



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE POSGRADO EN CIENCIAS DE LA TIERRA

CENTRO DE GEOCIENCIAS

**EVALUACIÓN DE PROCESOS DE ÓXIDO REDUCCIÓN Y MOVILIDAD DE
METALES Y METALOIDES EN JALES MINEROS DE XICHÚ, GUANAJUATO:
EXPERIMENTOS DE LIXIVIACIÓN EN COLUMNA**

TESIS

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRÍA EN CIENCIAS DE LA TIERRA

PRESENTA:

MELISA RAMOS VARGAS

TUTOR:

JOSÉ JAIME ALEJANDRO CARRILLO CHÁVEZ (Centro de Geociencias, UNAM)

MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR:

DR. MARIO VILLALOBOS PEÑALOSA (Instituto de Geología, UNAM)

DR. GILLES PIERRE LEVRESSE (Centro de Geociencias, UNAM)

DR. FRANCISCO MARTÍN ROMERO (Instituto de Geología, UNAM)

DRA. NADIA VALENTINA MARTÍNEZ VILLEGAS (División de Geociencias Aplicadas,
IPICYT)

JURIQUILLA, QUERÉTARO, AGOSTO DE 2017



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.

DECLARACIÓN DE ÉTICA ACADÉMICA

Declaro conocer el código de ética de la Universidad Nacional Autónoma de México, plasmado en la legislación universitaria. Con base en las definiciones de integridad y honestidad ahí especificadas, aseguro mediante firma al calce, que el presente trabajo es original y enteramente de mi autoría. Todas las citas de, o referencias a la obra de otros autores, aparecen debida y adecuadamente señaladas, así como acreditadas mediante los recursos editoriales convencionales.

RESUMEN

Se estudió la distribución vertical de algunos metales (Cu, Cr, Co, Pb, Mn, Zn, Cd, Fe, Ni, V), As y Se, con el objetivo de evaluar su movilidad y los posibles procesos de óxido-reducción, mediante experimentos de lixiviación (columnas y por lotes) en muestras de un perfil de jales abandonados de la antigua mina La Aurora en Xichú, Guanajuato. Se realizó una caracterización inicial de los jales por ICP-OES encontrando concentraciones máximas de 26716.29 mg/Kg de As, 412.05 mg/Kg de Cd, 13.51 mg/Kg de Co, 16.23 mg/Kg de Cr, 1222.56 mg/Kg de Cu, 80917.10 mg/Kg de Fe, 220.23 mg/Kg de Mn, 28.84 mg/Kg de Ni, 10928.22 mg/Kg de Pb, 92.43 mg/Kg de Se, 77.34 mg/Kg de V y 6314.47 mg/Kg de Zn. La distribución vertical de los elementos muestra un patrón con los valores más elevados hacia la parte inferior del perfil. Se realizó la caracterización mineralógica de las diferentes capas del jal y se diseñaron experimentos de lixiviación por lotes y en columna, usando como extractante H₂O en equilibrio con CO₂. Los experimentos en columna se llevaron a cabo en dos ciclos, el primero con una duración de 5 semanas y el segundo de 8 semanas, y se determinaron las concentraciones de metales y As en los lixiviados, obteniendo altas concentraciones de elementos en la primera lixiviación del ciclo 1 (ciclo de lixivaciones con variación de pH): 7036.42 mg/L de As, 251.49 mg/L de Cd, 15.57 mg/L de Co, 3.48 mg/L de Cr, 1570.39 mg/L de Cu, 21424.60 mg/L de Fe, 289.75 mg/L de Mn, 34.92 mg/L de Ni, 40.27 mg/L de Pb, 9.06 mg/L de Se, 23.14 mg/L de V y 3613.36 mg/L de Zn; y para el ciclo 2 (ciclo de lixivaciones a pH de lluvia <5.5, H₂O en equilibrio con CO₂) se presenta una tendencia a la disminución de las concentraciones de elementos con el paso de las semanas, con aumento en la concentración de Cu, V y Se hacia la semana 6. Se hizo una modelación con PHREEQC generando una aproximación de la oxidación del Fe²⁺ a Fe³⁺ en un sistema simple con presencia de SO₄²⁻, y la acidificación del medio por efecto del H₂SO₄ producido en la reacción de oxidación de sulfuros previa que se da en la naturaleza. Diagramas de Pourbaix generados con GBW, permitieron advertir procesos que se generan en un sistema: H₂O - SO₄²⁻ - H₂AsO₄⁻ - Fe²⁺ - K⁺ - Ca²⁺ - Cu²⁺ - Zn²⁺, donde los minerales primarios se ubican en la zona reductora y a medida que las condiciones se vuelven más oxidantes se presenta disolución de metales y precipitación sulfatos, que generan acidez en el medio, como ocurre en el jal.

ABSTRACT

The present work focus on the distribution of metals (Cu, Cr, Co, Pb, Mn, Zn, Cd, Fe, Ni, V), As and Se and their mobility on leaching column and batch experiments with the purpose of evaluate the redox processes along the vertical profile of the mine tailings of Xichu Mining zone. A characterization of element concentration on mine tailings was done on ICP-OES with the maximum concentrations as follow: 26716.29 mg/Kg As, 412.05 mg/Kg Cd, 13.51 mg/Kg Co, 16.23 mg/Kg Cr, 1222.56 mg/Kg Cu, 80917.10 mg/Kg Fe, 220.23 mg/Kg Mn, 28.84 mg/Kg Ni, 10928.22 mg/Kg Pb, 92.43 mg/Kg Se, 77.34 mg/Kg V and 6314.47 mg/Kg Zn. The vertical distribution of metals and metalloid presents the highest concentrations on the lower part of the profile. Mineral phases were identified and, batch and column leaching experiments were designed, with H₂O in equilibrium with CO₂ like extractant. The column experiments were carried out in two cycles, the first with duration of 5 weeks and the second of 8 weeks, and As and metal concentration were determined in the leachates. The highest concentrations of the elements were obtained during the first cycle (the first cycle was run at several pH values). The concentrations were: 7036.42 mg/L As, 251.49 mg/L Cd, 15.57 mg/L Co, 3.48 mg/L Cr, 1570.39 mg/L Cu, 21424.60 mg/Ln Fe, 289.75 mg/L Mn, 34.92 mg/L Ni, 40.27 mg/L Pb, 9.06 mg/L Se, 23.14 mg/L V and 3613.36 mg/L Zn. For cycle 2 the pH was fixed under 5.5 (simulated rain water in equilibrium with atmospheric CO₂), the element concentrations tend to decrease with some peaks of Cu, V and Se at week 6. A modeling was done with PHREEQC generating an approximation of the relationship between of Fe²⁺ to Fe³⁺ oxidation in a simple system with presence of SO₄²⁻, and the acidification of the environment by effect of the H₂SO₄ produced in the reaction without considering the sulfide oxidation previous it occurs in nature. Pourbaix diagrams generated with GBW, indicated processes that are generated in a system: H₂O –SO₄²⁻ - H₂AsO₄⁻ – Fe²⁺ - K⁺ - Ca²⁺ - Cu²⁺ - Zn²⁺, where the primary minerals are located in the reducing zone, as the conditions in the mine tailings become more oxidizing metals dissolved and sulfates precipitate, that generate acidity in the environment, as it happens in the mine tailings.

CONTENIDO

DECLARACIÓN DE ÉTICA ACADÉMICA	ii
RESUMEN	iii
ABSTRACT	iv
LISTA DE FIGURAS.....	viii
LISTA DE GRÁFICAS.....	x
LISTA DE TABLAS	xii
ABREVIATURAS.....	xiv
1. INTRODUCCIÓN.....	1
2. OBJETIVOS Y JUSTIFICACIÓN	2
2.1 Objetivos generales	2
2.2 Objetivos específicos	2
2.3 Justificación	2
3 MARCO TEÓRICO	3
3.1 Drenajes de minas	3
3.2 Movilidad de elementos potencialmente tóxicos.....	6
3.3 pH y procesos de óxido-reducción.....	9
4 ANTECEDENTES	11
5 GENERALIDADES	15
5.1 Localización del área de estudio	15
5.2 Geología	16
5.2.1 <i>Geología regional</i>	16
5.2.2 <i>Geología local</i>	17
5.3 Historia del yacimiento mineral.....	19
6 METODOLOGÍA	20
6.1 Trabajo de campo	20
6.2 Trabajo de laboratorio.....	23
6.2.1 <i>Caracterización química de jales</i>	23
6.2.2 <i>Caracterización mineralógica de jales</i>	24

6.2.3	<i>Caracterización de aguas y sedimentos</i>	24
6.2.4	<i>Experimentos de lixiviación por lote (batch)</i>	26
6.2.5	<i>Experimentos de lixiviación en columnas</i>	26
6.3	Modelación geoquímica.....	28
7	RESULTADOS	29
7.1	Caracterización química	29
7.2	Caracterización mineralógica	32
7.3	Caracterización de aguas y sedimentos	40
	7.3.1 <i>Análisis de metales por ICP-OES</i>	40
	7.3.2 <i>Análisis de materia orgánica (MO) a sedimentos</i>	41
7.4	Experimentos por lotes (batch)	42
7.5	Experimentos de lixiviación de columnas.....	46
	7.5.1 <i>Ciclo de lixivitaciones 1</i>	46
	7.5.2 <i>Ciclo de lixivitaciones 2</i>	56
7.6	Caracterización pos lixiviación	67
	7.6.1 <i>Caracterización química final</i>	67
	7.6.2 <i>Caracterización mineralógica final</i>	69
7.7	Modelación geoquímica.....	71
8	DISCUSIÓN.....	84
8.1	Caracterización química	84
8.2	Caracterización mineralógica	84
8.3	Caracterización de aguas y sedimentos	87
8.4	Experimentos por lote (batch).....	88
8.5	Experimentos de Lixiviación en columna.....	89
	8.5.1 <i>Ciclo de lixivitaciones 1</i>	89
	8.5.2 <i>Ciclo de lixivitaciones 2</i>	90
8.6	Caracterización poslixiviación	91
	8.6.1 <i>Caracterización química final</i>	91
	8.6.2 <i>Caracterización mineralógica final</i>	91
8.7	Modelación geoquímica.....	92

9 CONCLUSIONES	95
REFERENCIAS	98
ANEXO 1	103
ANEXO 2	104
ANEXO 3	110
ANEXO 4	111

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Ubicación de Xichú, Guanajuato (zona de estudio).....	15
Figura 2. Imágenes de Google Earth de la zona de estudio en Xichú, Guanajuato.	15
Figura 3. Zoom de la zona de estudio (señalado con lente opaco) en el mapa geológico minero F14-C36 (modificado de la plantilla del SGM, 2001)	17
Figura 4. Ubicación de los jales de la mina La Aurora, Xichú, Guanajuato	20
Figura 5. Vista panorámica de la pila de jales 4 dividida en capas observadas en campo	21
Figura 6. Precipitados amarillo (a) y blanco (b) sobre perfil de la pila de jales 4.	22
Figura 7. Total de muestras georreferenciadas.....	22
Figura 8. Montaje de columnas para experimentos de lixiviación	26
Figura 9. Esquema para ciclo de lixivaciones 1	27
Figura 10. Esquema para el ciclo de lixivaciones 2.....	28
Figura 11. Difractograma de la muestra M5 del perfil del jal 4 de Xichú.....	32
Figura 12. Imágenes y espectros de SEM de la muestra M5 del perfil del jal 4 de Xichú.....	33
Figura 13. Difractograma de la muestra M6 del perfil del jal 4 de Xichú.....	33
Figura 14. Imágenes y espectros de SEM de la muestra M6 del perfil del jal 4 de Xichú.....	34
Figura 15. Difractograma de la muestra M8V del perfil del jal 4 de Xichú	34
Figura 16. Imágenes y espectros de SEM de la muestra M8V del perfil del jal 4 de Xichú	35
Figura 17. Difractograma de la muestra M8R del perfil del jal 4 de Xichú	35
Figura 18. Imágenes y espectros de SEM de la muestra M8R del perfil del jal 4 de Xichú	36
Figura 19. Manifestación de procesos redox sobre superficies de rocas en jales de Xichú, Guanajuato.	36
Figura 20. Difractograma de eflorescencia blanca correspondiente a mezcla de minerales del grupo de la melanterita y rozenita.....	37
Figura 21. Imágenes y espectros de SEM de eflorescencia blanca, correspondiente a mezcla de minerales de los grupos de la melanterita y la rozenita.....	38
Figura 22. Difractograma de eflorescencia amarilla, correspondiente al grupo de la copiapita.	38
Figura 23. Imágenes y espectros de SEM para eflorescencia amarilla correspondiente a copiapita.	39
Figura 24. Difractograma final de la muestra M8V del perfil del jal 4 de Xichú	69

