: Clave JT-48

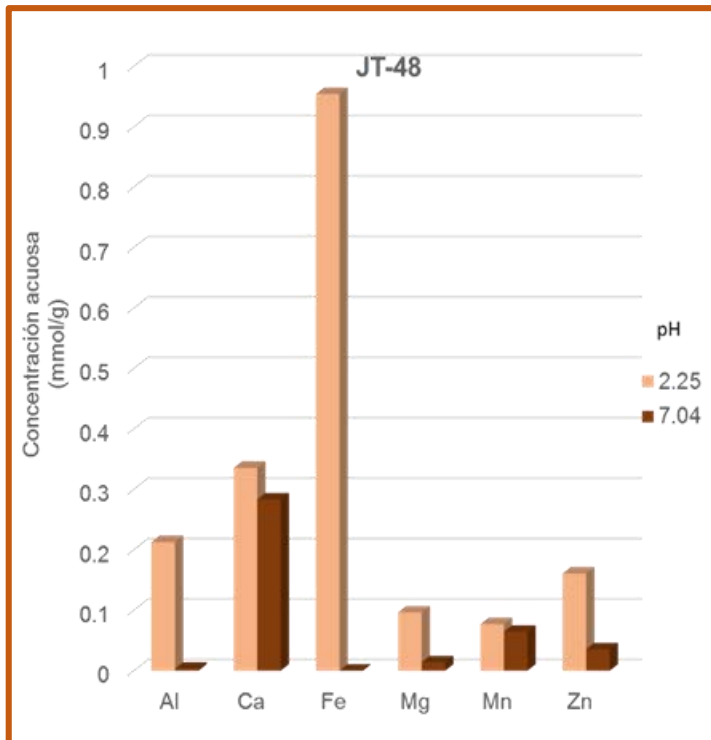
La muestra JT-48 presentó la siguiente mineralogía caracterizada por DRX (*Tabla 31*), complementada con el análisis de elementos disueltos usando la técnica espectroscópica ICP-OES (*Gráfica 13*):

Tabla 31 Fases mineralógicas de sales eflorescentes, y pH de la muestra JT-48.

Clave	Fases solubles identificadas	Fórmula química	Abundancia relativa	pH
JT-48	Yeso	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	XXX	2.25
	Copiapita	$\text{Fe}^{3+}_4\text{Fe}^{2+}(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$	XXX	

Nota: Los resultados presentados de abundancia relativa se ven representados con una nomenclatura de XXX: muy abundante XX: abundante X: escaso (X): Traza

La muestra JT-48 presenta una mineralogía predominante en sulfatos de Fe (III) y (II), y Ca (con el yeso esperable). Dados los contenidos de Al y Zn, se podrían considerar además los minerales análogos a la copiapita: Zincocopiapita $ZnFe_4(SO_4)_6(OH)_2 \cdot 18(H_2O)$, y Aluminocopiapita $Al_{2/3}Fe_4(SO_4)_6O(OH)_2 \cdot 20(H_2O)$. El pH es bastante bajo, señal de baja oxidación, pero hidrólisis del Fe(III) presente.



Gráfica 13 Comparación de concentraciones [mmol/g] de elementos mayoritarios previo y posterior al ajuste de pH, de la muestra JT-48.

Ajuste a pH ~7

Al realizar el ajuste de pH de 2,25 a 7,04 se formó un precipitado visible considerable, que fue analizado por DRX y la fase en solución fue analizada por la técnica espectroscópica de ICP-OES. Los resultados obtenidos por la espectroscopia mostraron los cambios o no en las concentraciones solubles de los elementos presentes por el aumento de pH.

Comparando las concentraciones previas y posteriores al ajuste de pH (*Gráfica 13*), se muestran pérdidas significativas de elementos mayoritarios como Al, Fe, Mg y Zn.

La *Tabla 32* muestra porcentajes de desaparición de los elementos en orden de abundancia en la muestra en disolución, indicando pérdidas casi totales de Al, Fe, Mg y en un 78% de Zn.

Tabla 32 % de desaparición de los elementos mayoritarios en orden descendiente de su concentración original, posterior al ajuste de pH.

Elemento	Concentración absoluta de desaparición (mmol/g)	% de Desaparición
Fe	0.954	100
Ca	0.052	16
Al	0.209	98
Zn	0.125	78
Mg	0.082	86
Mn	0.012	16

El resultado de DRX no muestra picos característicos marcados para poder definir con claridad el mineral formado, ya que presenta muy baja cristalinidad.

La *Diagrama 11*, modelación realizada con el programa de especiación MINEQL+, muestra una posible precipitación de Al como Hemicita [$\text{Fe}^{2+}\text{Al}_2\text{O}_4$] [o algún otro (hidr)óxido de Al] en el punto de pH al que fue ajustada la muestra. Explicando su desaparición en el análisis por espectroscopia de ICP-OES posterior a la precipitación.

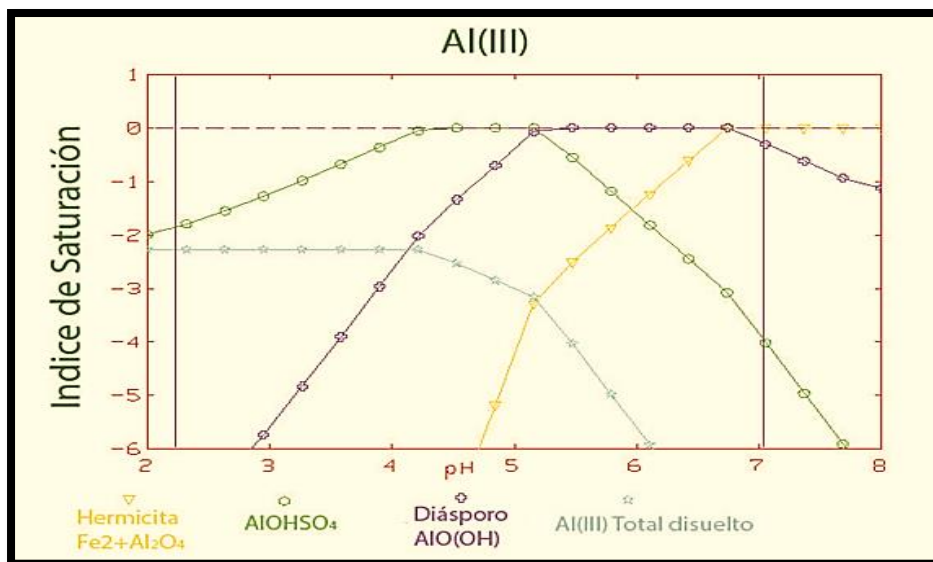
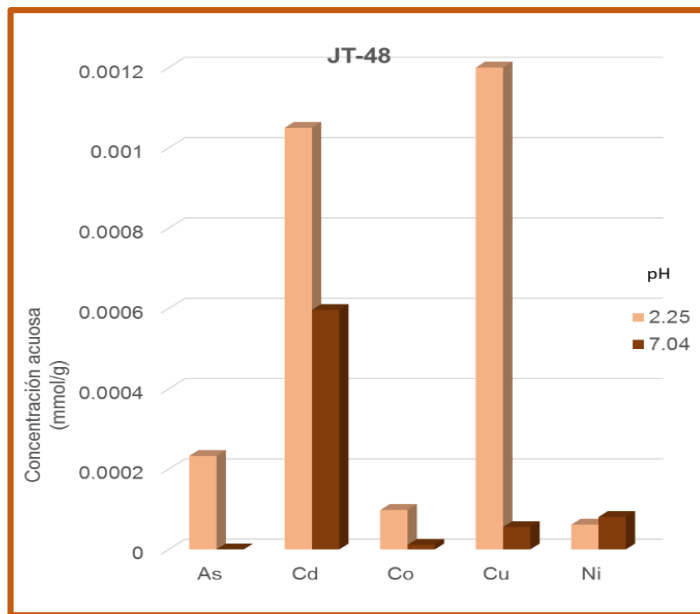


Diagrama 11 Especiación en función del pH de Al(III) de la muestra JT-48.

Nota: Se indica el pH original de la muestra, y al que fue llevada.

La modelación realizada con el programa de especiación, no mostró posibles precipitaciones de Fe(II) por lo que se deduce una completa oxidación de los elementos en disolución y una posterior precipitación de minerales de Fe(III) como hidroxisulfatos o (hidr)óxidos.

Se deduce entonces que dichos elementos precipitaron en el sólido formado al aumentar el pH y/o fueron adsorbidos por los minerales (hidr)óxidos y/o hidroxisulfatos de Fe (III) y Al, de igual forma los elementos menores presentes en la disolución como Ni, Cd, Co, Cu Pb y As (AsO_x^-) (Gráfica 14).



Gráfica 14 Comparación de concentraciones [mmol/g] de elementos minoritarios previo y posterior al ajuste de pH, de la muestra JT-48.

Elemento	Concentración absoluta de desaparición ($\mu\text{mol/g}$)	% de Desaparición
Cu	20.24	100
Cd	0.45	43
As	0.23	100
Co	0.09	88
Ni	-0.02	-31

Tabla 33 % de desaparición de los elementos minoritarios posterior al ajuste de pH en orden de abundancia en la muestra.

En general, las sales la mina “Remedios” muestran oxidación incompleta del Fe(II) y valores de pH ácidos por la hidrólisis del Fe(III) soluble presente.

Análisis de sales en la mina “Xochula” en Taxco de Alarcón

Muestra: Clave JH-35

La muestra JH-35 presentó la siguiente mineralogía caracterizada por DRX (*Tabla 34*), complementada con el análisis de elementos disueltos usando la técnica espectroscópica ICP-OES (*Gráfica 15*):

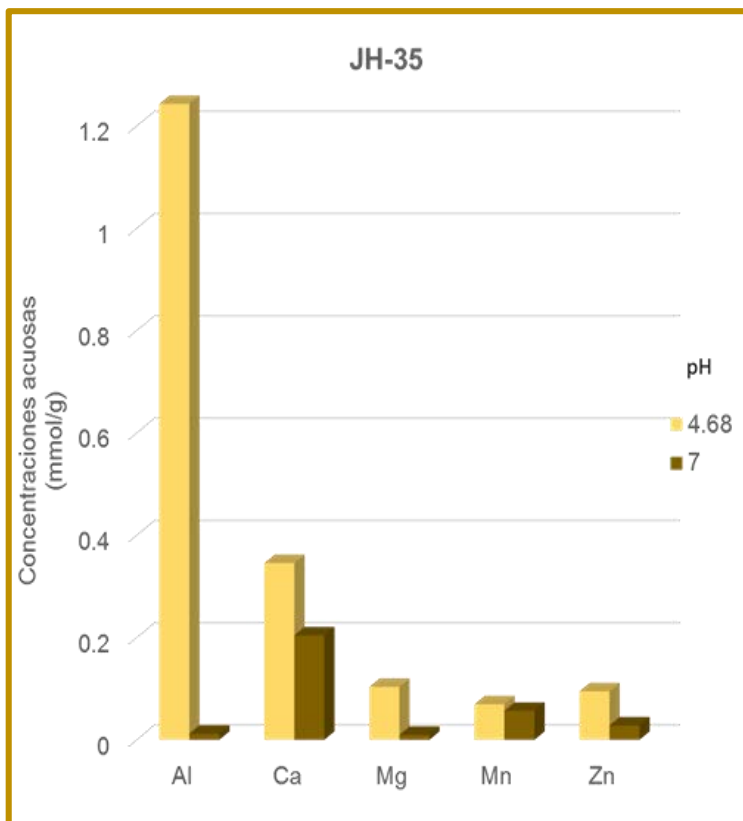
Tabla 34 Fases mineralógicas de sales eflorescentes, y pH de la muestra JH-35.

Clave	Fase identificada	Fórmula química	Abundancia relativa	pH
JH-35	Yeso	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	X	4.68

Nota: Los resultados presentados de abundancia relativa se ven representados con una nomenclatura de XXX: muy abundante XX: abundante X: escaso (X): Traza

La muestra JH-35 presenta una mineralogía predominante en yeso. El pH relativamente alto sugiere bajo grado de oxidación, pero la ausencia de Fe soluble sugiere altos grados de oxidación en estos jales. Sin embargo, es necesario considerar la neutralización que ocurre por la posible presencia de CaCO_3 , identificada por la formación de yeso.

De acuerdo a los resultados obtenidos por espectroscopia de ICP-OES, la muestra presenta concentraciones mucho más altas de Al disuelto que de Ca, pero no se detectó en los resultados de DRX ningún mineral soluble de Al. Se podría especular que habría sulfatos de Al(III) poco cristalinos. Algunos minerales solubles en agua son: alunógeno - $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$, y jurbanita o rostita - $\text{Al}(\text{SO}_4)(\text{OH}) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.



Gráfica 15 Comparación de concentraciones [mmol/g] de elementos mayoritarios previo y posterior al ajuste de pH, de la muestra JH-35.

Ajuste a pH ~7

Al realizar el ajuste de pH de 4,68 a 7,00 se formó un precipitado visible considerable, que fue analizado por DRX y la fase en solución fue analizada por la técnica espectroscópica de ICP-OES. Los resultados obtenidos por la espectroscopia mostraron los cambios o no en las

concentraciones solubles de los elementos presentes por el aumento de pH.

Comparando las concentraciones previas y posteriores al ajuste de pH (*Gráfica 15*), se muestran pérdidas significativas del Al como elemento mayoritario y Mg.

La *Tabla 35* muestra porcentajes de desaparición de los elementos en orden de abundancia en la muestra en disolución, indicando pérdidas casi totales de Al, Mg, en un 70% de Zn y en un 41% de Ca.

Tabla 35 % de desaparición de los elementos mayoritarios en orden descendiente de su concentración original, posterior al ajuste de pH.

Elemento	Concentración absoluta de desaparición (mmol/g)	% de Desaparición
Al	1.231	99
Ca	0.141	41
Mg	0.094	91
Zn	0.067	70
Mn	0.013	18

El resultado de DRX no muestra picos característicos marcados para poder definir con claridad el mineral formado, ya que presenta muy baja cristalinidad.

El *Diagrama 12*, modelación realizada con el programa de especiación MINEQL+, muestra una posible precipitación de Al como Diásporo [AlO(OH)] [o algún otro (hidr)óxido de Al] en el punto de pH al que fue ajustada la muestra. Explicando su desaparición en el análisis por

espectroscopia de ICP-OES posterior a la precipitación. Esta figura también muestra que al pH original de la muestra se predice la formación de un mineral $\text{Al}(\text{SO}_4)(\text{OH})$ con una estequiometria similar a la jurbanita o rostita, mencionadas arriba, pero no detectados por DRX.

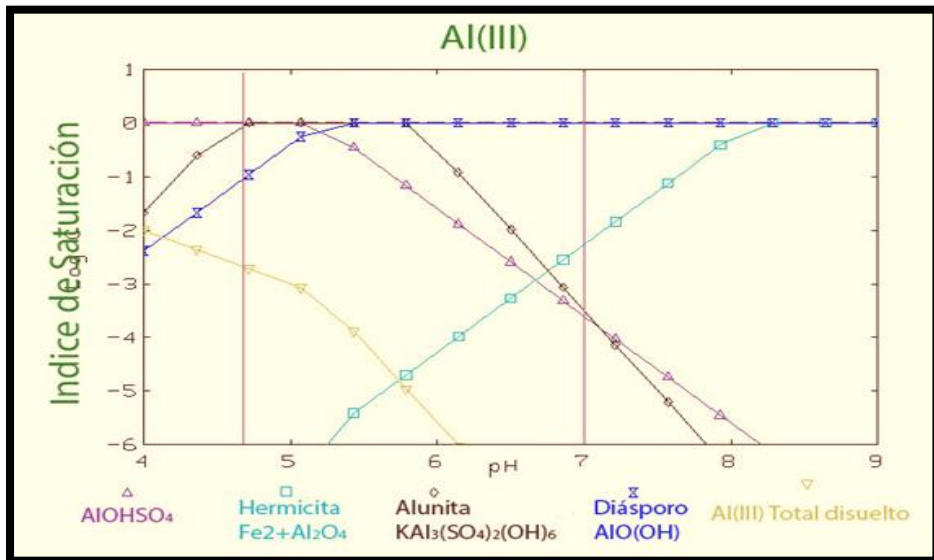


Diagrama 12 Especiación en función del pH de Al(III)), de la muestra JH-35.

Nota: Se indica el pH original de la muestra, y al que fue llevada. El *Diagrama 13* muestra que el Ca acuoso está en equilibrio con su precipitado como Yeso $[\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$, pero que no cambia al subir el pH, por lo que no está claro en qué mineral está precipitando el 41% de Ca acuoso original.

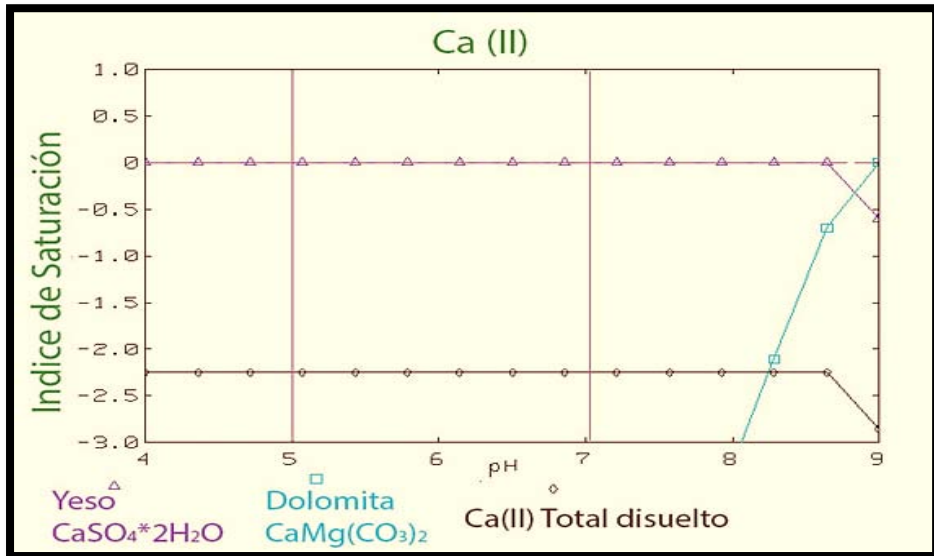
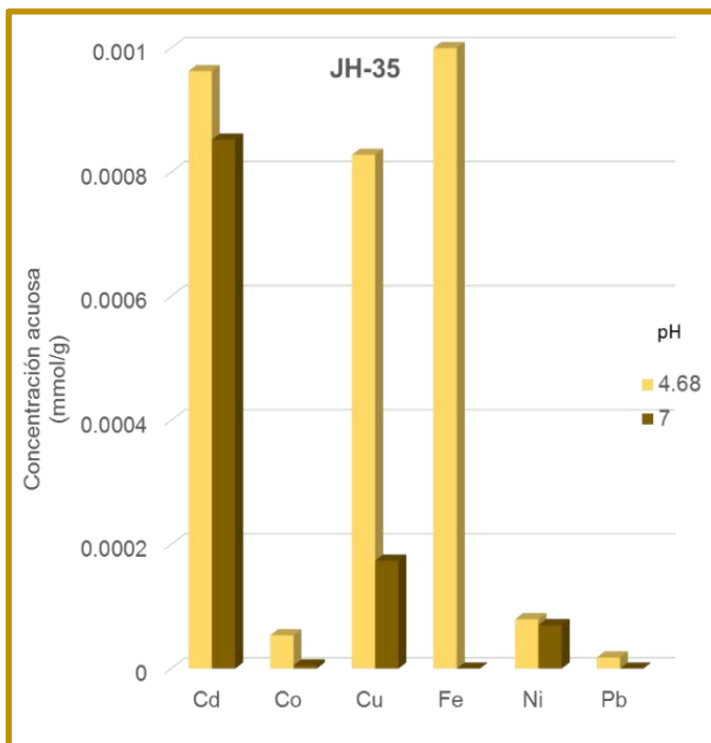


Diagrama 13 Especiación en función del pH de Ca(II), de la muestra JH-35.

Nota: Se indica el pH original de la muestra, y al que fue llevada.

Se deduce entonces que dichos elementos precipitaron en el sólido formado al aumentar el pH y/o fueron adsorbidos por los minerales (hidr)óxidos y/o hidroxisulfatos de Al, de igual forma los elementos menores presentes en la disolución como Cd, Co, Cu, Ni y Pb (*Gráfica 16*).



Gráfica 16 Comparación de concentraciones [mmol/g] de elementos minoritarios previo y posterior al ajuste de pH, de la muestra JH-35.