Figura 25. Difractograma final de la muestra M8R del perfil del jal 4 de Xichú	69
Figura 26. Diagramas Eh – pH. Sistema 1: H ₂ O - SO ₄ ²⁻ - Fe ²⁺ - K ⁺ a) inicial, b) final	75
Figura 27. Diagramas Eh – pH. Sistema 2: H ₂ O - SO ₄ ²⁻ - H ₂ AsO ₄ ⁻ - Fe ²⁺ - K ⁺ a) inicial, b) final	77
Figura 28. Diagramas Eh – pH. Sistema 3: H ₂ O - SO ₄ ²⁻ - H ₂ AsO ₄ ⁻ - Fe ²⁺ - K ⁺ - Ca ²⁺ a) inicial, b) final	79
Figura 29. Diagramas Eh – pH. Sistema 4: H ₂ O -SO ₄ ²⁻ - H ₂ AsO ₄ ⁻ - Fe ²⁺ - K ⁺ - Ca ²⁺ - Cu ²⁺ - Zn ²⁺ a) inicial, b) final.....	81
Figura 30. Diagramas Eh – pH. Sistema 4: H ₂ O -SO ₄ ²⁻ - H ₂ AsO ₄ ⁻ - Fe ²⁺ - K ⁺ - Ca ²⁺ - Cu ²⁺ - Zn ²⁺ a) inicial, b) final. Que consideran calcocita.	83
Figura 31. Esquema de proceso redox para la precipitación de eflorescencias	87
Figura 32. Difractograma de la muestra M1 del perfil del jal 4 de Xichú.....	104
Figura 33. Imágenes y espectros de SEM de la muestra M1 del perfil del jal 4 de Xichú.	104
Figura 34. Difractograma de la muestra M2 del perfil del jal 4 de Xichú.....	105
Figura 35. Imágenes y espectros de SEM de la muestra M2 del perfil del jal 4 de Xichú.....	105
Figura 36. Difractograma de la muestra M3 del perfil del jal 4 de Xichú.....	106
Figura 37. Imágenes y espectros de SEM de la muestra M3 del perfil del jal 4 de Xichú.....	106
Figura 38. Difractograma de la muestra M4 del perfil del jal 4 de Xichú.....	107
Figura 39. Imágenes y espectros de SEM de la muestra M4 del perfil del jal 4 de Xichú.....	107
Figura 40. Difractograma de la muestra M7 del perfil del jal 4 de Xichú.....	108
Figura 41. Imágenes y espectros de SEM de la muestra M7 del perfil del jal 4 de Xichú.....	108
Figura 42. Difractograma de la muestra M8A del perfil del jal 4 de Xichú	109
Figura 43. Imágenes y espectros de SEM de la muestra M8A del perfil del jal 4 de Xichú	109
Figura 44. Difractograma final de la muestra M1 del perfil del jal 4 de Xichú.....	111
Figura 45. Difractograma final de la muestra M2 del perfil del jal 4 de Xichú.....	111
Figura 46. Difractograma final de la muestra M3 del perfil del jal 4 de Xichú.....	112
Figura 47. Difractograma final de la muestra M4 del perfil del jal 4 de Xichú.....	112
Figura 48. Difractograma final de la muestra M5 del perfil del jal 4 de Xichú.....	112
Figura 49. Difractograma final de la muestra M6 del perfil del jal 4 de Xichú.....	113
Figura 50. Difractograma final de la muestra M7 del perfil del jal 4 de Xichú.....	113
Figura 51. Difractograma final de la muestra M8A del perfil del jal 4 de Xichú	113

LISTA DE GRÁFICAS

Gráfica 1. Concentración total promedio de elementos traza en perfil de Jales 4 mediante ICP-OES.....	31
Gráfica 2. Concentración total promedio de elementos mayores en perfil de Jales 4 mediante ICP-OES.	31
Gráfica 3. Variación de pH a lo largo del perfil de jales en muestras de batch	45
Gráfica 4. Movilidad de elementos mayores durante el ciclo de lixiviaciones 1 (columnas 1-2)	50
Gráfica 5. Movilidad de elementos mayores durante el ciclo de lixiviaciones 1 (columnas 3-4)	51
Gráfica 6. Movilidad de elementos mayores durante el ciclo de lixiviaciones 1 (columnas 1-4)	52
Gráfica 7. Variación de los parámetros de pH (a), conductividad eléctrica (b) y potencial redox (c) a lo largo del ciclo 1 de lixiviaciones (datos de la columna 1).....	54
Gráfica 8. Variación de los parámetros de pH (a), conductividad eléctrica (b) y potencial redox (c) a lo largo del ciclo 1 de lixiviaciones (datos de la columna 2).....	54
Gráfica 9. Variación de los parámetros de pH (a), conductividad eléctrica (b) y potencial redox (c) a lo largo del ciclo 1 de lixiviaciones (datos de la columna 3).....	55
Gráfica 10. Variación de los parámetros de pH (a), conductividad eléctrica (b) y potencial redox (c) a lo largo del ciclo 1 de lixiviaciones (datos de la columna 4).....	55
Gráfica 11. Comportamiento de Log de la concentración vs semanas de lixiviación de algunos metales y metaloides traza en el ciclo 2 (Columna 1).	59
Gráfica 12. Comportamiento de Log de concentración vs semanas de lixiviación de elementos mayores en el ciclo 2 (Columna 1)	59
Gráfica 13. Comportamiento de Log de la concentración vs semanas de lixiviación de algunos metales y metaloides traza en el ciclo 2 (Columna 2)	60
Gráfica 14. Comportamiento de Log de concentración vs semanas de lixiviación de elementos mayores en el ciclo 2 (Columna 2)	60
Gráfica 15. Comportamiento de Log de la concentración vs semanas de lixiviación de algunos metales y metaloides traza en el ciclo 2 (Columna 3)	61

Gráfica 16. Comportamiento de Log de concentración vs semanas de lixiviación de elementos mayores en el ciclo 2 (Columna 3)	61
Gráfica 17. Comportamiento de Log de la concentración vs semanas de lixiviación de algunos metales y metaloides traza en el ciclo 2 (Columna 4).	62
Gráfica 18. Comportamiento de Log de concentración vs semanas de lixiviación de elementos mayores en el ciclo 2 (Columna 4)	62
Gráfica 19. Variación de los parámetros de pH (a), conductividad eléctrica (b) y potencial redox (c) a lo largo del ciclo 2 de lixivaciones (datos de la columna 1).....	64
Gráfica 20. Variación de los parámetros de pH (a), conductividad eléctrica (b) y potencial redox (c) a lo largo del ciclo 2 de lixivaciones (datos de la columna 2).....	65
Gráfica 21. Variación de los parámetros de pH (a), conductividad eléctrica (b) y potencial redox (c) a lo largo del ciclo 2 de lixivaciones (datos de la columna 3).....	66
Gráfica 22. Variación de los parámetros de pH (a), conductividad eléctrica (b) y potencial redox (c) a lo largo del ciclo 2 de lixivaciones (datos de la columna 4).....	67
Gráfica 23. Concentración promedio pos-lixivación de elementos traza en perfil de Jales 4 mediante ICP-OES.....	68
Gráfica 24. Concentración promedio pos-lixivación de elementos mayores en perfil de Jales 4 mediante ICP-OES.....	68
Gráfica 25. Modelación de la oxidación de Fe^{2+} a Fe^{3+} basados en datos de la lixivación 2 del ciclo 2 para un sistema $Fe^{2+} - SO_4^{2-}$ con presencia de Jarosita-K.....	73
Gráfica 26. Modelación de la oxidación de Fe^{2+} a Fe^{3+} basados en datos de la lixivación 8 del ciclo 2 para un sistema $Fe^{2+} - SO_4^{2-}$ con presencia de Jarosita-K.....	74

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Coordenadas del total de muestras trabajadas	23
Tabla 2. Parámetros de uso del difractor de rayos X.....	24
Tabla 3. Concentración total de elementos traza de cada una de las capas del perfil del jal 4. .	30
Tabla 4. Concentración total de elementos mayores de cada una de las capas del perfil del jal 4.	30
Tabla 5. Concentraciones de elementos traza en muestras de agua de canal y de río en la zona de Xichú.	40
Tabla 6. Concentraciones de elementos mayores en muestras de agua de canal y de río en la zona de Xichú.....	40
Tabla 7. Parámetros medidos para muestras de agua de canal y de río en la zona de la presa de jales de Xichú.....	41
Tabla 8. Resultados de MO para sedimentos de canal de aguas de jal 1 y 4 (superficie y fondo) y ribera del río Xichú.	41
Tabla 9. Valores de referencia para clasificar la concentración de la materia orgánica en suelos (o sedimentos)	42
Tabla 10. Tabla con datos de concentraciones máximas permitidas para constituyentes inorgánicos (modificada de tabla 5. de NOM-052-SEMARNAT-1993).....	43
Tabla 11. Concentraciones de elementos traza en muestras de experimentos batch (NOM 141- 2004 SEMARNAT)	43
Tabla 12. Concentraciones de elementos mayores en muestras de experimentos batch (NOM 141-2004 SEMARNAT)	44
Tabla 13. Parámetro de pH medido en extractos de experimentos batch.....	44
Tabla 14. Valores de conductividad eléctrica (mS/cm) y potencial redox (mV) en muestras batch.....	45
Tabla 15. Concentraciones de elementos traza del ciclo de lixiviación 1	47
Tabla 16. Concentraciones de elementos mayores del ciclo de lixiviación 1	48
Tabla 17. Parámetros medidos en lixiviados de ciclo 1	53
Tabla 18. Concentraciones de elementos traza del ciclo de lixiviación 2	56
Tabla 19. Concentraciones de elementos mayores del ciclo de lixiviación 2.....	57

Tabla 20. Parámetros medidos en lixiviados de ciclo 2	63
Tabla 21. Comparación de la mineralogía del jal 4 de Xichú antes y después de los experimentos de lixiviación	70
Tabla 21. Reacciones de neutralización de algunos minerales (Dold, 2005)	85
Tabla 22. Comparación de los límites máximos permisibles para contaminantes en ríos y suelos, con tipo de cuerpo receptor de “uso agrícola” de la NOM-001-SEMARNAT de 1996 respecto a las muestras de agua analizadas.....	88
Tabla 24. Concentración pos-lixiviación de elementos traza de cada una de las capas del perfil del jal 4	110
Tabla 25. Concentración pos-lixiviación de elementos mayores de cada una de las capas del perfil del jal 4	110

ABREVIATURAS

AAS: Espectroscopia de Absorción Atómica (siglas en inglés).

DM: Drenaje de Minas.

DAM: Drenaje Ácido de Minas.

DRX: Difracción de Rayos X.

EPT: Elementos Potencialmente Tóxicos.

ICP-OES: Espectroscopia de Emisión Óptica con Plasma Acoplado Inductivamente (siglas en inglés).

NOM: Norma Oficial Mexicana.

POR: Potencial Óxido-Reducción.

SEM-EDS: Espectroscopia de Energía Dispersiva en Microscopio Electrónico de Barrido (siglas en inglés).

1. INTRODUCCIÓN

La industria minera en México, representa una de las mayores actividades económicas del país, y a su vez una de las fuentes más grandes de contaminación de suelos y aguas, tanto superficiales como subterráneas, proveniente de minas activas y abandonadas que albergan toneladas de residuos mineros (jales) representando un peligro ambiental serio.

Los desechos de la minería son el producto resultante de la molienda y procesamiento de minerales (por ejemplo, la pirita, galena, calcopirita, arsenopirita, esfalerita). Los jales ocasionan acumulación de elementos traza (Cu, Fe, Pb, Zn, entre otros) y su subsiguiente emisión, con la formación de drenaje ácido debido a la oxidación de los sulfuros presentes. Los jales, por lo tanto, son un problema ambiental importante, tanto más si constituyen depósitos abandonados (Hernán, et al., 2008), o son jales históricos cuyo problema principal se atribuye a la ausencia de una ley de remediación, y a la falta de una carpeta vegetal de protección debajo y encima del depósito.

La lixiviación de los elementos traza, en forma de iones, se da al contacto con el agua y el oxígeno del aire, liberándolos al ambiente; por lo que, si conocemos como procede esta liberación, se puede conocer el posible impacto al ambiente, y con estudios posteriores, por ejemplo de biodisponibilidad y bioacumulación, los riesgos ecológicos y la afectación a la población a futuro. La zona minera de Xichú, ubicada en la Sierra Gorda del Estado de Guanajuato, tiene un historial conocido de explotación desde el siglo XVIII hasta 1957 (Gasca, 1978; SGM, 2011).

De la extracción de estos elementos metálicos, se estiman alrededor de 1 millón de toneladas de jales abandonados, dispersos a lo largo del valle del río Xichú, por lo que representan un problema ambiental.

Cuando los minerales de sulfuro contenidos en residuos mineros están expuestos a O_2 y agua, se llevan a cabo procesos de oxidación y disolución que dan lugar a la liberación de metales al ambiente, con potencial afectación.

2. OBJETIVOS Y JUSTIFICACIÓN

2.1 Objetivos generales

- Evaluar la movilidad de metales y metaloides y los posibles procesos de óxido-reducción asociados en los jales mineros históricos ricos en sulfuros de la mina Aurora en Xichú, Guanajuato.

2.2 Objetivos específicos

- Diseñar e implementar experimentos a escala de laboratorio por lote (batch) y por columnas de lixiviación.
- Realizar mediciones fisicoquímicas (pH, potencial redox, conductividad eléctrica) antes y durante los experimentos de lixiviación.
- Caracterizar química y mineralógicamente los jales, agua y sedimentos utilizando las técnicas de DRX, SEM, ICP-OES, antes y después de los experimentos.
- Determinar la concentración de metales y metaloides en los lixiviados obtenidos, mediante ICP-OES.
- Realizar una modelación geoquímica usando los software: GWB y PHREEQC, a partir de los resultados de los análisis de laboratorio.

2.3 Justificación

Guanajuato, es un Estado minero por excelencia, en donde han sido explotados minerales metálicos desde antes de la época de la colonia, y se estima que alrededor de 1 millón de toneladas de residuos mineros se encuentran dispersos a lo largo del Valle del río Xichú.

Los jales generados durante el procesamiento de minerales de sulfuro, representan un riesgo en el ambiente, más si se encuentran a la intemperie por mucho tiempo, ya que cuando estos minerales están expuestos a O_2 y agua, se llevan a cabo procesos de óxido-reducción y disolución que liberan los metales al ambiente. Por ello, para conocer el impacto al ambiente, es necesario entender las condiciones a las que se dan dichos procesos complejos, mediante estudios localizados, que indiquen el comportamiento de los jales.

3 MARCO TEÓRICO

3.1 Drenajes de minas

Las aguas residuales ácidas y ricas en azufre, son los subproductos más comunes de una variedad de operaciones industriales, pero el mayor productor de este tipo de efluentes es la industria minera (Johnson, 2000). Los drenajes de aguas, y en particular los de minas abandonadas y de jales, son a menudo, netamente ácidos, y suponen un riesgo para el ambiente ya que frecuentemente contienen concentraciones elevadas de metales como Fe, Al y Mn, además de metales pesados y metaloides (de los que el As es generalmente el de mayor preocupación) (Johnson, 2005).

El agua de minas generalmente contiene ácido, que se produce por la acción del aire y del agua sobre compuestos de azufre y sulfuros, dando como resultado la formación de sulfatos y ácido sulfúrico (H_2SO_4). Ciertas reacciones químicas, que dan como productos finales libres el ácido sulfúrico y sulfatos básicos e hidróxidos, son reconocidas; pero se sabe muy poco acerca de las reacciones intermedias y los factores, que posiblemente rigen la tasa de formación de ácido o su neutralización, y que puede ser la solución a los problemas de contaminación por elementos potencialmente tóxicos (EPT) (Siddiqui et al., 2000; Hoffert, 1947).

Tras la exposición a condiciones oxidantes, los minerales de sulfuro se oxidan en presencia de agua y oxígeno para formar, drenaje ácido rico en sulfato. La contaminación por Drenaje Ácido de Minas (DAM) asociada a sulfuros metálicos depende del tipo y la cantidad de mineral de sulfuro oxidado, así como del tipo de minerales de ganga presentes en la roca. Los ingredientes principales para la generación de ácido son: (1) minerales de sulfuro; (2) agua o un ambiente húmedo; y (3) un oxidante, en particular oxígeno de la atmósfera o de fuentes químicas. La liberación de DAM implica bajo pH, alta conductividad específica, altas concentraciones de hierro, aluminio y manganeso, y bajas concentraciones de metales pesados tóxicos (Diz, 1997).

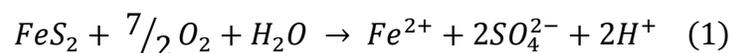
El DAM se puede formar en trabajos subterráneos (aguas subterráneas) de las minas, aunque esto es generalmente de menor importancia, ya que cuando una mina se encuentra en producción, la tabla de agua se mantiene artificialmente por debajo mediante bombeo. Sin embargo, cuando las minas están cerradas y abandonadas, y las bombas desactivadas, el rebote del manto freático puede conducir las aguas subterráneas contaminadas para arriba. En el momento en que el agua vuelve a llenar la mina, disuelve las sales ácidas que se han acumulado

en los poros de las paredes y techos de cámaras subterráneas expuestas; ésta agua de drenaje inicial tiende a ser potencialmente más contaminante (en términos de acidez y contenido de metal) que el DAM que se descarga posteriormente (Clarke, 1995).

Las aguas ácidas ricas en metales también pueden formarse en jales mineros, esencialmente impulsado por las mismas reacciones que en pozos de minas y socavones. Debido a su naturaleza más desagregada, los minerales generadores de ácido en estos materiales de desecho, tienen una mayor superficie expuesta que puede entrar en contacto con en el agua, por lo que el DAM que fluye de ellos puede ser más agresivo que el que se descarga desde la propia mina.

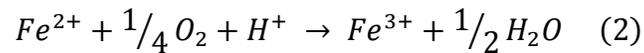
Sin embargo, aunque el término genérico de drenaje ácido de mina (o "drenaje ácido de roca") se utiliza con frecuencia para describir las descargas de agua de una mina, el pH de estas aguas en ocasiones puede ser superior a 6, particularmente en el punto de descarga (donde las concentraciones de oxígeno disuelto son con frecuencia muy bajas). En el caso del hierro y el manganeso, estos metales están generalmente presentes en sus estados reducidos (Fe^{2+} y Mn^{2+}) en el DAM anóxico, y estas especies de metales son mucho más estables a pH más alto, que las especies totalmente oxidadas (Fe^{3+} y Mn^{4+}). Algunas corrientes de DAM son neutras o alcalinas, sin embargo, algunas muestran un descenso en el pH, ya que se oxigenan, debido a que la acidez total (o "neta") deriva tanto de la "acidez de protones" (es decir, la concentración de iones de hidrógeno) como de la "acidez mineral" (la concentración combinada de metales solubles, en particular hierro, aluminio y manganeso, que produce protones cuando se hidrolizan), de forma que esta acidez neta producida puede o no ser compensada con cualquier alcalinidad presente; esto es principalmente en forma de bicarbonato (HCO_3^-) que se deriva de la disolución de minerales básicos (por ejemplo, carbonato de calcio) (Johnson, 2005).

Las reacciones de generación de ácido se ilustran examinando la oxidación de la pirita (FeS_2), debido a que, como se mencionó anteriormente, es uno de los minerales de sulfuro más importantes. La primera reacción importante es la oxidación del mineral de sulfuro para la disolución de hierro, a sulfato e hidrogeno:



La disolución de Fe^{2+} , SO_4^{2-} y H^+ representa un incremento en el total de sólidos disueltos y la acidez del agua, a no ser que sea neutralizada, induciendo una disminución en el pH. Si el entorno que los rodea es suficientemente oxidante (dependiendo de la concentración de O_2 , pH y la

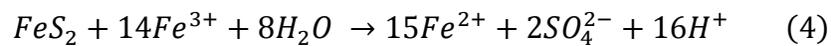
actividad bacteriana), gran parte del hierro ferroso se oxida a férrico, de acuerdo con la siguiente reacción:



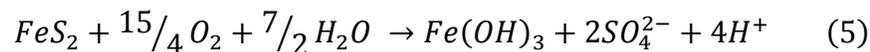
En valores de pH entre 2.3 y 3.5, el hierro férrico se precipita como $Fe(OH)_3$ y jarosita, dejando un poco de Fe^{3+} en solución mientras simultáneamente disminuye el pH:



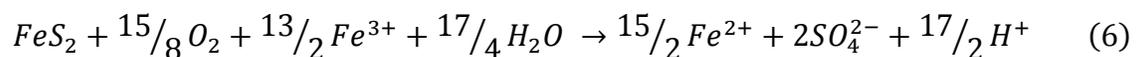
Cualquier ion Fe^{3+} de la ecuación (2) que no se haya precipitado de la solución a través de la ecuación (3) puede oxidar pirita adicional, de acuerdo a lo siguiente:



Sobre la base de estas reacciones, la generación de ácido que produce hierro que finalmente precipita como $Fe(OH)_3$ puede representarse mediante la combinación de las ecuaciones (1) y (3), así:



Por otra parte, la ecuación general para hierro férrico estable que se utiliza para oxidar pirita adicional (combinación de ecuaciones (1) y (3)) es:



Todas las ecuaciones anteriores, con excepción de la (2) y la (3), suponen que el mineral oxidado es pirita y el oxidante es oxígeno.

En muchos ambientes, la consecuencia del DAM es considerada de moderada a severa, casi siempre independientes del pH y la acidez. En otras palabras, las consecuencias en el ambiente a menudo se consideran, moderadas si el pH está entre 2 y 4 (Morin y Hutt, 1998; Akcil y Koldas, 2006).

El DAM es un proceso que se da de forma natural pero hay factores que determinan la tasa de generación de ácido, como: el pH, la temperatura, la saturación de oxígeno, la concentración de oxígeno en la fase acuosa, la actividad química del Fe^{3+} , el área superficial expuesta del sulfuro y la actividad bacteriana (Akcil y Koldas, 2006). Este último factor, la actividad bacteriana, influye fuertemente en la oxidación de sulfuros y minerales, y por tanto en la generación de ácido y la liberación de metales en jales. Las bacterias oxidantes de S que se encuentran comúnmente en jales de sulfuros incluyen neutrófilos (como *Thiobacillus thioeparus*) y acidófilos (como *Acidithiobacillus (At.) thiooxidans*), las cuales ganan energía a través de la oxidación de Fe (II) a Fe (III), que es soluble a pH abiótico (Lindsay, 2015), y cuyas tasas de oxidación son 34 veces más altas en promedio en relación a tasas en un ambiente abiótico (Olson, 1991).

Debido a que la mineralogía y los otros factores que afectan la formación de DAM son muy variables de sitio a sitio, predecir el potencial de DAM puede ser muy difícil (USEPA, 1994).

Cada mina es única en términos de su potencial de generación de DAM; por lo tanto, la naturaleza y la magnitud del riesgo variarán de una ubicación a otra. No existen métodos estandarizados para clasificar, medir y reducir el riesgo de DAM. Teniendo en cuenta el gran costo de las sanciones que pueden recaer sobre una empresa minera, es responsabilidad de estas calcular las variables antes mencionadas, así como hacerse cargo de su tratamiento. Para ello, es importante comenzar con el reconocimiento de que existen riesgos de DAM en sitios individuales, y que dan lugar a riesgos específicos. En caso de que el DAM sea inevitable o que tenga consecuencias graves, se requiere realizar una investigación específica del sitio.

En las regiones mineras, donde aún no se ha formado DAM, la investigación debe llevarse a cabo para identificar las formas en que se puede prevenir. Por lo tanto, los planificadores y administradores de las minas deben estar equipados con los conocimientos y herramientas para el control de DAM y concretamente, para identificar las técnicas que minimicen los impactos del DAM en las formas de vida y sus ecosistemas (Morrisey, 2003).

3.2 Movilidad de elementos potencialmente tóxicos

La migración de los metales y otros constituyentes de los jales se produce a través de la lixiviación y la erosión. El grado de migración está relacionado con numerosos factores, incluyendo la química del material de los jales; la permeabilidad de la presa, es decir, la presencia o no de una carpeta vegetal y una presa que detenga el jal; la cantidad de precipitación meteórica; la naturaleza

de los suelos o rocas subyacentes; y la proximidad de aguas superficiales y subterráneas (Mishra et al. 2008).