Elemento	Concentración absoluta de desaparición ($\mu\text{mol/g}$)	% de Desaparición
Fe	1.57	100
Cd	0.11	11
Cu	0.65	79
Ni	0.01	12
Co	0.05	91
Pb	0.02	100

Tabla 36 % de desaparición de los elementos minoritarios posterior al ajuste de pH en orden de abundancia en la muestra.

Muestra: Clave JH-39

La muestra JH-39 presentó la siguiente mineralogía caracterizada por DRX (*Tabla 37*), complementada con el análisis de elementos disueltos usando la técnica espectroscópica ICP-OES (*Gráfica 17*):

Tabla 37 Fases mineralógicas identificadas de sales eflorescentes por DRX, y pH de la muestra JH-39 proveniente de la mina "Xochula" en Guerrero.

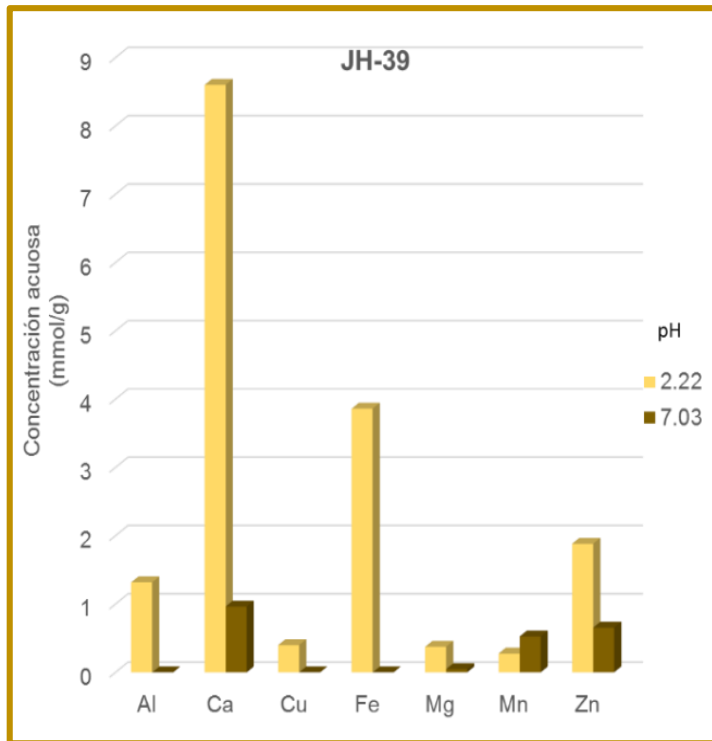
Clave	Fase identificada	Fórmula química	Abundancia relativa	pH
JH-39	Yeso	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	XXX	2.25
	Rozenita	$\text{Fe}^{2+}\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	XX	
	Szmolnokita	$\text{Fe}^{2+}\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	X	
	Rostita	$\text{Al}(\text{SO}_4)(\text{OH}) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	(X)	

Nota: Los resultados presentados de abundancia relativa se ven representados con una nomenclatura de XXX: muy abundante XX: abundante X: escaso (X): Traza

La muestra JH-39 presenta una mineralogía predominante en sulfatos de Fe (II), Al y Ca (con el yeso esperable). El bajo pH sugiere altos grados de oxidación, pero la presencia de Fe(II) sugiere lo contrario.

De acuerdo a los resultados obtenidos por espectroscopia de ICP-OES, la muestra presenta concentraciones altas de Fe, Al y Zn suponiendo que deberían aparecer minerales de dichos elementos en los resultados de DRX. Sin

embargo, se debe considerar la posibilidad que dichos elementos, se encuentren sustituidos en el mineral de Fe (II), por lo cual no se determinen por DRX.



Gráfica 17 Comparación de concentraciones [mmol/g] de elementos mayoritarios previo y posterior al ajuste de pH, de la muestra JH-35.

Ajuste a pH ~7

Al realizar el ajuste de pH de 2,22 a 7,03 se formó un precipitado visible considerable, que fue analizado por DRX y la fase en solución fue analizada por la técnica

espectroscópica de ICP-OES. Los resultados obtenidos por la espectroscopia mostraron los cambios o no en las concentraciones solubles de los elementos presentes por el aumento de pH.

Comparando las concentraciones previas y posteriores al ajuste de pH (*Gráfica 17*), se muestran pérdidas significativas de elementos mayoritarios como Al, Ca, Cu, Fe, Mg y Zn.

La *Tabla 38* muestra porcentajes de desaparición de los elementos en orden de abundancia en la muestra en disolución, indicando pérdidas casi totales de Al, Cu, Fe, Mg y en un 65% de Zn,

Tabla 38 % de desaparición de los elementos mayoritarios en orden descendiente de su concentración original, posterior al ajuste de pH.

Elemento	Concentración absoluta de desaparición (mmol/g)	% de Desaparición
Ca	7.638	89
Fe	3.861	100
Zn	1.229	65
Al	1.318	100
Cu	0.399	100
Mg	0.328	87
Mn	-0.249	-90

El resultado de DRX no muestra picos característicos marcados para poder definir con claridad el mineral

formado, ya que presenta muy baja cristalinidad. Pero el programa de modelación predice la posibilidad de precipitados de Fe como hidroxisulfatos y/o algún (hidr)óxido.

El *Diagrama 14*, modelación realizada con el programa de especiación MINEQL+, muestra una posible precipitación de Al como Hermicita [$\text{Fe}^{2+}\text{Al}_2\text{O}_4$] [o algún otro (hidr)óxido de Al] en el punto de pH al que fue ajustada la muestra. Explicando su desaparición en el análisis por espectroscopia de ICP-OES posterior a la precipitación.

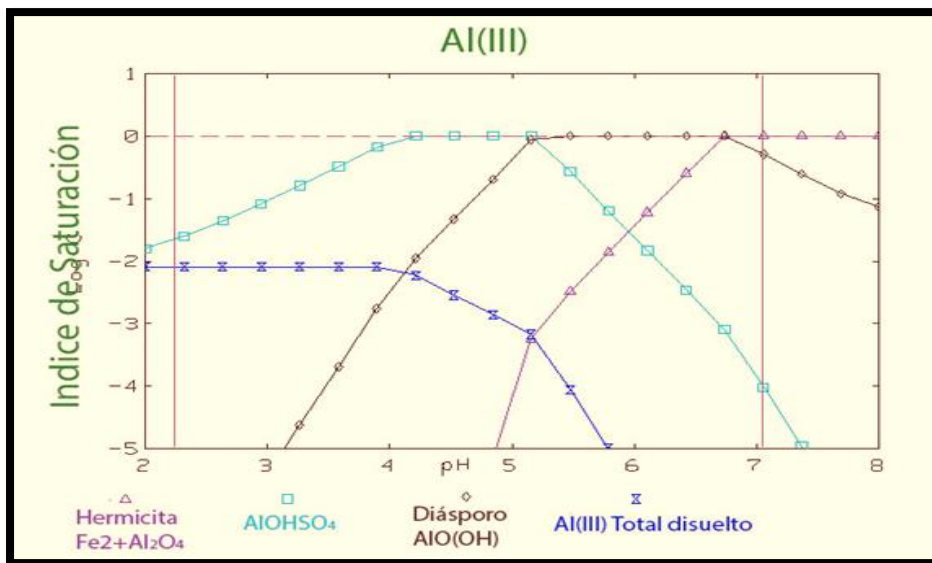


Diagrama 14 Especiación en función del pH de Al(III) de la muestra JH-39.

Nota: Se indica el pH original de la muestra, y al que fue llevada.

El *Diagrama 15* muestra que el Ca acuoso está en equilibrio con su precipitado como Yeso [$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$], pero que no cambia al subir el pH, por lo que no está claro en qué mineral está precipitando el 89% de Ca acuoso original.

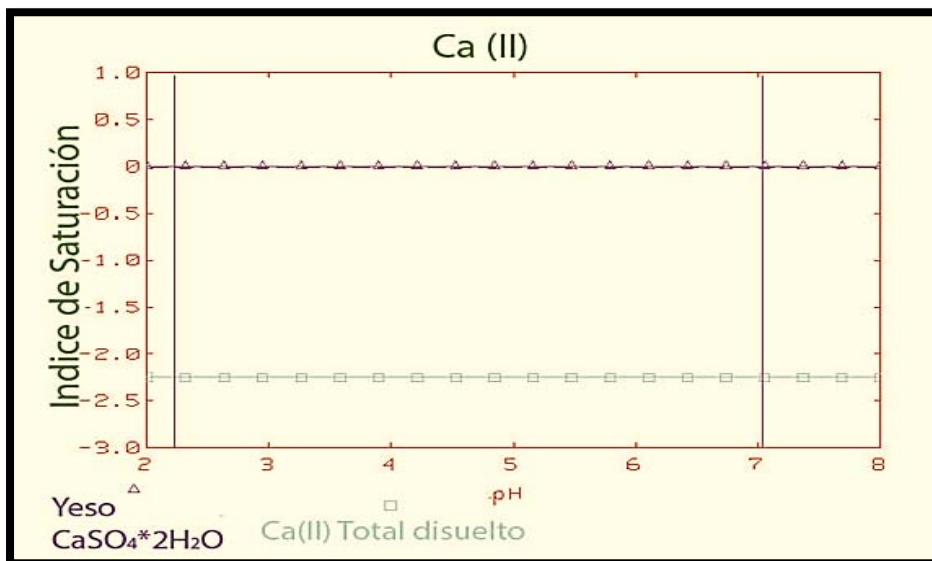


Diagrama 15 Especiación en función del pH de Ca(II) de la muestra JH-39.

Nota: Se indica el pH original de la muestra, y al que fue llevada.

El *Diagrama 16*, muestra posibles precipitaciones de Cu como Brochantita [$\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$] y Duftita [$\text{PbCu}(\text{AsO}_4)(\text{OH})$] en el punto de pH al que fue ajustada la muestra, tomando en cuenta que también hubo desaparición de Pb y As encontrados, aunque en mucho menor proporción (*Figura 58a*).