Al estar los jales expuestos al intemperismo, los minerales que contienen pueden ser afectados por diferentes procesos, como reacciones de óxido-reducción, de ácido base, hidrólisis, adsorción-desorción, etc., que pueden modificar la movilidad, biodisponibilidad y toxicidad de los metales contenidos, derivando en su liberación y subsecuente acumulación e infiltración. La movilidad de los metales depende de parámetros fisicoquímicos, especialmente del pH y potencial redox, de la composición mineralógica de los jales y de la actividad biológica que pueda presentarse en ellos (Kim et al., 2014; Dold y Fontboté, 2002).

Las transformaciones mineralógicas y geoquímicas asociadas con el intemperismo de minerales de sulfuro, puede producir una acidificación progresiva y la liberación lenta de metales disueltos. El potencial de generación de ácido se asocia con la transformación de los sulfuros dependiendo de las características de los residuos y de las condiciones climáticas en el área de disposición (Dold y Fontboté, 2001). El transporte de productos disueltos está asociado con el agua que pasa a través del jal. Este transporte de la solución en el medio poroso está relacionado con tres mecanismos: el transporte por percolación en condiciones de saturación, la presión hidrostática, y el transporte por capilaridad en condiciones no saturadas. La tasa de transporte de la solución a través de los jales abandonados depende esencialmente de las características granulométricas de los jales (Choo y Yanful, 2000) y del balance hidrológico en el área de depósito (Wiertz et al. 2005).

De acuerdo con la Norma Oficial Mexicana NOM-141-SEMARNAT-2003, la peligrosidad de un jal aumenta en función del incremento en el potencial de lixiviación de metales o de elementos tóxicos solubles en agua (Ramos-Arroyo y Siebe-Grabach 2006, Martín-Romero et al. 2008, Navarro y Martínez 2008, Rodríguez et al. 2009).

No obstante, la presencia de concentraciones elevadas de metales en jales mineros no implica que representen un riesgo potencial para el ambiente y la población, ya que se requiere que estos metales estén en fracciones disponibles para que puedan movilizarse, lixivarse y contaminar otros medios abióticos o para ser absorbidos por los organismos vivos (biodisponibilidad) (Ramos-Gómez et al. 2012).

Debido a la naturaleza ubicua de las reacciones redox, Sillen (1967) se ha referido a estas reacciones como una variable principal en la química de la Tierra, el océano y la atmósfera.

Las reacciones de oxidación y reducción (redox) juegan un papel importante tanto en el ámbito geológico como en los procesos ambientales; por ejemplo, debido al comportamiento multivalente de la mayoría de elementos metálicos existentes en el medio natural, la formación de muchos depósitos de mineral de metales tales como hierro y cobre, es controlada principalmente por reacciones redox, que también pueden determinar las movilidades de un gran número de formas acuosas de elementos biológicamente importantes, tales como carbono, nitrógeno, y azufre, que apoyan esencialmente formas no fotosintéticas de la vida. Otro proceso que está controlado por las reacciones redox incluye el transporte de contaminantes y la corrosión de los metales, entre otros.

Aunque la importancia de las reacciones redox se conoce desde hace muchas décadas, la mayoría del trabajo más reciente se realizó con estas reacciones en batch o estáticas; en las que la atención se centra en el estado de equilibrio final de una solución compuesta de una mezcla de componentes en un sistema cerrado. Sin embargo, muchas reacciones redox que son importantes en los procesos de la Tierra no pueden ser vistos solo como procesos en batch, pues resulta complicada la interacción entre el transporte físico y las reacciones químicas.

La contaminación de aguas y suelos es un asunto de interés mundial. Las reacciones redox pueden ser a menudo mecanismos clave que controlan la migración de los residuos orgánicos e inorgánicos tóxicos en el agua subterránea. Muchos residuos químicos tóxicos están relacionados a metales pesados tales como As, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Mo, Ni, Pb, Se, U, V, y Zn, todos los cuales tienen múltiples valencias y están sujetos a reacciones redox en el medio natural. La toxicidad de los diferentes estados redox (valencias) del mismo compuesto también puede variar significativamente. Por ejemplo, el arsenito (AsO_3^{3-}) es 60 veces más tóxico que el arseniato (AsO_4^{3-}). El primero tiene estado redox +3, en tanto que el último tiene estado redox +5. Para evaluar el efecto de toxicidad de los contaminantes, es necesario conocer la distribución de especies acuosas de los componentes redox (Wuing y Nasasimhan, 1989).

La formación de DAM, después de la oxidación de sulfuro es el principal problema ambiental que enfrenta la industria minera en la actualidad. Para evitar la producción de ácido neto, el silicato y principalmente los carbonatos son los parámetros clave para neutralizar los protones liberados durante la oxidación de sulfuros y la posterior hidrólisis de fases secundarias.

Lapakko et al. (1997) demostraron en estudios de laboratorio que una mezcla de residuos que producen ácidos con piedra caliza y Holmstrom et al. (1999) con jales ricos en carbonato, que las altas concentraciones de carbonato pueden disminuir las tasas de oxidación de sulfuro.

Generalmente esto se cree que está relacionado con el revestimiento de sulfuro férrico por fases secundarias.

Además de la mineralogía primaria, otro parámetro importante para la formación de minerales secundarios, y para la formación de acidez debido a la hidrólisis, es el clima. En climas húmedos, la oxidación de sulfuros y las reacciones de neutralización que liberan elementos, son transportados hacia abajo a condiciones más reductoras (por debajo del nivel de las aguas subterráneas). Esto a menudo resulta en la retención de estos elementos por procesos de sorción a pH controlado y / o precipitación de minerales secundarios (por ejemplo, óxidos de Fe y sulfuros de Cu). Por el contrario, en climas áridos, una migración hacia arriba a condiciones más oxidantes se desarrolla por fuerza capilar (Dold y Fontboté, 2001).

Estos autores muestran que en zonas de oxidación fuertemente ácidas (pH en la zona de oxidación de 1.7 a 4), el transporte de elementos hacia arriba conduce a la formación de minerales de sulfato solubles en agua en la superficie de los jales.

En el caso de jales ricos en carbonato, donde la acidez producida por oxidación del sulfuro se neutraliza y los valores de pH son casi neutros (Blowes et al., 1998), los procesos de sorción se limitan fuertemente a la movilidad de los cationes de metal bivalente. Y como se indica anteriormente, otro parámetro, que puede jugar un papel en la movilidad de elementos en las presas de jales, es la entrada de agua, como precipitación (Dold y Fontboté, 2002).

3.3 pH y procesos de óxido-reducción

El agua es el mejor vector de transporte de metales pesados en la litosfera. Los sólidos presentes en suelos, acuíferos y superficies de cuerpos de agua (suspendidos o depositados en sedimentos de ríos, lagos, océanos) pueden atrapar cantidades significativas de metales pesados tóxicos. Los fenómenos geoquímicos que normalmente controlan la retención de metales pesados son los procesos de adsorción y precipitación. Para todo esto, el pH y las condiciones redox son las mayores variables que controlan el potencial de liberación de contaminantes hacia la fase acuosa y por lo tanto su dispersión en el ambiente y su biodisponibilidad. Generalmente el estado redox de los entornos naturales se expresa como Eh (potencial medido en un electrodo), aunque a veces por analogía con el pH es útil expresar los potenciales redox en términos de pe (-log de la actividad de electrones), de este modo los electrones pueden ser tratados como los reactivos y

productos clásicos de modo que tanto las reacciones químicas como electroquímicas se puedan expresar por una única constante de equilibrio.

Varios tipos de sólidos controlan la fijación de metales pesados, como los minerales de arcilla, la materia orgánica, los óxidos e hidróxidos de Fe, Mn y Al para la adsorción, y la baja solubilidad de sulfuro, carbonato y minerales de fosfato para la precipitación (Bourg, 1995).

Los procesos redox controlan la especiación química, la biodisponibilidad, la toxicidad y la movilidad de algunos elementos mayores y elementos traza como Fe, Mn, S, Cr, Cu, Co, As, Se, entre otros. El Fe por ejemplo juega un papel importante en la biogeoquímica ambiental de La Tierra, puesto que la forma oxidada de hierro (Fe(III)) es soluble bajo condiciones extremadamente acidas pero precipita en forma de oxihidróxidos de Fe (III) en los ambientes cercanos a pH neutro. Así mismo, muchos elementos trazas y contaminantes pueden ser fuertemente adsorbidos por estos minerales. La superficie de los oxihidróxidos de Fe puede catalizar algunas transformaciones redox importantes a nivel ambiental. En cuanto a los metales traza, que están generalmente asociados a trabajos de minería, suelen ser fuentes de contaminación debido al drenaje de minas. Algunos de estos metales, tales como el Cr, Cu y Co entre otros, puede existir en varios estados de oxidación, y su transformación reductora puede proceder químicamente, por ejemplo la reducción de Cu (II) a Cu (I) por acción del Fe^{2+} o del H_2S y la reducción de Fe (III) a Fe (II) unido a minerales como green-rust. Por otra parte los procesos redox influyen en gran manera el comportamiento de metaloides como el As. Su movilidad, biodisponibilidad, toxicidad y destino ambiental se controlan mediante transformaciones biogeoquímicas que pueden modificar su estado redox y su especiación química. Las concentraciones de As disuelto en el agua subterránea están íntimamente relacionadas con la presencia de oxihidróxidos de hierro poco soluble, que pueden adsorber fuertemente el As como arsenito (As (III)) o como arseniato (As (V)). La presencia simultánea de As disuelto y las concentraciones de Fe (II) en aguas de ambiente anóxico, ha llevado a la conclusión de que la disolución reductiva de oxihidróxidos de Fe (III) ricos en As, moviliza este elemento. En general, la movilidad del As parece estar controlada por un delicado equilibrio entre las transformaciones redox de Fe (III) y Fe (II), además de su especiación ya que el arsenito se considera más móvil y tóxico que su contraparte oxidada, el arseniato (Borch, 2010).

4 ANTECEDENTES

La lixiviación de metales en jales mineros envuelve numerosos procesos geoquímicos y de transferencia que controlan las concentraciones de elementos extraídos, tal como la composición mineralógica, la solubilidad de los minerales, las tasas de oxidación de material de sulfuro, el contenido de agua, oxígeno y pH. Es importante conocer el comportamiento de disolución de los metales con el fin de predecir la reactividad a largo plazo de estos materiales y su impacto en la superficie, aguas subterráneas y/o suelos en el ambiente (Morton-Bermea et al. 2004).

El análisis de la concentración total de metales y metaloides es un indicativo de la probable contaminación de suelos y aguas, pero el estudio de los fenómenos de adsorción y transporte de metales pesados y metaloides a través de los jales es imprescindible para entender su impacto ambiental (Cukrowska, 2004).

El método más frecuentemente utilizado para evaluar la movilidad de los metales son experimentos de laboratorio de extracciones, que incluyen experimentos de lixiviación, como ensayos de celdas húmedas y experimentos de columnas (Cukrowska et al. 2004; Mendoza-Amézquita et al. 2006), pruebas estáticas y experimentos de extracción (Manz 1997). Estas lixivitaciones con agua sintética sobre los jales, puede simular la lixiviación sobre la superficie del material para predecir las reacciones de meteorización naturales que se puedan presentar y para estimar el peligro para el ambiente (generación de drenaje ácido de minas y metales pesados en solución). Como estos estudios de lixiviación son realizados bajo condiciones experimentales diferentes del desgaste natural del ambiente, estos datos proveen aproximaciones de la disolución relativa de diferente material de residuo (Morton-Bermea et al. 2004).

Sabiendo entonces los probables riesgos ambientales que conlleva la exposición de los jales a intemperismo y procesos de oxidación, diferentes estudios a nivel mundial se han llevado a cabo desde los años 70, con experimentos sobre migración y lixiviación de metales provenientes de jales mineros. Galbraith et al. (1972), realizaron experimentos de solubilidad trabajando a diferentes pH (4-8), y sus resultados indican que la lixiviación de metales pesados por el agua subterránea que pasa a través ellos es causada por la oxidación de sulfuros a través de la acción de microorganismos. En sus experimentos, el pH disminuye a profundidad, lo que provoca la destrucción de las bacterias reductoras de sulfato, y la disolución y lixiviación en los jales aumenta.