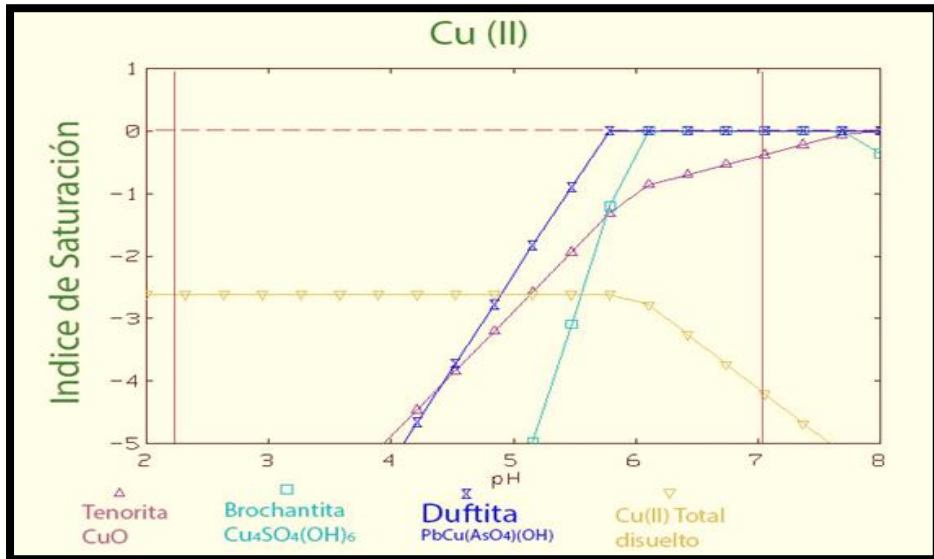
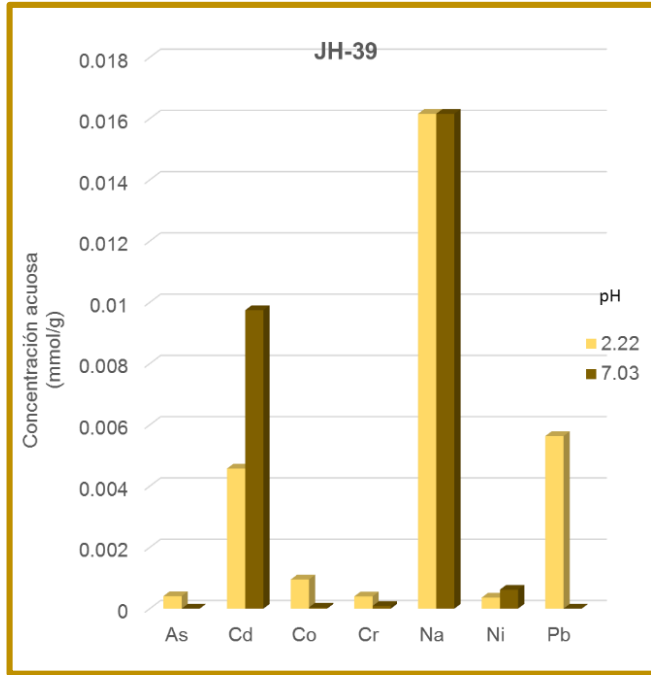


Diagrama 16 Especiación en función del pH de Cu(II) de la muestra JH-39.

Nota: Se indica el pH original de la muestra, y al que fue llevada. La modelación realizada con el programa de especiación, no mostró posibles precipitaciones de Fe(II) por lo que se deduce una completa oxidación de los elementos en disolución y una posterior precipitación de minerales de Fe(III) como hidroxisulfatos o (hidr)óxidos.

Se deduce entonces que dichos elementos precipitaron en el sólido formado al aumentar el pH y/o fueron adsorbidos por los minerales (hidr)óxidos y/o hidroxisulfatos de Fe (III) y Al, de igual forma los elementos menores presentes en la disolución como Co, Cr, Pb y As (AsO_x^y) (*Gráfica 18*).



Gráfica 18 Comparación de concentraciones [mmol/g] de elementos minoritarios previo y posterior al ajuste de pH, de la muestra JH-39.

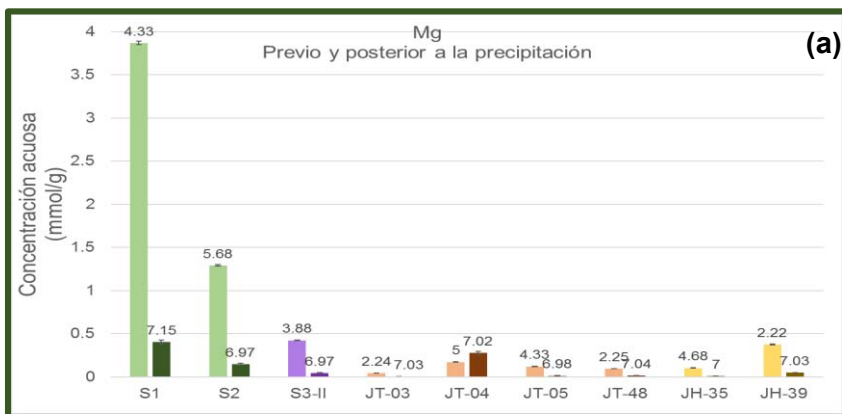
Elemento	Concentración absoluta de desaparición ($\mu\text{mol/g}$)	% de Desaparición
Na	16.16	0
Pb	5.64	100
Cd	5.17	-113
Co	0.91	96
As	0.41	100
Cr	0.32	78
Ni	-0.26	-72

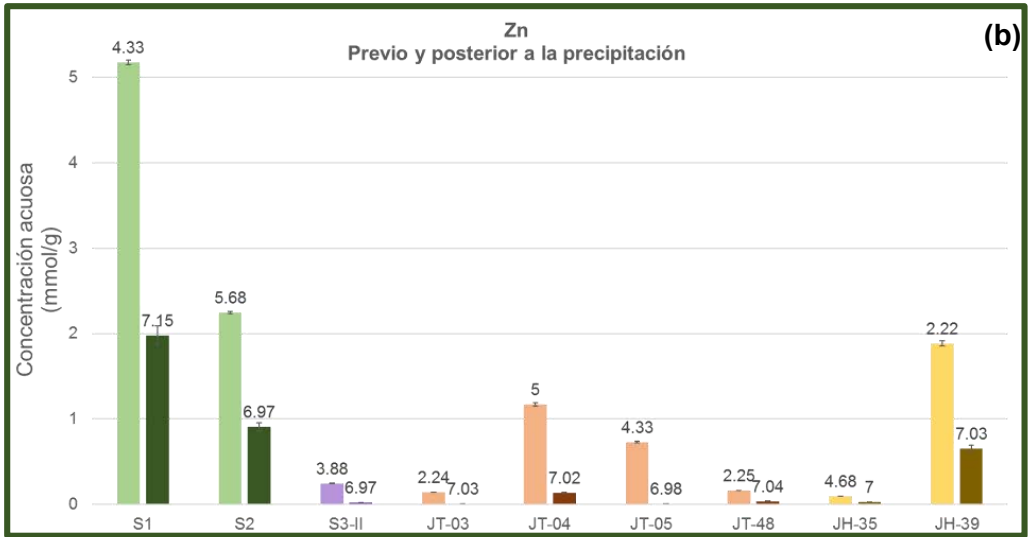
Tabla 39 % de desaparición de los elementos minoritarios posterior al ajuste de pH en orden de abundancia en la muestra.

Comparación de reducción elemental al ajustar el pH a 7, por elemento

Las muestras disueltas en agua fueron analizadas antes y después de realizar un ajuste de pH a ~7, debido a que al realizar dicho ajuste de pH desde niveles ácidos (2-5 - *cf. Tabla 4*), se formó en algunas muestras un precipitado visible considerable, que además fue analizado por DRX. Los resultados obtenidos por la espectroscopia mostraron la disminución o no en las concentraciones solubles de los elementos presentes por el aumento de pH.

Comparando las concentraciones previas y posteriores al ajuste de pH de los elementos Mg y Zn en todas las muestras (*Gráfica 19*), se muestran pérdidas significativas de dichos elementos mayoritarios.



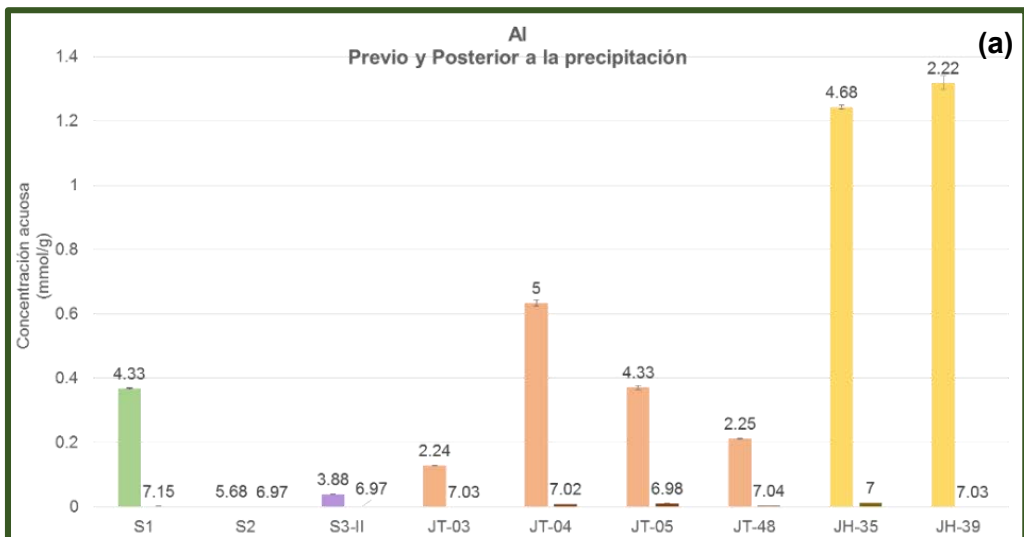


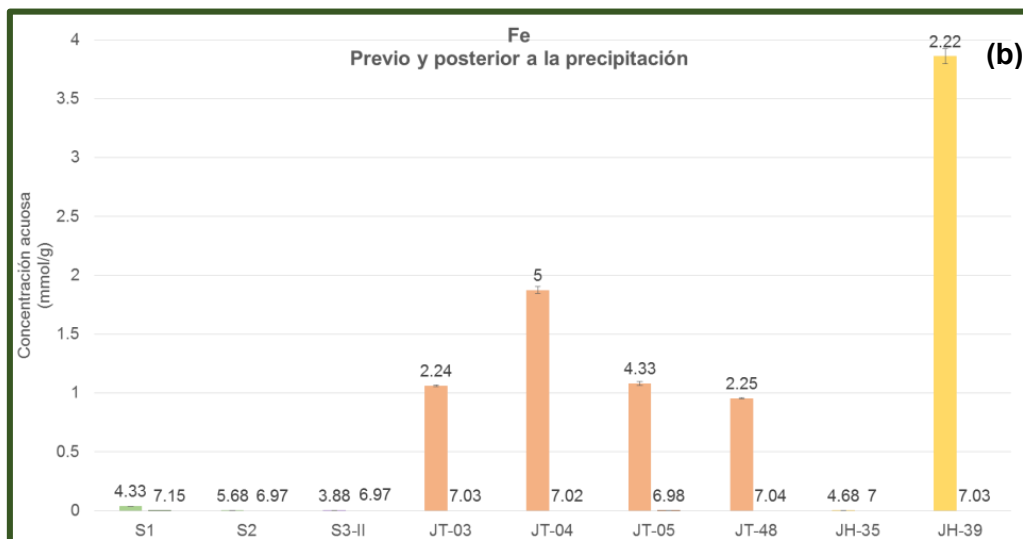
Gráfica 19 Comparación de concentraciones [mmol/g] de elementos (a)Mg y (b)Zn previo y posterior al ajuste de pH a ca. 7, de todas las muestras.

Se realizaron modelaciones con el programa de especiación MINEQL+, mostrando posibles precipitaciones de estos cationes, así como de Al, Cu, Ca, etc. en el punto de pH al que fue ajustada la muestra. Las modelaciones realizadas para el Zn y Mg no presentaron posibles precipitaciones en el pH al que fueron ajustadas las muestras. El programa no tiene constantes de solubilidad de posibles precipitados de Mg y Zn en forma de hidroxisulfatos o de (hidr)óxidos, por ejemplo.

Las concentraciones de Fe y Al en algunas de las muestras, ya sean concentraciones mayoritarias o

minoritarias, desaparecen de la solución en su totalidad (*Gráfica 20*) después de la neutralización ácida pero solamente si se oxida previamente el Fe(II) a Fe(III), lo cual puede explicarse fácilmente por la formación de (hidr)óxidos y/o hidroxisulfatos de hierro (III) y aluminio insolubles en forma de nanopartículas, tales como ferrihidrita o schwertmannita de microcristalinidad, puesto que no se detectaron fases macrocristalinas por DRX. Estas nanopartículas de (hidr)óxidos de hierro pueden convertirse a fases termodinámicamente más estables y macrocristalinas como goethita y hematita al paso de tiempo. Sin embargo, habría que investigar si alguno de los sólidos precipitados contiene Fe(II) sin oxidar.





Gráfica 20 Comparación de concentraciones [mmol/g] de elementos (a)Al y (b)Fe previo y posterior al ajuste de pH a ca. 7, de todas las muestras.

Durante la formación de las nanopartículas de estos minerales de hierro y aluminio, los elementos menores presentes en las disoluciones como Pb, Cr, Cd, Ni, TI, Co y As (AsO_x^{-y}) pueden, ya sea incorporarse en su estructura durante su formación, o adsorberse en la interfaz mineral-agua de las nanopartículas después de su formación.

Resumen de los 3 sitios de estudio

En la siguiente *Tabla 40* se resume el comportamiento y composición de las sales eflorescentes en los 3 diferentes sitios de estudio.

Tabla 40 Resumen comparativo de composición y comportamiento de las sales eflorescentes en los 3 sitios de estudio.

	“El Tecolote”	“La Caridad”	Taxco (“Remedios” /”Xochula”)
Composición mineral principal	Sulfatos de Mg, Zn y Ca.	Sulfatos de Cu y Ca	Sulfatos, hidroxisulfatos de Fe(II), Fe(III), Al y Ca
Cationes principales adicionales	Cu y Mn	Zn, Mg, y Mn	Zn, Mn y Mg
Intensidad de eflorescencias - Clima	Alta eflorescencia - Clima árido	Eflorescencia media- Clima semi-árido	Eflorescencia baja -Clima semi-húmedo
Intervalo de concentraciones de Fe	0.01-23.5 mg/g	0.03-0.05 mg/g	53-105/0.1-216 mg/g
Estado de oxidación principal del Fe (basado en Fe soluble)	(II/III)	(III)	(II)
pH	2.9-6.5	3.9-4.4	2.2-5.1/2.2-4.7
Elementos potencialmente tóxicos	Zn, Cu, Al- Mayoritarios Cd, Tl, As, Co, Ni y Pb- Trazas	Cu, Zn- Mayoritarios Tl, Cd, As, Ni, Co y Pb- Trazas	Al, Zn, Cu- Mayoritarios Cd, Cr, Co, Ni, As, Pb- Trazas
Elementos de mayor preocupación	Zn, Cu y Al	Cu y Zn	Al, Zn y Cu
Elementos principales en precipitados a pH 7	Cu, Mg, Zn y Al	Cu, Mg, Zn y Mn	Fe, Al, Zn, Ca, Cu y Mg

Capítulo 6

Conclusiones

Existe una gran variabilidad en la composición de sales eflorescentes, pero quizá se puede destacar que los elementos más abundantes en todas son Ca, Zn, Mg, y Mn y en algunos casos también Cu, Fe, y Al. El Fe soluble se espera en estado de oxidación (II) y a veces mezclado en una misma sal con (III), y su presencia se puede tomar como una medida del grado de oxidación general de la sal (y del jal de proveniencia), puesto que el Fe(III) es insoluble, en general. Es notable que se encuentre Mn soluble en altas concentraciones en todas las sales, pero no es sorprendente, puesto que el Mn(IV) es más oxidante en general que el Fe(III) (ambos insolubles), y por tanto se espera que el Mn(II), la especie soluble, sea menos reductora que el Fe(II), y por tanto más prevalente, o la última de las dos en oxidarse por el oxígeno. El Al en general se espera disuelto a pH bajos.

El pH no necesariamente es indicativo del grado de oxidación del ambiente del jal, puesto que, aunque se generan muchos protones durante el mecanismo de oxidación para formar sulfatos y Fe(III), el medio puede proveer de minerales neutralizantes en diferentes proporciones, e.g., carbonatos de calcio, que enmascaran la producción total de protones. Por lo tanto, los contenidos

de Fe soluble son los mejores indicadores la oxidación, siguiendo un patrón inverso, en el que el caso extremo de su ausencia indica alta (total) oxidación. De cualquier forma, es necesario conocer el contenido total de Fe en la matriz del jal para entender de manera completa los contenidos de Fe solubles presentes.

La zona del municipio de Pitiquito en Sonora cuenta con un ambiente árido, por lo tanto, da pie a la formación notoria de sales eflorescentes en la mina “El Tecolote”, con concentraciones significativas de elementos como Al, Ca, Cu (en algunas zonas) y en mayor medida de Mg y Zn, formando minerales de sulfatos de Mg y Zn hidratados [Zn: Bianchita, Osakayta] [Mg-Zn: Boyleita] [Mg: Hexahidrita, Pentahidrita, Starkeyita, Epsomita] y yeso esperable.

La mina “La Caridad” cuenta con un ambiente semi-árido. Las sales eflorescentes se forman en menor proporción que en las sales encontradas en la mina “El Tecolote”. Estas sales formadas, cuentan con minerales principalmente de Cu [Calcantita], en menor proporción minerales de Mg y Zn [Pentahidrita y Goslarita]; y yeso esperable.

La zona de Taxco en Guerrero cuenta con un ambiente semi-húmedo, el cual da pie a una baja formación de sales

eflorescentes. Estas sales se encuentran formadas como minerales sulfatos de Fe y Al o hidroxí-sulfatos hidratados [Copiapita, Rozenita, Szmolnokita, Rostita] y yeso esperable.

Los jales mineros en ambientes de climas áridos o semi-áridos son una fuente de contaminación de aire, debido a su emisión hacia la atmósfera, cuyas concentraciones de elementos potencialmente tóxicos como metales pesados son elevadas.

En la matriz del jal se llevan a cabo reacciones de oxidación de sulfuros a sulfatos, formando las sales solubles. Al encontrarse en un ambiente seco, estas sales presentan el fenómeno de eflorescencia, movilizándose a la superficie del jal y se precipitan en fases sólidas al evaporarse el agua de disolución, seguido de lo cual pierden total o parcialmente sus aguas de hidratación. Casi todos los elementos que forman a estas sales son tóxicos, con excepción del Fe y Ca, por lo que las sales eflorescentes constituyen un alto riesgo para la salud humana y de la biota. Incluso por las concentraciones minoritarias solubles de otros elementos potencialmente tóxicos, como As, Cd, Co, Ni, Pb, Cr, e inclusive en algún caso hasta Tl. Estos elementos resultan altamente tóxicos y alertan sobre el

gran riesgo a la salud que representan estas sales eflorescentes solubles.

Por otro lado, se observó la precipitación cuantitativa de las sales disueltas al ajustar a un pH de 7, simulando el que se encuentra en los pulmones, la mayoría en forma de hidroxisulfatos. Los programas de especiación química, como MINEQL+, ayudan a predecir y/o confirmar las especies sólidas (y acuosas) que detectadas por DRX tanto originalmente como al ajustar el pH. Sin embargo, también demuestran que hay sólidos de los cuáles no se conocen sus productos de solubilidad, como lo fueron los de Mg y Zn en casi todas las muestras, e incluso, en algunos casos, la propia detección por DRX no identifica ningún sólido cristalino en las bases de datos. Esto deja interesantes temas de investigación a desarrollar sobre el comportamiento del Mg y Zn a diferentes valores de pH en medio acuoso alto en sulfatos.

La disminución de las concentraciones de elementos minoritarios como el Cd, Co, Ni, Tl se puede asociar a procesos de co-precipitación con elementos mayoritarios y/o fenómenos de adsorción en los precipitados formados de elementos mayores.

Aunque el proceso de precipitación podría ser considerado benéfico para la disminución de elementos potencialmente tóxicos a pH 7, al respirarse las sales eflorescentes pueden formar sólidos en las paredes del sistema respiratorio, que pueden incluso superar los daños por el potencial de absorber los elementos. Esto abre un tema muy importante de toxicidad de sólidos de composiciones diversas, conteniendo metales pesados y arsénico, en las paredes pulmonares.

Bibliografía



Alloway, B. (1995). *Heavy Metals in Soils, Second edition*. Chapman and Hall.

Buckman, H. O. (1991). *Naturaleza y propiedades de los suelos*. Nueva York, E.U.A.: Limusa S.A. de C.V.

Cañizares, M. d. (2009). *Fundamentos de química analítica teoría y ejercicios 2da edición*. Ciudad de México, México: Facultad de Química UNAM.

Cepeda, J. M. (1991). *Química de suelos*. Ciudad de México, México: Trillas.