Pero fue a partir de la década del 2000 cuando los estudios de lixiviación de metales en jales se intensificaron. Dold, et al. (2002), realizó la comparación de dos presas de jales (Ojancos y P. Cerda) ricas en sulfuros de Punta del Cobre, Chile, mediante caracterización química y mineralógica, además de pruebas de balance acido-base y extracciones secuenciales. En Ojancos, los residuos más jóvenes tienen exceso de potencial de ácido, mientras que los residuos más viejos se caracterizan por alternancias con alto potencial de neutralización e intervalos con un potencial alto de ácido. Se percibe DAM con la precipitación de schwertmannita (pH 3.15) y calcoaluminita (pH 4.9). Por el contrario, en P. Cerda, los carbonatos están homogéneamente distribuidos en los jales, por lo que el potencial global de neutralización supera el potencial de ácido. Las zonas de oxidación se caracterizan por la intercalación de capas gruesas no oxidadas de color gris oscuro, con horizontes ocre a color rojo-marrón, ricos en hidróxido de Fe (III). Cukrowska et al. (2004), diseñaron experimentos de lixiviación en columna como método de detección rápida de la movilidad de elementos. Las capas de los jales se envasaron en columnas, cuyo diseño permite la extracción de lixiviados procedentes de cada capa. Las soluciones de extracción utilizadas fueron de pH 6.8 y 4.2, simulando un agua de lluvia normal y un agua de lluvia ácida. Se determinaron metales (Ca, Mg, Fe, Mn, Al, Cr, Ni, Co, Zn, y Cu) y aniones (NO_3^- , Cl^- , y SO_4^{2-}) en los lixiviados. Además de datos de mediciones de campo (pH, conductividad, potencial redox, temperatura) que se utilizaron para la evaluación de la movilidad de elementos. En México, Castañeda-Ovando et al. (2005) realizaron experimentos de lixiviación (pruebas cinéticas) de celdas húmedas en ciclos semanales y columnas de lixiviación por más de 180 días a muestras de jales.

Méndez-Ortiz et al. (2012) realizaron un estudio en el centro-este de México mediante experimentos en celdas húmedas y modelado hidrogeoquímico con el que estudiaban los procesos de sorción de As y metales pesados en superficies de oxihidróxidos de Fe en el drenaje producido por una mineralización de tipo skarn de Pb-Zn-Ag. Mediante pruebas cinéticas con columnas y celdas observaron la influencia del pH y la concentración de metales en solución en los lixiviados, concluyendo que los residuos mineros estudiados tienen una alta capacidad de generar DAM y lixiviación de metales, a pesar de su alto contenido de carbonatos. Los lixiviados presentan valores de pH casi neutros con una concentración relativamente baja de metales tóxicos en solución. El modelado hidrogeoquímico permitió deducir que la adsorción es una de las principales causas que limitan la concentración de metales en solución, estando ligada a la cantidad de Fe lixiviado y al pH de la solución. La oxidación de pirrotita y la disolución

neutralizante de calcita catalizan la precipitación de la ferrihidrita, la cual actúa como material adsorbente de metales y metaloides disueltos (As, Cu, Pb, y Zn). La sorción por ferrihidrita en yacimientos de este tipo representa uno de los principales mecanismos de control sobre las concentraciones de As y metales pesados bajo condiciones de pH entre 6 y 8 (solución neutra). En el distrito minero de Guanajuato se han realizado varios estudios de geoquímica y mineralogía de los residuos mineros en el área. Morton-Bermea et al. (2004) realizaron experimentos de lixiviación en celdas húmedas durante 20 semanas, analizando la variación de metales y metaloides mediante ICP-MS. Concluyen que al empezar el experimento, durante las primeras semanas se tienen relativamente altas concentraciones que decrecen hacia la semana 10 más o menos, probablemente limitado a los minerales secundarios que se disuelven y liberan los elementos traza fácilmente. Solo Cu y Zn empiezan las lixivitaciones con bajas concentraciones y más o menos en la semana 10 aumentan, lo cual se asume está mayormente limitado por los minerales primarios (carbonatos y sulfuros). Por su parte el Ni, inicial con altas concentraciones que decrecen hacia la semana 11-12 y vuelven a aumentar después, lo que podría significar que está asociado tanto a minerales primarios como secundarios.

Mendoza-Amézquita et al. (2006) investigaron los residuos de la mina abandonada La Asunción y la mina activa Las Torres, en el Distrito Minero de Guanajuato, y evalúan la movilidad de elementos traza: Zn, Cu, Pb, Cd, Se y As. Realizaron experimentos de lixiviación de elementos traza mediante ensayos en columnas por 5 meses. Los resultados indicaron que no existen las condiciones geoquímicas para la lixiviación de los metales.

Una caracterización de un jal histórico y uno reciente en el distrito minero de Guanajuato fue llevada a cabo por Medel et al. (2008). Realizaron análisis por ICP-OES y AAS obteniendo concentraciones similares de Fe, Mn, Zn, Pb y Cr en los dos jales. Los análisis mineralógicos mostraron que los jales están constituidos por cuarzo, calcita, covelita y, en menor proporción por magnetita, Fe y Zn; además, muestran una ausencia total de materia orgánica y valores de pH que van de neutros a alcalinos. Las pruebas de lixiviación indican que ninguno de los metales presentes puede lixiviar en porcentajes mayores al 0.4% por lo que no representan un riesgo ambiental, relacionando esta estabilidad de los metales con la naturaleza química de las muestras que hace que sean poco lixiviables.

La caracterización de tres jales del distrito minero de Guanajuato por Ramos-Gómez et al. (2012): una presa abandonada, una presa en operación y una presa mezcla, indica que los 3 jales presentan carácter alcalino, condiciones aerobias con tendencias oxidantes, bajo contenido de

humedad, y ausencia de materia orgánica, condiciones que limitan la lixiviación de metales. Las pruebas de lixiviación indicaron que ninguno de los metales lixivió en porcentajes mayores al 0.1 %. En consecuencia, estos jales no representan un riesgo ambiental.

García-Arreola et al. (2015) Utilizaron jales históricos de los poblados de Monte de San Nicolás y Peregrina del distrito minero de Guanajuato y realizaron ensayos de lixiviación estáticos con tres metodologías: El procedimiento de extracción de constituyentes tóxicos (PECT) de la NOM-053-SEMARNAT-1993 que utiliza ácido acético, el método de la NOM-141-SEMARNAT-2003 con agua acidificada con CO₂ y el método SPLP (Synthetic precipitation leaching procedure) 1312 que utiliza un extractante que simula lluvia ácida. Los elementos estudiados fueron: As, Pb, Mn, Zn, Cd y Cr. Encontraron que la liberación de Pb y Zn en los residuos está en función del pH del extractante, la de As, Zn, Cd y Cr dependen del grado de adsorción a los óxidos de Mn y Al. Para todos los elementos estudiados la liberación fue mayor con el extracto PECT, influenciada por la acidez y el ligando orgánico.

Localmente, el primer estudio geológico-geoquímico para Xichú fue realizado por Miranda-Gasca (1978), en el que presenta el plano de localización y describen las formaciones geológicas que se distinguen en el área, además de una descripción del yacimiento mineral de la Aurora. Sitúan la mina Aurora, sobre la Formación Soyatal-Mezcala, en un clima semiárido y cuyas características geoquímicas corresponden a un ambiente alcalino donde la movilidad de metales como Cu, Pb, Zn y Ag es baja.

Salas-Megchún (2014), trabajó anteriormente con la misma presa de jales del distrito minero de Xichú que se investiga en este trabajo, realizando extracciones secuenciales que indican la disponibilidad de metales pesados y metaloides en las fases denominadas: 1. Solubles; 2. Carbonatos; 3. Oxi (hidróxidos) de hierro; 4. Óxidos de hierro y 5. Sulfuros.

Sus resultados indican que, la mayor parte de ellos se encuentra en la fracción de sulfuros (aproximadamente 49,300 mg/kg), que lleva a considerar al seguir los jales expuestos a intemperismo, la oxidación de algunos minerales podría movilizar elementos.

En la pila de jales 4 los metales se encuentra distribuidos así: el As en la fase de óxidos de Fe; el Cd y Pb en sulfuros mientras que el Cu y Zn en la fracción (oxi) hidróxidos de Fe. Aun cuando la fase soluble está en menor proporción a los sulfuros, estos pequeños porcentajes en fases móviles pueden asumirse como un riesgo ambiental.

5 GENERALIDADES

5.1 Localización del área de estudio

Xichú se ubica al NE del Estado de Guanajuato y sur del Estado de San Luis Potosí, entre las coordenadas 389870 a 406183 de latitud norte y 2380574 a 2343476 de longitud oeste (figuras 1 y 2).

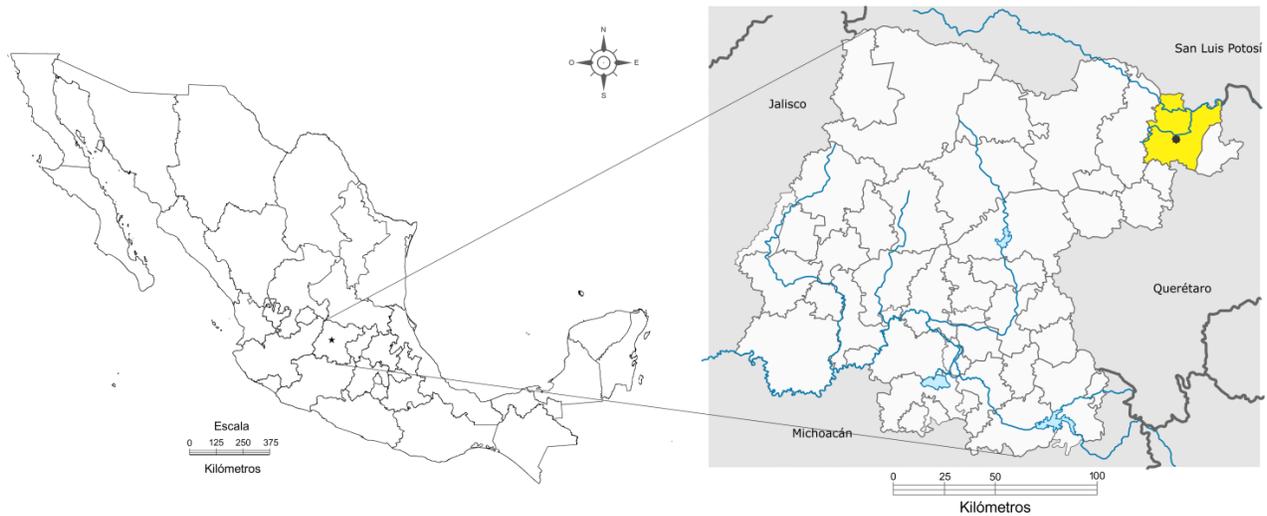


Figura 1. Ubicación de Xichú, Guanajuato (zona de estudio)



Figura 2. Imágenes de Google Earth de la zona de estudio en Xichú, Guanajuato.

5.2 Geología

Fisiográficamente se localiza en los límites de las Provincias de la Sierra Madre Oriental y de la Mesa Central, en forma local se encuentra enmarcada en la subprovincia denominada Sierras Altas (SGM, 2001 Carta geológica de Xichú).

La provincia de la Sierra Madre Oriental se caracteriza por una topografía abrupta, representada por sierras orientadas según un patrón de rumbo norponiente suroriente y profundos valles con desniveles hasta de 1000 m, el contexto litológico es generalmente calcáreo con una cubierta volcánica. La provincia de la Mesa Central se caracteriza por tener amplias llanuras que se interrumpen por dispersas serranías, en su mayoría de origen volcánico (COREMI, 1991).

5.2.1 Geología regional

La región estudiada se encuentra comprendida entre la “Faja Ignimbrítica Mexicana” y el “Cinturón Mexicano de Pliegues y Fallas” (Ortega, 1991). La provincia geológica de la Faja Ignimbrítica Mexicana, se caracteriza por grandes volúmenes de ignimbrita con intercalaciones de riolita, andesita y basalto y el Cinturón Mexicano de Pliegues y Fallas, está constituido litológicamente por rocas sedimentarias de origen marino de composición predominantemente calcárea y pelítica que han sido afectadas por una intensa deformación, dando origen a un plegamiento con los ejes de sus pliegues orientados en dirección noroeste-sureste.

En el contexto geotectónico, la mayor parte de la región estudiada queda comprendida en la unidad tectonoestratigráfica denominada Terreno Sierra Madre y una pequeña porción en el Terreno Guerrero (Campa y Coney, 1983).

Dentro de la geología regional se identifican dos elementos paleogeográficos, la Cuenca de Zimapán que comprende la parte poniente-centro y la Plataforma Valles San Luis Potosí (PVSLP) en la parte noreste-este, elementos que prevalecieron durante el Cretácico inferior. En la PVSLP se depositó la secuencia calcárea de la Formación El Abra (Kat (?)Cz) y en la Cuenca de Zimapán se depositó la secuencia de caliza y lutita de la Formación Soyatal-Mezcala (KtmCz-Lu); las dos unidades se encuentran en contacto tectónico delimitando los dos elementos paleogeográficos. Estas formaciones son intrusionadas por cuerpos de rocas ígneas intrusivas y diques de composición cuarzomonzonítica (Tpa (?) qMz), un stock de pórfido riolítico (Tpa

(?)PR) e intrusiones andesíticas en forma de plug (Tpa (?) Cgp). En discordancia angular sobreyace un conglomerado polimíctico (Teo (?) Cgp) que es angular y erosivo (SGM, 2001).

5.2.2 Geología local

Las rocas que conforman la columna estratigráfica en el área de estudio según el mapa geológico-minero (F14-C36), inician desde el Cretácico hasta el Terciario.

Específicamente la zona de estudio (figura 3, lente opaco), se encuentra sobre rocas de la Fm Soyatal-Mezcala, la Fm El Abra y el conglomerado polimíctico con presencia también de algunas rocas ígneas intrusivas.

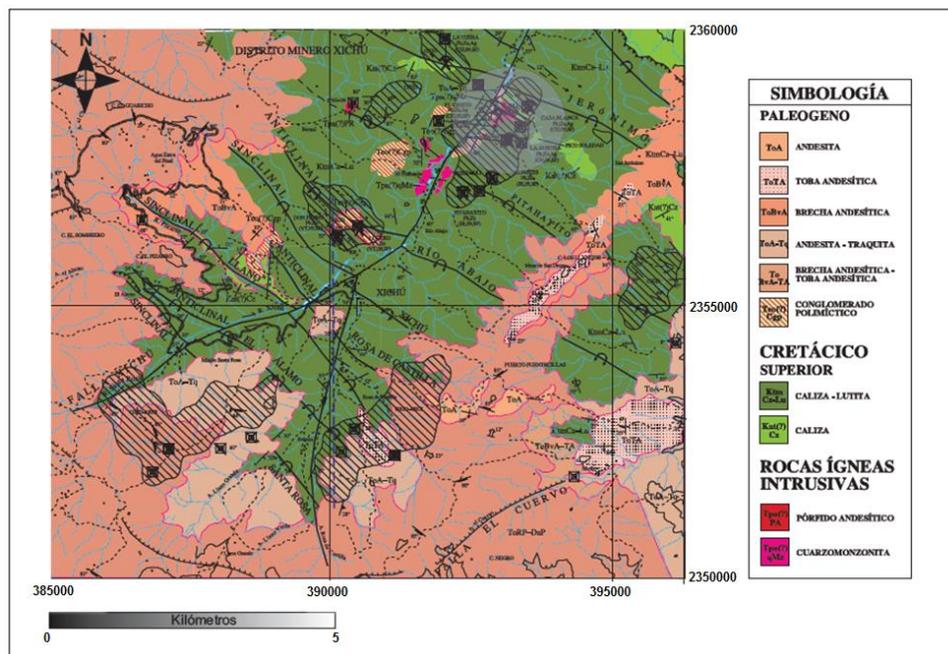


Figura 3. Zoom de la zona de estudio (señalado con lente opaco) en el mapa geológico minero F14-C36 (modificado de la plantilla del SGM, 2001)

La Formación El Abra, del Cretácico Inferior (Albiano-Cenomaniano), aflora en el municipio de Xichu y en el Distrito Minero de Xichú. La litología de esta unidad está representada principalmente por caliza en estratos gruesos a masiva depositada en un ambiente arrecifal situado al oriente de la plataforma Valles-San Luis Potosí.

La Formación Soyatal, del Cretácico Inferior (Turoniano-Maastrichtiano), aflora en Xichú, (distrito minero de Xichu, mina Aurora) además de los municipios de San Luis de la Paz, Victoria y Atarjea, (mina La Cata y Cueva Santa). Litológicamente esta unidad está constituida por una alternancia de capas de caliza de estratificación delgada, de color gris claro a marrón con tonalidades de gris, que intemperizan en gris verdoso, con intercalaciones de limolita muy delgadas, de color rojizo y amarillento con intercalaciones de arenisca color marrón, en capas delgadas.

Las unidades litoestratigráficas de este grupo están cubiertas de manera discordante por rocas sedimentarias clásticas continentales y volcánicas del Cenozoico y ocasionalmente, intrusionadas por troncos de granito, granodiorita y diorita, así como pórfidos dacíticos y riódacíticos. (COREMI, 1991)

La presencia de cuerpos de rocas ígneas intrusivas de composición granítica se restringe a pequeñas áreas, una de ellas situada al norponiente del municipio de San Luis de La Paz y en los municipios de Xichú y Atarjea. En el municipio de Xichú aflora un pequeño cuerpo intrusivo de composición granítica en la porción central, (distrito minero de Xichú), el cual está emplazado parcialmente a lo largo del contacto entre las formaciones El Abra y en la lutita y caliza de la Formación Soyatal. Alternancia de lutita-caliza de la Formación Soyatal, sobre el camino de terracería Xichu-Las Adjuntas.

Así mismo, cuerpos intrusivos de granodiorita que varían a diorita, afloran en la porción oriental del municipio de Xichú, donde intrusionan la secuencia pelítico-calcárea mesozoica. Esta unidad presenta una litología que corresponde a una roca de color ocre con variación a tonalidades de rojo, muy compacta que cambia a semideleznable por efectos del intemperismo. En el municipio de Xichú, un tronco de granodiorita intrusiona a la lutita y caliza de la Formación Soyatal-Mezcala, en la zona mineralizada de Cerro La Yesca (COREMI, 1991).

La presencia de cuerpos de rocas ígneas intrusivas se restringe al área situada al nororiente del municipio de Xichú, el cual forma parte de un intrusivo granodiorítico. En las inmediaciones de la comunidad de Espíritu Santo, que se ubica al nororiente de la cabecera municipal de Xichú se presenta un afloramiento en forma de dique y diquestrato, constituido por una roca cuarzomonzónica de color gris claro, compacta, masiva y de grano fino a medio, con minerales como son fenocristales de cuarzo, microclina, andesina y oligoclasa y como minerales accesorios, ferromagnesianos alterados y pirita diseminada. Este dique es el principal cuerpo intrusivo del

distrito minero de Xichú en las cercanías de las minas La Aurora, El Cristo, y Palestina (COREMI, 1991).

5.3 Historia del yacimiento mineral

Se reconocen 6 minas abandonadas y dos prospectos también abandonados. La mina más importante del sector es la mina La Aurora, que tuvo leyes promedio de 750 g/t de Ag y 7% de Pb (Castañón, 1981). La mineralización se aloja en la Formación Soyatal-Mezcala, así como en un olistolito de la Formación El Abra, los cuales son intrusionados por diques cuarzomonzoníticos, como se dijo anteriormente. Sus estructuras corresponden a mantos y cuerpos irregulares de reemplazamiento que presentan silicificación y óxidos de hierro rellenando fracturas (SGM, 2001).

La Aurora (Mineral La Aurora), se localiza en el Municipio Xichú del Estado de Guanajuato México, cuyo yacimiento mineral está denominado según el mapa geológico- minero (F14-C36 del INEGI) como depósito en forma de chimenea, de origen mesotermal y naturaleza de sulfuros (CH, 09, SF).

Según el COREMI (1991) la microtextura de la mena indica un reemplazamiento, teniendo una secuencia paragenética de pirita-galena-esfalerita-calcopirita-covelita-hematita-óxidos, la cual está asociada a cobre, plomo y zinc, determinando un origen hidrotermal de tipo mesotermal; mientras que los minerales de ganga son: cuarzo, calcita y en general minerales de un yacimiento tipo skarn (Salas-Megchún, 2014).

El mineral de la Aurora en el municipio de Xichú, posiblemente fue conocida antes de la conquista de México, pero explotada durante la colonia, en la extracción de Ag y Au (COREMI, 1978), y a partir de la década de los treinta, la entonces Compañía Minera ASARCO desarrolla la explotación en gran escala de los cuerpos de skarn con sulfuros de plomo-zinc-plata. El vencimiento de los arrendamientos de los lotes mineros, las pretensiones de alza en la renta y las regalías, aunado a fuertes demandas salariales ocasiona que, en 1957, la empresa se retire, suspendiéndose así las actividades mineras de gran escala (Panorama minero del estado de Guanajuato, 2014).

6 METODOLOGÍA

Para lograr los objetivos planteados, se diseñó una metodología en 3 etapas:

1. Trabajo de campo
2. Trabajo de laboratorio
3. Modelación geoquímica

6.1 Trabajo de campo

Se realizaron tres campañas de muestreo a la zona de estudio, la primera el 24 de junio de 2015, la segunda el 20 de mayo de 2016, y la tercera el 02 de septiembre de 2016.

En la zona de estudio se reconocieron 4 jales denominados como Jales 1 a 4, del más antiguo al más reciente (y del más cercano al más lejano, respecto a la planta de beneficio) ubicados sobre las márgenes del río Xichú (figura 4).

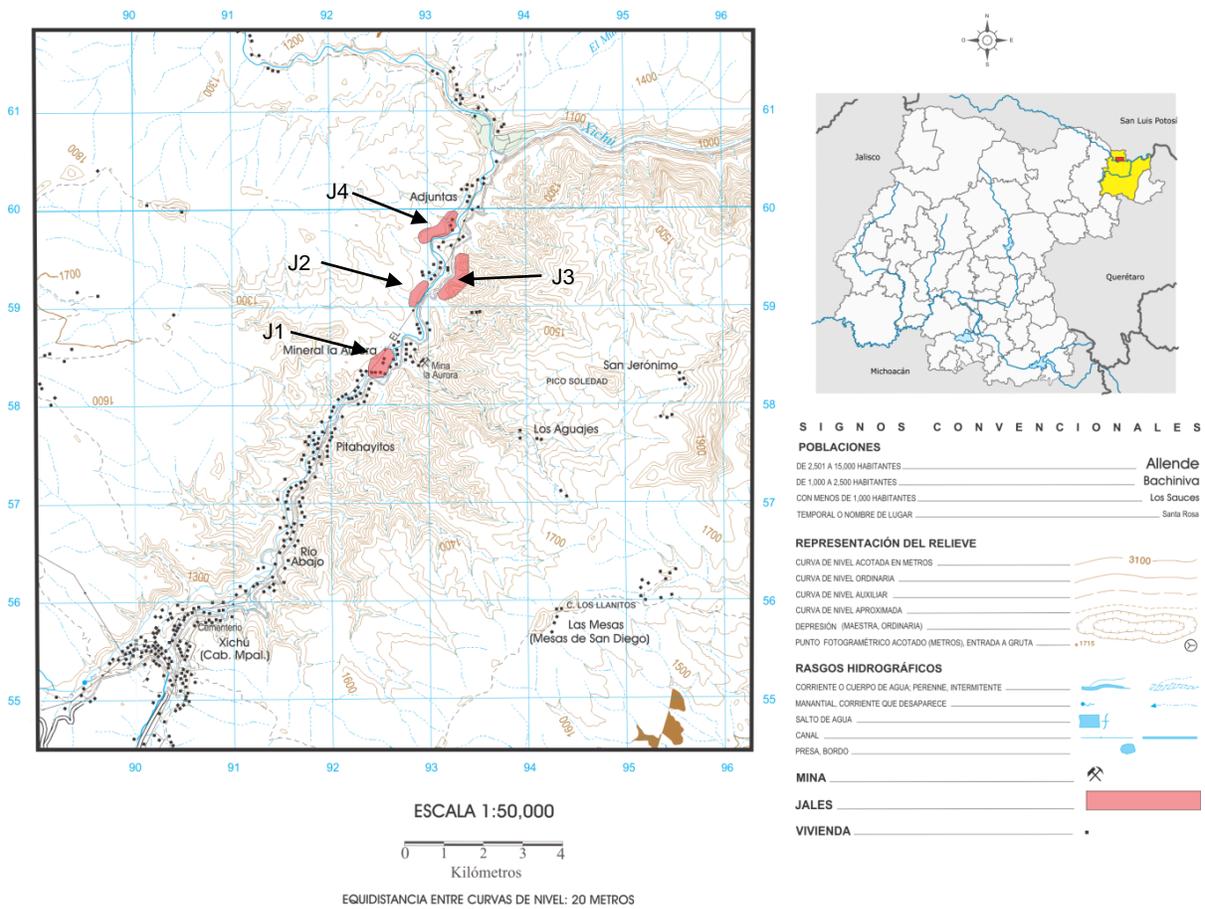


Figura 4. Ubicación de los jales de la mina La Aurora, Xichú, Guanajuato

A partir del reconocimiento del área, se decidió trabajar sobre la pila de jales 4, efectuando un muestreo (estratificado: se toman porciones en zonas definidas de forma aleatoria) en cada capa que se reconoció. Se tomaron 2 muestras por cada capa (fueron 10 capas: 1-7, y 8A, 8V y 8R) obteniendo un total 20 muestras iniciales, que posteriormente se mezclaron homogéneamente (las dos muestras de cada capa correspondiente) generando un solo perfil de 10 muestras para trabajar (figura 5).