Csavina, J.; Field, J.; Taylor, M. P.; Gao, A.; Betterton, E. A.; Suarez, A. E. A Review on the Importance of Metals and Metalloids in Atmospheric Dust and Aerosol from Mining Operations. *Sci. Total Environ.* 2012, 433, 58–73.

Harris, D. C. (2001). *Análisis Químico Cuantitativo*. Barcelona, España: Reverté S.A.

Hayes, S. M.; Root, R. a.; Perdril, N.; Maier, R. M.; Chorover, J. Surficial Weathering of Iron Sulfide Mine Tailings under Semi-Arid Climate. *Geochim. Cosmochim. Acta* 2014, 141, 240–257.

Hudson-Edwards, K. A.; Jamieson, H. E.; Lottermoser, B. G. Mine Wastes: Past, Present, Future. *Elements* 2011, 7 (6), 375–380.

INE. (1994). *Informe de la situación general en materia de equilibrio ecológico y protección al ambiente 1993-1994*.

INE. (1997). *Residuos Peligrosos en México*.

Leon C., P. R. (2007). *Mineralogía aplicada: salud y medioambiente*.

Madrid, España: International Thomson.

Masindi, V. A Novel Technology for Neutralizing Acidity and Attenuating Toxic Chemical Species from Acid Mine Drainage Using Cryptocrystalline Magnesite Tailings. *J. Water Process Eng.* 2016, 10, 67–77.

Meza, D. (2008). *Proyecto ejecutivo para la remediación de los pasivos ambientales mineros (jales) de Nacozeni de García, Sonora*. Sonora, México.

Murray, J.; Kirschbaum, A.; Dold, B.; Mendes Guimaraes, E.; Pannunzio Miner, E. Jarosite versus Soluble Iron-Sulfate Formation and Their Role in Acid Mine Drainage Formation at the Pan de Azúcar Mine Tailings (Zn-Pb-Ag), NW Argentina. *Minerals* 2014, 4 (2), 477–502.

Nordstrom, D. K.; Survey, U. S. G. EFFLORESCENT SALTS AND THEIR EFFECTS ON WATER QUALITY AND MINE PLUGGING. 2012, 543–546.

Root, R. A.; Hayes, S. M.; Hammond, C. M.; Maier, R. M.; Chorover, J. Toxic Metal(Ioid) Speciation during Weathering of Iron Sulfide Mine Tailings under Semi-Arid Climate. *Appl. Geochemistry* 2015, 62, 131–149.

Rubinson, K. (2001). *Análisis Instrumental*. Madrid, España: Prentice Hall.

Sanchez-Espana, J.; Yusta, I. Low-Crystallinity Products of Trace-Metal Precipitation in Neutralized Pit-Lake Waters without Ferric and Aluminous Adsorbent: Geochemical Modelling and Mineralogical Analysis. *Mineral. Mag.* 2015, 79 (3), 781–798.

Schaider, L. a.; Senn, D. B.; Brabander, D. J.; Mccarthy, K. D.; Shine, J. P. Characterization of Zinc, Lead, and Cadmium in Mine Waste: Implications for Transport, Exposure, and Bioavailability. *Environ. Sci. Technol.* 2007, 41 (11), 4164–4171.

Seoáñez, M. (1999). *Contaminación del suelo. Estudios, tratamiento y gestión*. Madrid, España: Ediciones Mundi-Prensa.

Sibilia, J. P. (1988). *A Guide to Materials Characterization and Chemical Analysis*. USA: VCH Publishers, Inc.

Skoog, D. A. (1995). *Análisis Instrumental*. Stanford University, Estados Unidos: McGRAW-HILL.

Sparks D. L., (1997) *Environmental Soil Chemistry*, 2nd ed., vol. 162, no. 3. USA: Elsevier Science.

Sposito, G. (1989). *The Chemistry of Soils*. California, USA: Oxford University Press.

Sracek, O.; Veselovský, F.; Kříbek, B.; Malec, J.; Jehlička, J. Geochemistry, Mineralogy and Environmental Impact of Precipitated Efflorescent Salts at the Kabwe Cu-Co Chemical Leaching Plant in Zambia. *Appl. Geochemistry* 2010, 25 (12), 1815–1824.

Tesis de Licenciatura de Guzmán Cruz Adriana, “*Caracterización mineralógica (DRX, IR, SEM) de los sulfatos superficiales de dos jales históricos del distrito minero de Taxco*”, (2013)

Internet

<http://cuentame.inegi.org.mx> Consultado 27 de marzo

<http://www.atsdr.cdc.gov> Consultado 23 de marzo 2016

<http://www.madrimasd.org/blogs/universo/2013/12/17/144776> Consultado 08 de febrero 2016

<http://www.rohs-cmet.in/content/icp-oes> Consultado 03 de marzo 2016

<http://www.sgm.gob.mx/pdfs/GUERRERO.pdf> Consultado 27 de marzo

<http://www.sgm.gob.mx/pdfs/SONORA.pdf> Consultado 27 de marzo

<http://www6.uniovi.es/usr/fblanco/TEMAII.2.6.QUIMICAS.pdf>
Consultado 08 de febrero 2016

https://www.mineralogie.uni-hannover.de/min_aas.html
Consultado 03 de marzo 2016

Prontuarios de información geográfica municipal de los Estados Unidos Mexicanos
www3.inegi.org.mx/sistemas/mexicocifras/datos-geograficos
Consultado 08 febrero

<http://www.mineql.com/> Consultado 06 marzo 2016

RAE. (2016). Real Academia de la lengua Española.

Anexos



Anexos

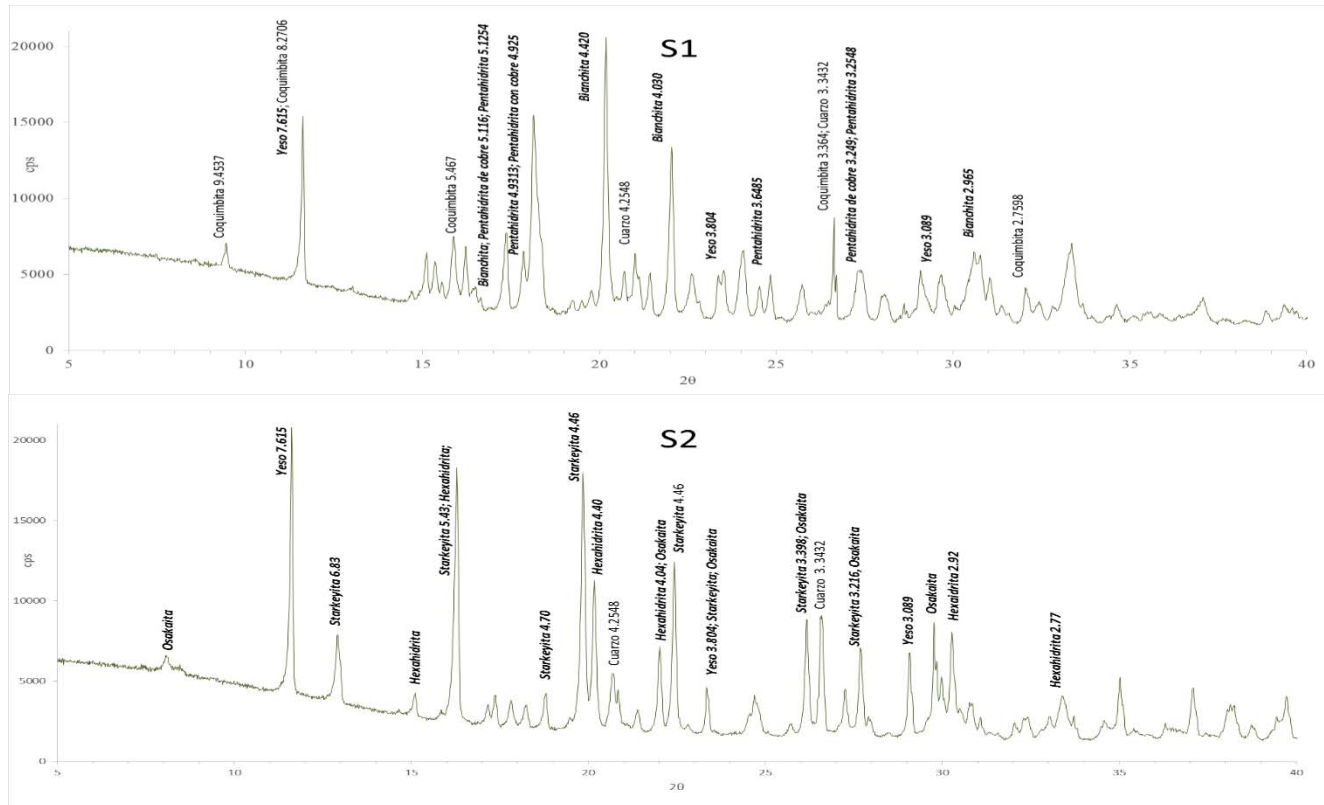


Figura 9 Difractogramas de las muestras S1 y S2.