El jal está constituido por intercalación de horizontes con colores grisáceos (como la muestra 7), ocre (por ejemplo las muestras 3 y 8A), y rojizos (capa cementada color rojo-marrón, muestra 8R).

Las muestras se dejaron secar a temperatura ambiente durante 3 días, se disgregaron y se volvieron a secar en un horno a una temperatura no mayor a 40 °C, para retirar cualquier exceso de humedad.

De cada muestra, una parte se trituró y tamizó (malla 200, 0.074 mm) para los análisis químicos y mineralógicos posteriores pertinentes, y la otra se disgregó un poco más para ser usada en los experimentos por lotes (batch) y de lixiviación en columna.

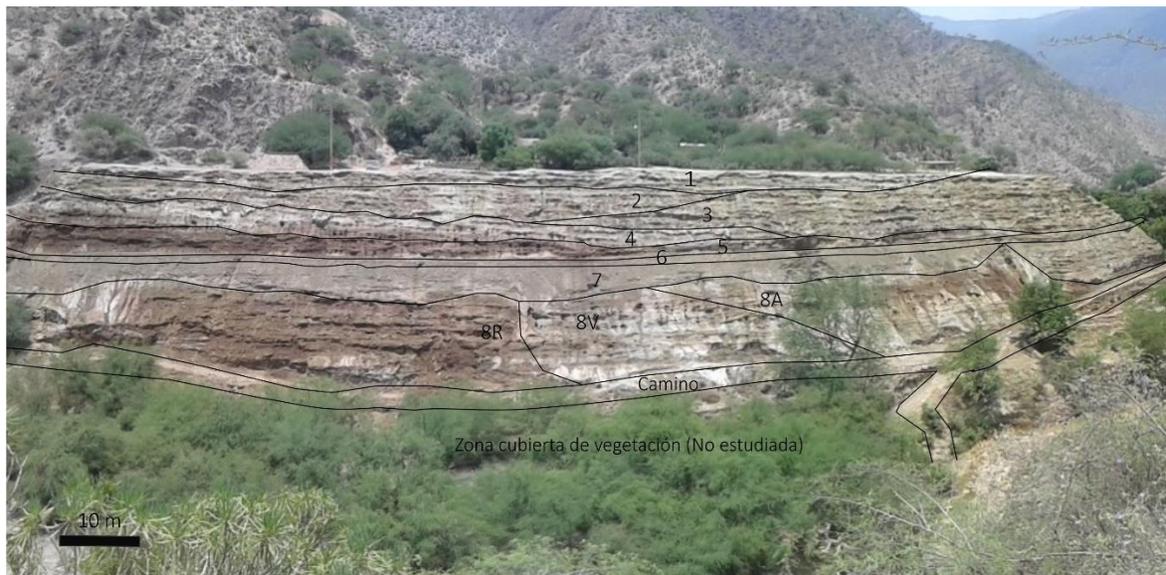


Figura 5. Vista panorámica de la pila de jales 4 dividida en capas observadas en campo

Se recolectaron también 3 muestras de agua del canal de aguas que atraviesa la parte media de la pila de jales y 2 muestras de agua del río Xichú; además de 3 muestras de sedimentos del fondo del río, 4 muestras de sedimentos del fondo del canal de aguas y de 2 sales eflorescentes, uno con una coloración amarilla que se encontraba a la margen de una canal de aguas de mitad del

perfil, y el segundo de coloración blanca que cubría gran parte de la superficie del jal como un glaseado (esto algunos días después del comienzo de la temporada de lluvias) (figuras 6 a y b).

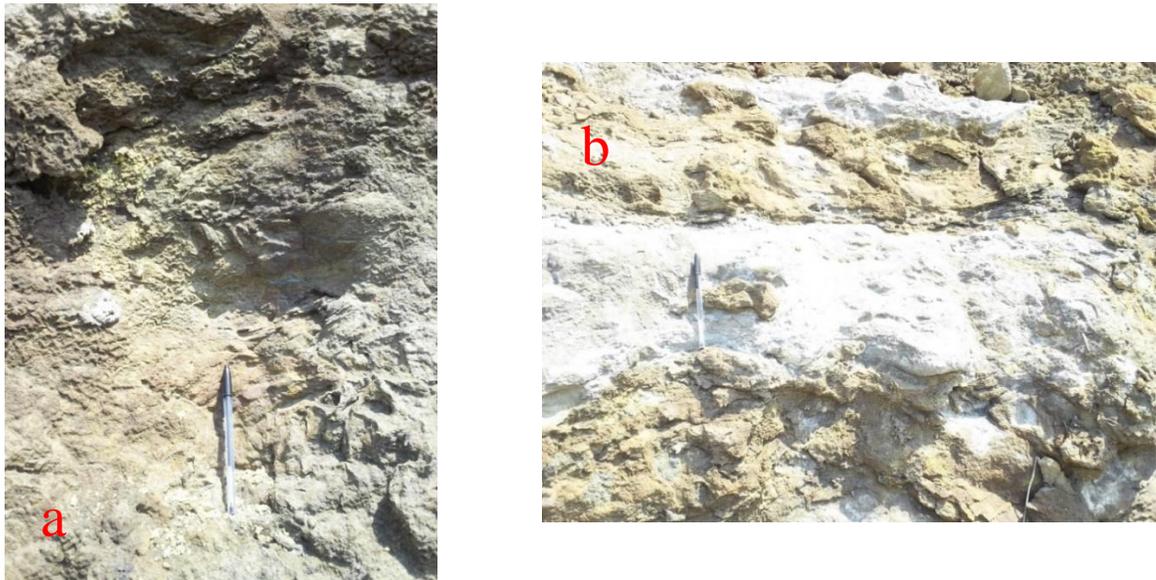


Figura 6. Precipitados amarillo (a) y blanco (b) sobre perfil de la pila de jales 4.

El total de las muestras trabajadas se referencia en la figura 7 a continuación, y las coordenadas se presentan en la tabla 1.

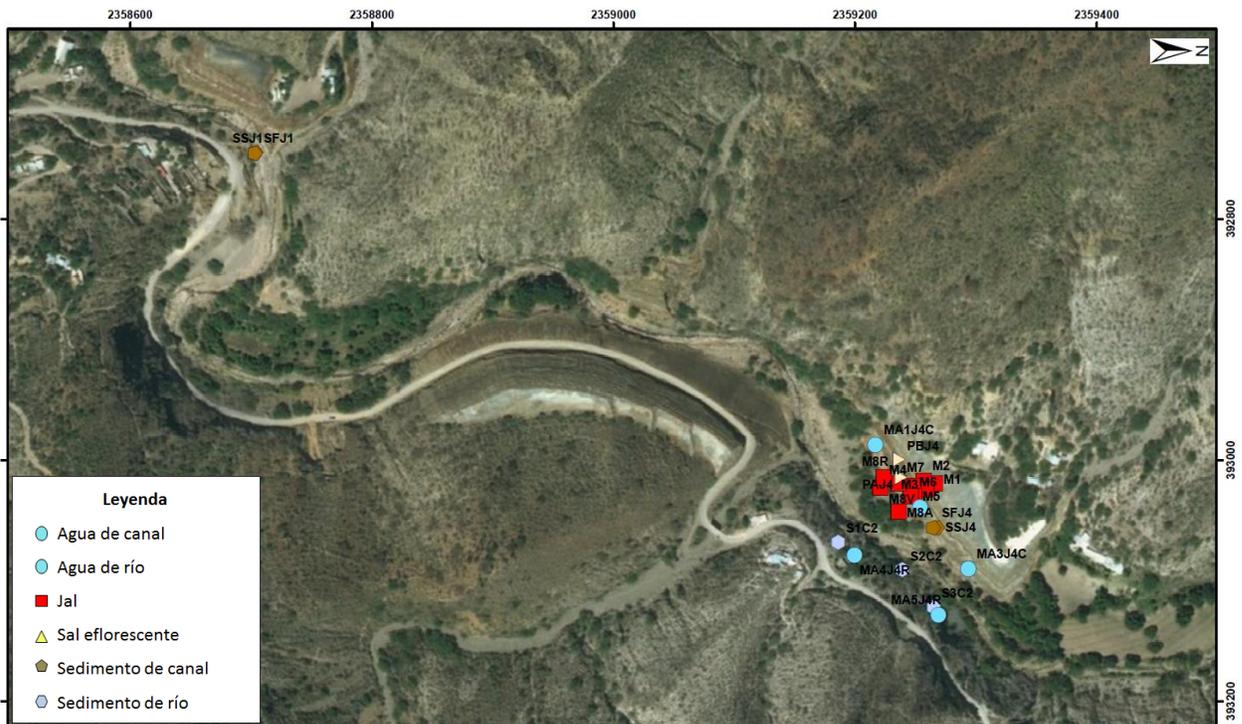


Figura 7. Total de muestras georreferenciadas

Tabla 1. Coordenadas del total de muestras trabajadas

No.	Tipo	Muestra	X	Y
1	Jal	M1	393019	2359266
2	Jal	M2	393017	2359257
3	Jal	M3	393024	2359259
4	Jal	M4	393021	2359248
5	Jal	M5	393030	2359249
6	Jal	M6	393030	2359246
7	Jal	M7	393019	2359236
8	Jal	M8A	393043	2359236
9	Jal	M8V	393023	2359221
10	Jal	M8R	393014	2359224
11	Sedimento río	S1C2	393068	2359186
12	Sedimento río	S2C2	393091	2359239
13	Sedimento río	S3C2	393122	2359265
14	Sedimento canal	SSJ1	392745	2358704
15	Sedimento canal	SFJ1	392746	2358704
16	Sedimento canal	SSJ4	393056	2359268
17	Sedimento canal	SFJ4	393056	2359265
18	Sal eflorescente	PAJ4	393014	2359238
19	Sal eflorescente	PBJ4	393000	2359236
20	Agua canal	MA1J4C	392987	2359217
21	Agua canal	MA2J4C	393039	2359254
22	Agua canal	MA3J4C	393090	2359294
23	Agua Rio	MA4J4R	393079	2359200
24	Agua Rio	MA5J4R	393128	2359269

6.2 Trabajo de laboratorio

6.2.1 Caracterización química de jales

Se realizó a las muestras una digestión asistida por microondas, siguiendo el método 4H1a del Laboratorio de Geoquímica Ambiental de la UNAM (variación del método 3051A de la Environmental Protection Agency, EPA). Para ello se depositaron en vasos de digestión Xpress en microondas 0.250 g de cada muestra a los cuales se añadió HNO_3 (69.3%) y HCl (37%) en una relación HNO_3/HCl 3:1. La reacción se llevó a cabo por 8:30 minutos con una rampa de

temperatura de 175 °C, que se mantuvo constante por 4:30 minutos. Finalmente, los productos de digestión se filtraron usando papel filtro marca Whatman No. 42, y se aforaron por peso a 50 mL con agua desionizada.

Los productos de digestión se analizaron por duplicado mediante Espectroscopia de Emisión Óptica con Plasma Acoplado Inductivo (ICP-OES) para determinar la concentración de metales y metaloides en las muestras. Se usó un equipo Thermo Scientific ICAD 6000 Series con plasma de Argón, del Laboratorio de Geoquímica Ambiental de la UNAM.

6.2.2 Caracterización mineralógica de jales

Para la mineralogía se realizaron análisis a las muestras tamizadas (malla 200) sin tratamiento previo por Difracción de Rayos X (DRX) para determinar sus fases cristalinas, y Microscopía Electrónica de Barrido, SEM, para establecer su composición mayoritaria. Se usaron respectivamente, un Equipo de DRX MiniFlex marca Rigaku radiación $K\alpha$ Cu (utilizando los parámetros de la tabla 2) y un Microscopio Marca HITACHI TM 1000 Tablet Microscope con detector de EDS, ambos del Laboratorio de Fluidos Corticales de la UNAM.