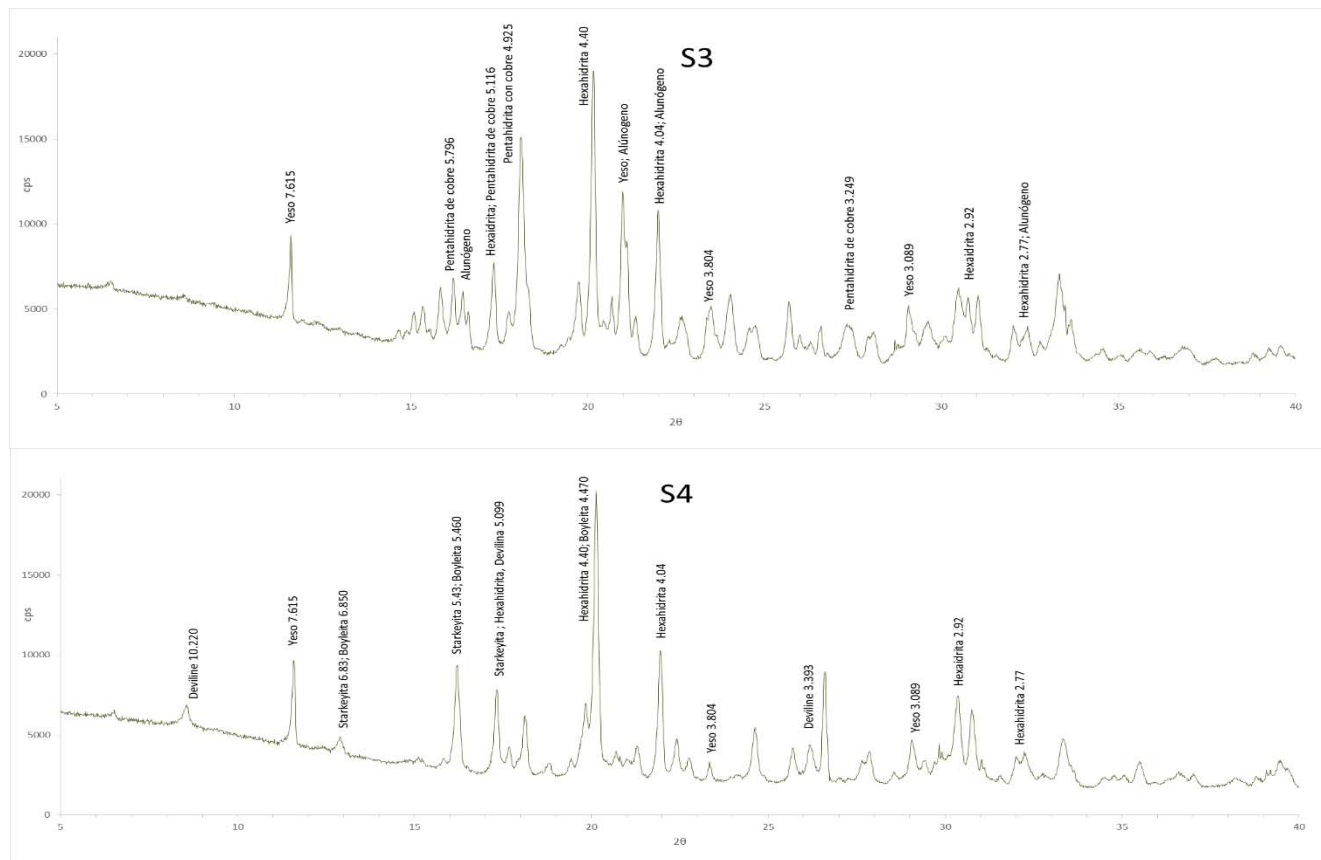


Figura 10 Difractogramas de las muestras S3 y S4.

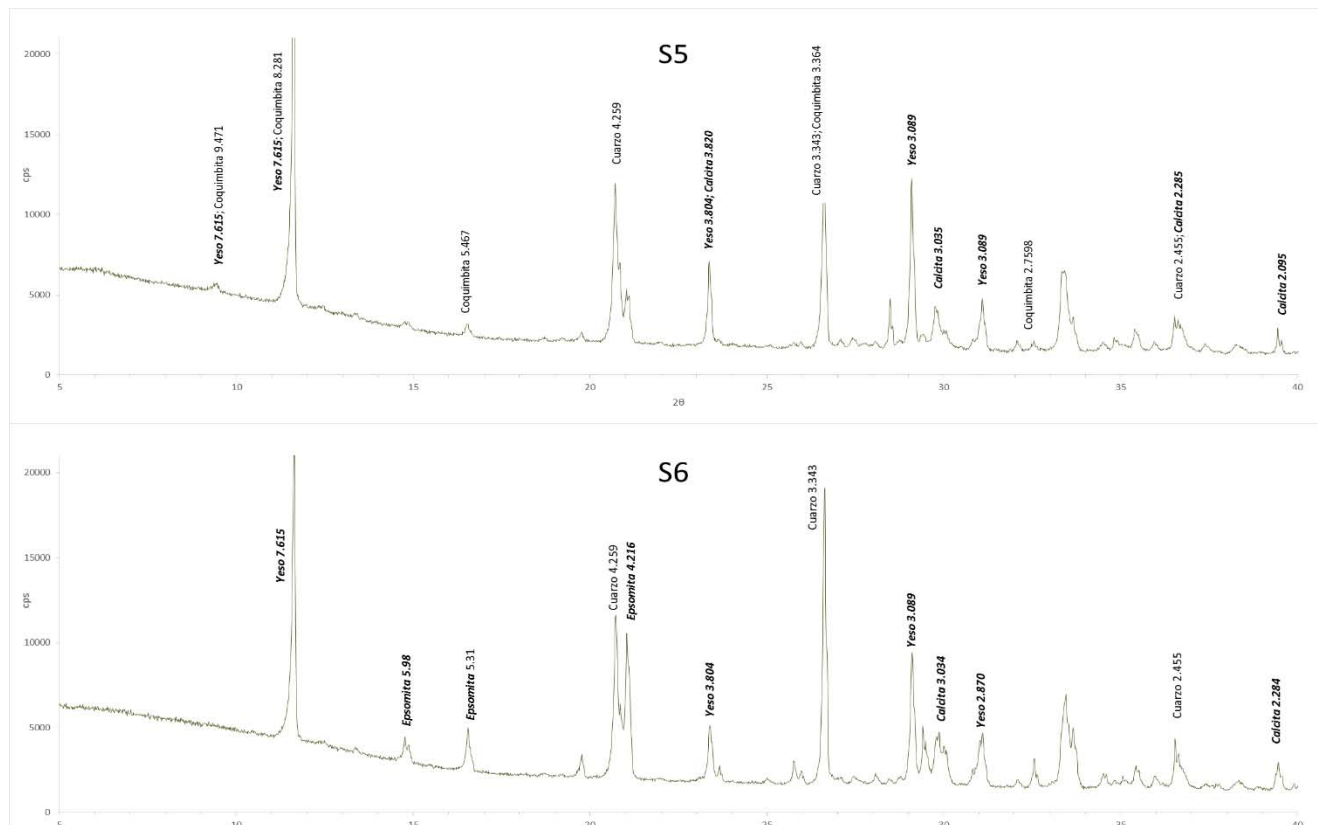


Figura 11 Difractogramas de las muestras S5 y S6.

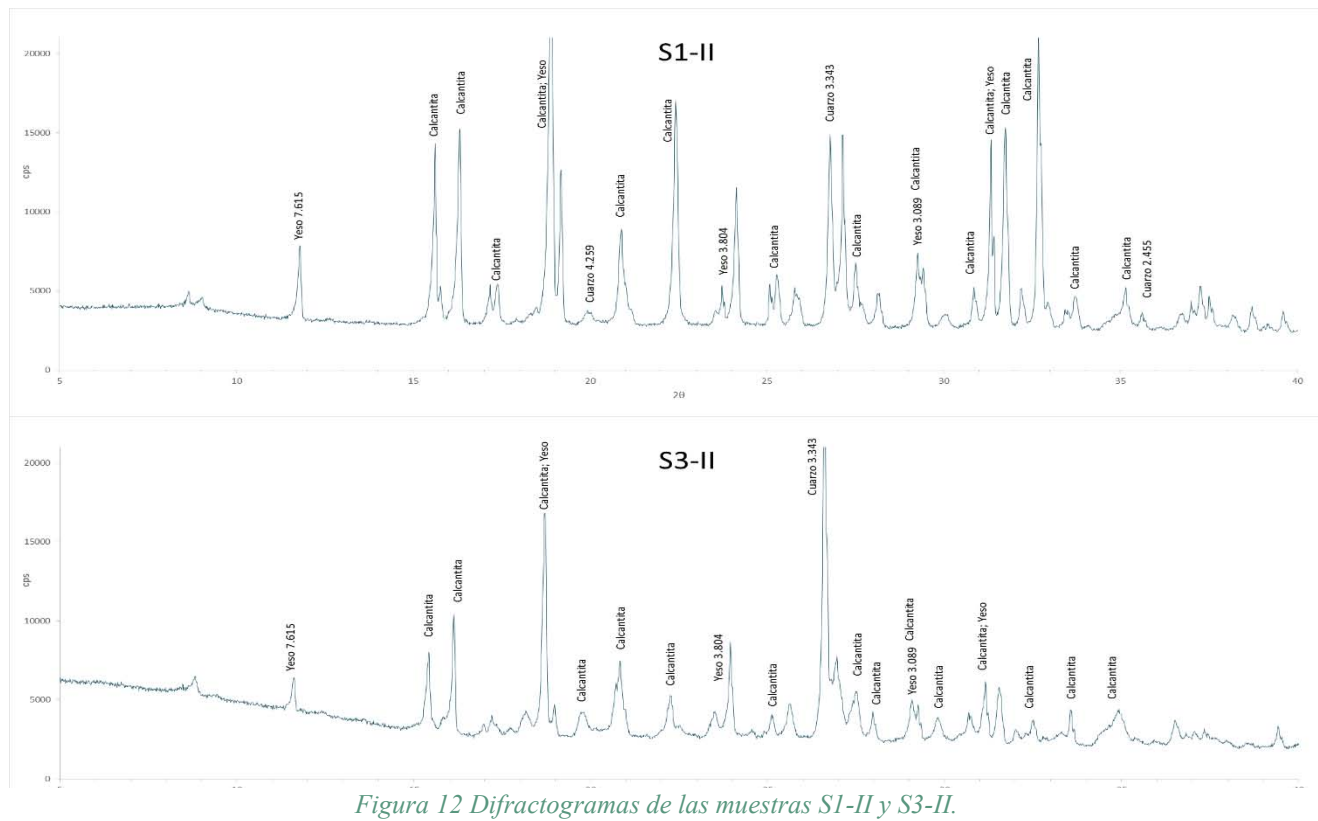


Figura 12 Difractogramas de las muestras S1-II y S3-II.

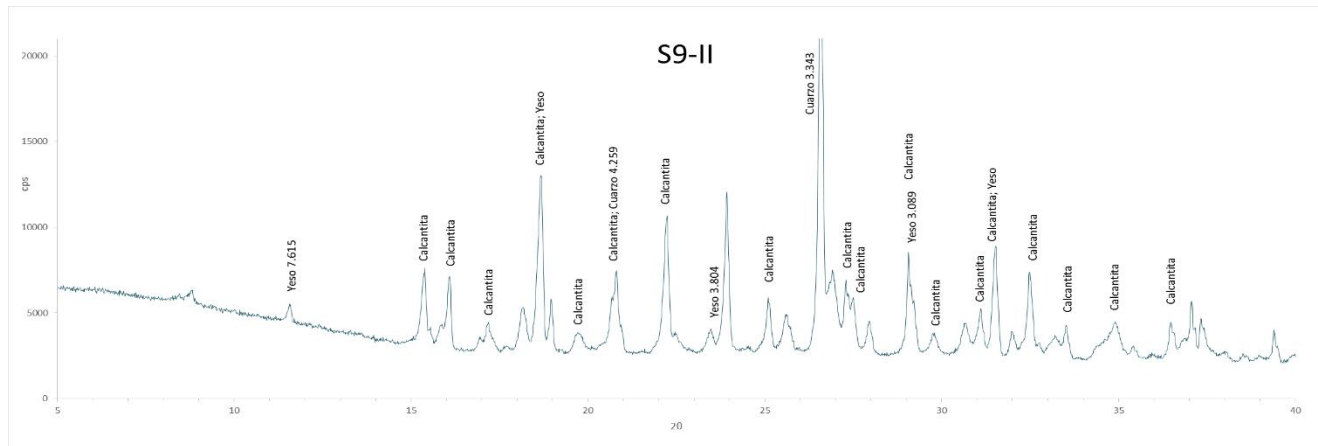


Figura 13 Difractograma de las muestras S9-II.

Tabla 41 Concentraciones iniciales [mg/g(sal)] de elementos mayoritarios en las muestras de las sales de la mina "Remedios".

CATIONES MAYORITARIOS (mg/g(sal))									
Clave	LOD(mg/g)	0.0001	0.0005	0.00005	0.00005	0.0005	0.00005	0.002	0.00008
	pH	Al	Ca	Cu	Fe	Mg	Mn	Na	Zn
JT-03	2.24	3.46±0.02	13.27±0.07	0.757±0.004	59.2±0.3	1.029±0.005	4.22±0.02	-	9.28±0.05
JT-04	5	17.1±0.3	105.9±1.7	11.9±0.2	104.7±1.7	4.19±0.07	9.0±0.1	0.150±0.002	76.6±1.2
JT-05	4.33	10.0±0.2	65.9±1.1	6.5±0.1	60.4±0.9	2.94±0.05	5.07±0.08	0.087±0.001	47.7±0.8
JT-48	2.25	5.74±0.03	13.45±0.07	1.289±0.006	53.3±0.3	2.34±0.01	4.22±0.02	-	10.51±0.05

Tabla 42 Concentraciones iniciales [mg/g(sal)] de elementos minoritarios en las muestras de las sales de la mina "Remedios".

CATIONES MINORITARIOS (mg/g(sal))									Σ Cationes (Minoritarios + Mayoritarios)
Clave	LOD(mg/g)	0.0005	0.00005	0.00002	0.00005	0.00005	0.0002	0.00008	
	pH	As	Cd	Co	Cr	Ni	Pb	Tl	
JT-03	2.24	0.0209±0.0001	0.0878±0.0004	0.00434±0.00002	0	0.00276±0.00001	0	0	91.33
JT-04	5	0.0282±0.0005	0.361±0.006	0.0373±0.0006	0.0135±0.0002	0.0106±0.0002	0.253±0.004	0	330.24
JT-05	4.33	0.0133±0.0002	0.235±0.004	0.0209±0.0003	0.0084±0.0001	0.0062±0.0001	0.129±0.002	0	199.02
JT-48	2.25	0.0323±0.0002	0.1180±0.0006	0.00578±0.00003	0	0.00362±0.00002	0	0	91.00

Tabla 43 Concentraciones iniciales [mg/g(sal)] de elementos mayoritarios en las muestras de las sales de la mina "Xochula".

CATIONES MAYORITARIOS (mg/g(sal))									
Clave	LOD(mg/g)	0.0001	0.0005	0.00005	0.00005	0.0005	0.00005	0.002	0.00008
	pH	Al	Ca	Cu	Fe	Mg	Mn	Na	Zn
JH-35	4.68	33.5±0.2	13.85±0.07	0.0526±0.0003	0.0877±0.0004	2.52±0.01	3.82±0.02	0	6.21±0.03
JH-39	2.22	35.6±0.6	344.8±5.6	25.4±0.4	215.6±3.5	9.1±0.1	15.2±0.2	0.371±0.006	123.2±1.9

Tabla 44 Concentraciones iniciales [mg/g(sal)] de elementos minoritarios en las muestras de las sales de la mina "Xochula".

CATIONES MINORITARIOS (mg/g(sal))									Σ Cationes (Minoritarios + Mayoritarios)
Clave	LOD(mg/g)	0.0005	0.00005	0.00002	0.00005	0.00005	0.0002	0.00008	
	pH	As	Cd	Co	Cr	Ni	Pb	Tl	
JH-35	4.68	0	0.1082±0.0005	0.0032±0.0008	0	0.00468±0.00008	0.0037±0.0002	0	60.15
JH-39	2.22	0.0569±0.0008	0.514±0.008	0.0559±0.0008	0.0346±0.0006	0.0211±0.0003	1.17±0.02	0	771.121

Tabla 45 Concentraciones posteriores al ajuste de pH [mg/g(sal)] de elementos mayoritarios de la mina "El Tecolote".

CATIONES MAYORITARIOS (mg/g(sal))									
Clave	LOD(mg/g)	0.0001	0.0005	0.00005	0.00005	0.0005	0.00005	0.00008	
	pH	Al	Ca	Cu	Fe	Mg	Mn	Zn	
S1	4.33	0.063±0.003	37.0±2.0	1.9±0.1	0.0078±0.0004	9.8±0.5	13.8±0.8	129.5±7.1	
S2	5.68	0	18.6±1.0	0.0121±0.0007	0	3.6±0.2	11.5±0.6	59.4±3.2	

Tabla 46 Concentraciones posteriores al ajuste de pH [mg/g(sal)] de elementos minoritarios de la mina "El Tecolote".

Clave	CATIONES MINORITARIOS (mg/g(sal))								Σ Cationes (Minoritarios + Mayoritarios)
	LOD(mg/g) pH	0.0005 As	0.00005 Cd	0.00002 Co	0.00005 Cr	0.00005 Ni	0.0002 Pb	0.00008 Tl	
S1	4.33	0	3.8±0.2	0.046±0.002	0	0.097±0.005	0.0114±0.0006	0	196.03
S2	5.68	0	1.8±0.1	0.024±0.001	0	0.049±0.003	0	0	94.98

Tabla 47 Concentraciones posteriores al ajuste de pH [mg/g(sal)] de elementos mayoritarios de la mina "La Caridad".

Clave	CATIONES MAYORITARIOS (mg/g(sal))							
	LOD(mg/g) pH	0.0001 Al	0.0005 Ca	0.00005 Cu	0.00005 Fe	0.0005 Mg	0.00005 Mn	0.00008 Zn
S3-II	3.88	0	8.0±0.4	0.032±0.002	0	1.10±0.06	7.9±0.4	1.39±0.08

Tabla 48 Concentraciones posteriores al ajuste de pH [mg/g(sal)] de elementos minoritarios de la mina "La Caridad".

Clave	CATIONES MINORITARIOS (mg/g(sal))								Σ Cationes (Minoritarios + Mayoritarios)
	LOD(mg/g) pH	0.0005 As	0.00005 Cd	0.00002 Co	0.00005 Cr	0.00005 Ni	0.0002 Pb	0.00008 Tl	
S3-II	3.88	0	0.0075±0.0004	0.0029±0.0002	0	0.0074±0.0004	0	0	18.44

Tabla 49 Concentraciones posteriores al ajuste de pH [mg/g(sal)] de elementos mayoritarios de la mina "Remedios".

CATIONES MAYORITARIOS (mg/g(sal))								
Clave	LOD(mg/g)	0.0001	0.0005	0.00005	0.00005	0.0005	0.00005	0.00008
	pH	Al	Ca	Cu	Fe	Mg	Mn	Zn
JT-03	2.24	0.0090±0.0001	10.09±0.07	0.00290±0.00002	0	0.135±0.001	1.36±0.01	0.290±0.002
JT-04	5	0.22±0.01	13.5±0.8	0.020±0.001	0	6.8±0.4	24.1±1.4	8.8±0.5
JT-05	4.33	0.31±0.02	9.7±0.6	0.0168±0.0009	0.0102±0.0006	0.31±0.02	1.34±0.08	0.56±0.03
JT-48	2.25	0.088±0.005	11.4±0.6	0.0035±0.0002	0	0.34±0.02	3.5±0.2	2.3±0.1

Tabla 50 Concentraciones posteriores al ajuste de pH [mg/g(sal)] de elementos minoritarios de la mina "Remedios".

CATIONES MINORITARIOS (mg/g(sal))									Σ Cationes (Minoritarios + Mayoritarios)
Clave	LOD(mg/g)	0.0005	0.00005	0.00002	0.00005	0.00005	0.0002	0.00008	
	pH	As	Cd	Co	Cr	Ni	Pb	Tl	
JT-03	2.24	0	0.00990±0.00007	0.00017±0.00002	0	0.00249±0.00002	0	0	11.9
JT-04	5	0	0.30±0.02	0.0021±0.0001	0.0068±0.0004	0.0108±0.0006	0	0	53.76
JT-05	4.33	0	0.0077±0.0004	0.00039±0.00002	0	0.0047±0.0003	0	0	12.26
JT-48	2.25	0	0.067±0.004	0.00066±0.00004	0	0.0047±0.0002	0	0	17.7

Tabla 51 Concentraciones posteriores al ajuste de pH [mg/g(sal)] de elementos mayoritarios de la mina "Xochula".

CATIONES MAYORITARIOS (mg/g(sal))								
Clave	LOD(mg/g)	0.0001	0.0005	0.00005	0.00005	0.0005	0.00005	0.00008
	pH	Al	Ca	Cu	Fe	Mg	Mn	Zn
JH-35	4.68	0.322±0.002	8.18±0.06	0.01106±0.00008	0	0.233±0.002	3.12±0.02	1.84±0.01
JH-39	2.22	0	38.6±2.2	0.041±0.002	0	1.14±0.06	28.8±1.6	42.8±2.4

Tabla 52 Concentraciones posteriores al ajuste de pH [mg/g(sal)] de elementos minoritarios de la mina "Xochula".

CATIONES MINORITARIOS (mg/g(sal))									Σ Cationes (Minoritarios + Mayoritarios)
Clave	LOD(mg/g)	0.0005	0.00005	0.00002	0.00005	0.00005	0.0002	0.00008	
	pH	As	Cd	Co	Cr	Ni	Pb	Tl	
JH-35	4.68	0	0.0958±0.0007	0.00030±0.00002	0	0.00411±0.00003	0	0	13.71
JH-39	2.22	0	1.10±0.06	0.0023±0.0001	0.0074±0.0004	0.036±0.002	0	0	112.53