Tabla 2. Parámetros de uso del difractómetro de rayos X

Tiempo total de análisis (por 6 muestras)	4 horas
Rango de escaneo (ángulo de barrido)	$2\theta = 5- 80^\circ$
Velocidad de barrido	0.02° a 2° por minuto
Voltaje (kV)	30
Corriente (mA)	15

6.2.3 Caracterización de aguas y sedimentos

6.2.3.1 Análisis de metales y metaloides por ICP-OES

Se realizó una caracterización a muestras de agua y sedimentos por ICP-OES. Para lo cual las muestras de agua fueron previamente acidificadas con HNO_3 y filtradas con papel filtro Whatman No. 42. Por su parte para las muestras de sedimentos como tratamiento precedente al

análisis, se molieron en mortero de ágata, se tamizaron a malla No. 200, y posteriormente se digirieron con el mismo método que las muestras de jales (4H1a del Laboratorio de Geoquímica Ambiental de la UNAM), usando igual material de referencia.

6.2.3.2 Determinación de materia orgánica en sedimentos

El análisis de carbono orgánico se realizó mediante el método AS07 de Walkley y Black, que indica la NOM-021-SEMARNAT-2000. En un Erlenmeyer de 250 mL, se pesaron aproximadamente 0.2500 g de sedimento, previamente tamizado a malla 60 (0.25 mm de diámetro). A continuación se añadieron 5 mL de solución de $K_2Cr_2O_7$ 1 N y 10 mL de H_2SO_4 concentrado, se mezcló durante un minuto y se dejó en reposo durante treinta minutos. Seguido, se agregaron 100 mL de agua destilada y 5 mL de ácido fosfórico. Finalmente se añadieron 10 gotas de solución indicadora de bariosulfonato de difenilamina y se tituló con solución de $FeSO_4$ hasta el viraje de color de azul a un verde. Simultáneamente se realizó el mismo procedimiento descrito a un blanco con el fin de calcular la normalidad del sulfato ferroso empleado en la titulación.

Se calculó el contenido de carbono orgánico y materia orgánica de la siguiente manera:

$$\text{Carbono orgánico (\%)} = \frac{(B - M) \times N \times 0.003 \times 1.3 \times 100}{Pm}$$

$$\text{Materia orgánica (\%)} = \% \text{ carbono orgánico} \times 1.724$$

Dónde:

B = Volumen de solución ferrosa consumidos en el blanco (mL)

M = Volumen de solución ferrosa consumidos en la muestra (mL)

N = Normalidad de la solución ferrosa (1 mEq/mL)

0.003 = peso equivalente del carbón (g/mEq)

1.3 = Factor de la eficiencia en la reacción de oxidación del carbono orgánico

Pm = Peso de la muestra (g)

1.724 = factor de relación de contenido de carbono en la materia orgánica

6.2.4 Experimentos de lixiviación por lote (batch)

Los experimentos en batch se llevaron a cabo para cada una de las capas de la pila de jales 4 por duplicado, siguiendo una modificación de la NOM-141-SEMARNAT-2003 (Anexo 1) en botellas cerradas de polipropileno con capacidad de 250 mL.

Para el experimento se usó una relación de 20 mL de extractante (H_2O en equilibrio con CO_2) por gramo de muestra, que en este caso fue de 4.375 g de cada capa (M1- M8R) en 87.5 mL, como indica dicha norma.

La mezcla se agitó por 18 horas. Se realizaron mediciones de pH, conductividad eléctrica, potencial oxido-reducción (POR), dejándola reposar 30 minutos antes de analizar, además se analizaron metales y otros iones mediante ICP-OES en el laboratorio LANBAMA del Instituto Potosino de Investigación en Ciencia y Tecnología (IPICYT).

6.2.5 Experimentos de lixiviación en columnas

Para los ensayos de lixiviación se utilizaron 4 columnas de acrílico con dimensiones de 20 cm de longitud y 10 cm de diámetro. Las columnas se rellenaron siguiendo una reconstrucción del perfil de la pila de jales (figura 8), dividiéndolo por secciones (superior, superior- media, media-inferior, inferior).

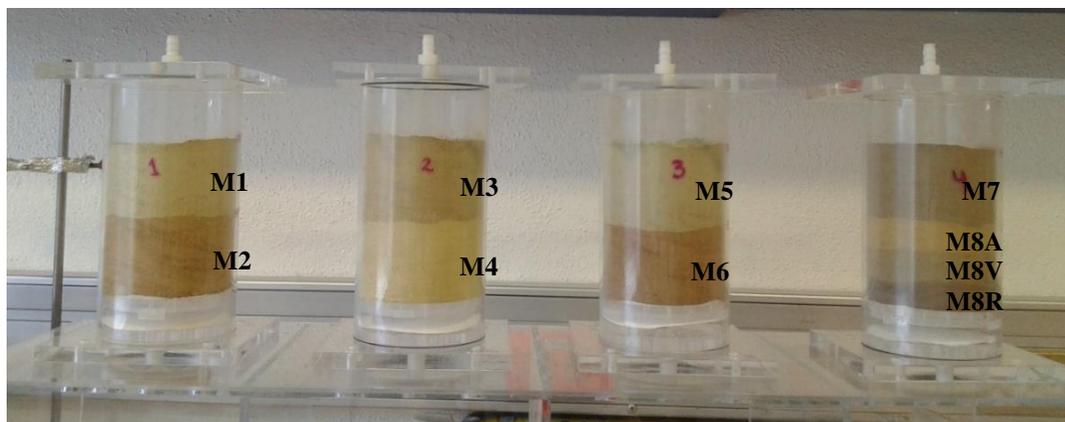


Figura 8. Montaje de columnas para experimentos de lixiviación

Se plantearon 2 ciclos experimentales de riego, con un periodo intermedio sin irrigación. El primer ciclo (figura 9), se llevó a cabo durante 5 semanas, variando el pH cada semana, para lo cual se utilizaron soluciones acuosas con pH ajustado (con HNO_3 y $NaOH$) cubriendo el rango

de pH 9 a pH 5, que se introdujeron a las columnas por riego superior (down flow) para saturarlas. Pasadas 24 horas de la saturación, las columnas se pusieron a lixiviar.

A los lixiviados recolectados se les midieron 3 parámetros importantes por los que se puede ver afectada la movilidad de metales y metaloides de los jales hacia suelo y fuentes hídricas: pH, conductividad y potencial redox, con electrodos marca Thermo Scientific de la línea Orion Versa Star, y posteriormente se analizó el contenido de metales por ICP-OES.

El periodo de sequía corresponde a un “periodo de estabilización” de los jales, como una simulación de una temporada sin lluvias.

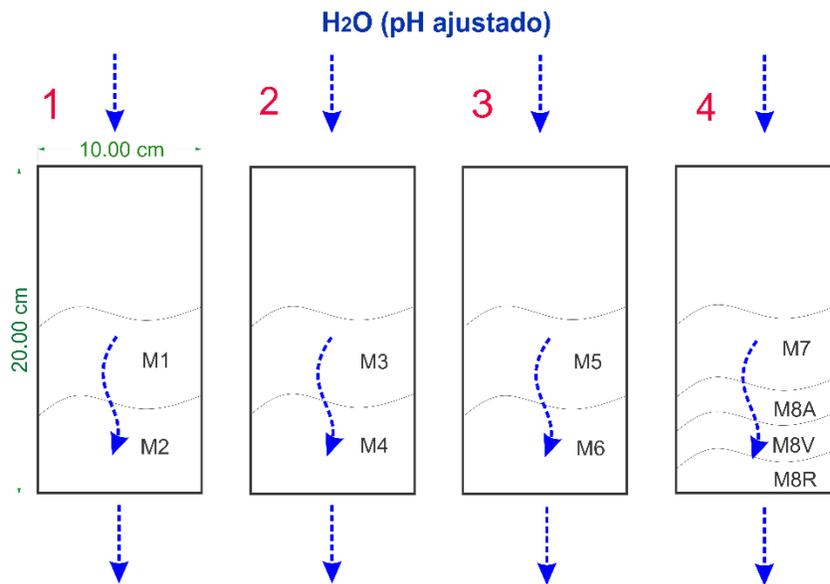


Figura 9. Esquema para ciclo de lixiviaciones 1

El segundo ciclo (figura 10), se llevó a cabo durante 8 semanas, en las que se introdujo una solución de lixiviación simulando agua de lluvia normal, usando la solución extractante sugerida por la NOM-141-SEMARNAT (agua desionizada burbujeada con CO₂ grado industrial marca INFRA) para ensayos estáticos de lixiviación, con pH por debajo de 5.5. La irrigación se realizó saturando la columna 1 (riego superior, igual que en el ciclo 1), pasadas 24 horas de la saturación, la columna se pone a lixiviar. El lixiviado se analizó y se introdujo en la columna 2 (igualmente por riego superior), y así sucesivamente siguiendo la secuencia de las columnas, hasta finalmente en la columna 4 recolectar un lixiviado que ha pasado por la totalidad del perfil del jal.

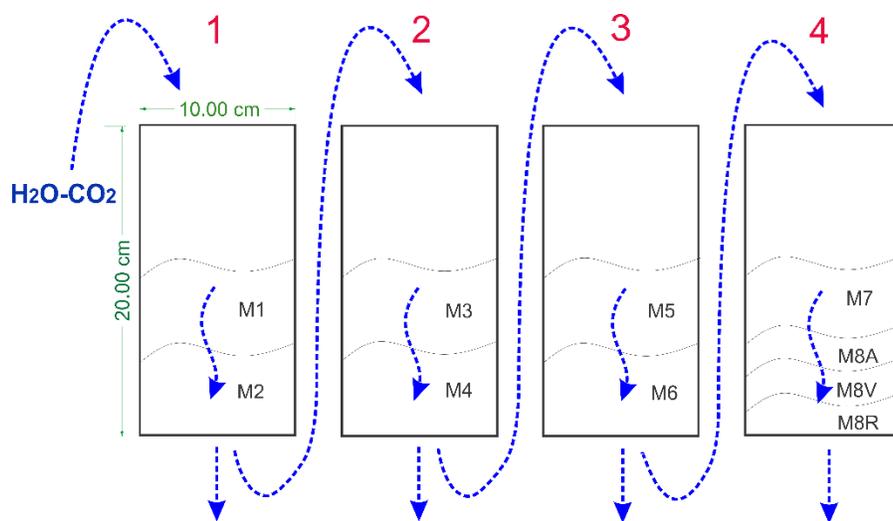


Figura 10. Esquema para el ciclo de lixiviaciones 2

A los lixiviados recolectados se les midió nuevamente pH, conductividad, POR, y posteriormente se analizó el contenido de metales por ICP-OES.

6.3 Modelación geoquímica

A partir de los resultados de la mineralogía y los datos recabados durante los experimentos de lixiviación de columnas, se utilizó el programa PHREEQC (USGS) para realizar una modelación del comportamiento de oxidación del hierro bajo condiciones de los jales de Xichú en un sistema simple, basándonos en el ejemplo 9: Oxidación cinética de hierro ferroso disuelto con oxígeno. Se empleó también el programa Geochemist's Workbench (GWB) para integrar los parámetros de pH (actividad del ion H⁺) y potencial oxido-reducción como Eh (actividad de e⁻), mediante diagramas de Pourbaix, con los cuales es posible dilucidar la estabilidad de minerales primarios y secundarios, y el predominio de algunas especies acuosas, de acuerdo a las condiciones que se presentan en los jales de Xichú, en sistemas simples que consideran solo algunos elementos.

7 RESULTADOS

7.1 Caracterización química

Se realizó una caracterización inicial para dilucidar la distribución de metales y metaloides (As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Se, V y Zn) a lo largo del perfil y que posteriormente pudiera ser comparada con las concentraciones de los lixiviados de los experimentos en columna. En las tablas 3 y 4 se presentan los resultados del análisis por ICP-OES del producto de digestión total de cada una de las muestras correspondientes a las capas del perfil del jal 4. Además se presenta dos gráficas (gráfica 1 y 2) en escala logarítmica de estos datos para una mejor visualización de la distribución de las concentraciones y tendencias de acumulación de algunos metales y metaloides determinados a lo largo del perfil.

Cabe aclarar que las concentraciones de Fe y Zn reportadas son un dato informativo, que se usó para efectos de comparación puesto que los resultados de estos dos elementos están fuera del rango de $100 \pm 25\%$ de confianza para la recuperación. Se diferencian 10 capas en el perfil del jal (M1-M8R).

Tabla 3. Concentración total de elementos traza de cada una de las capas del perfil del jal 4.

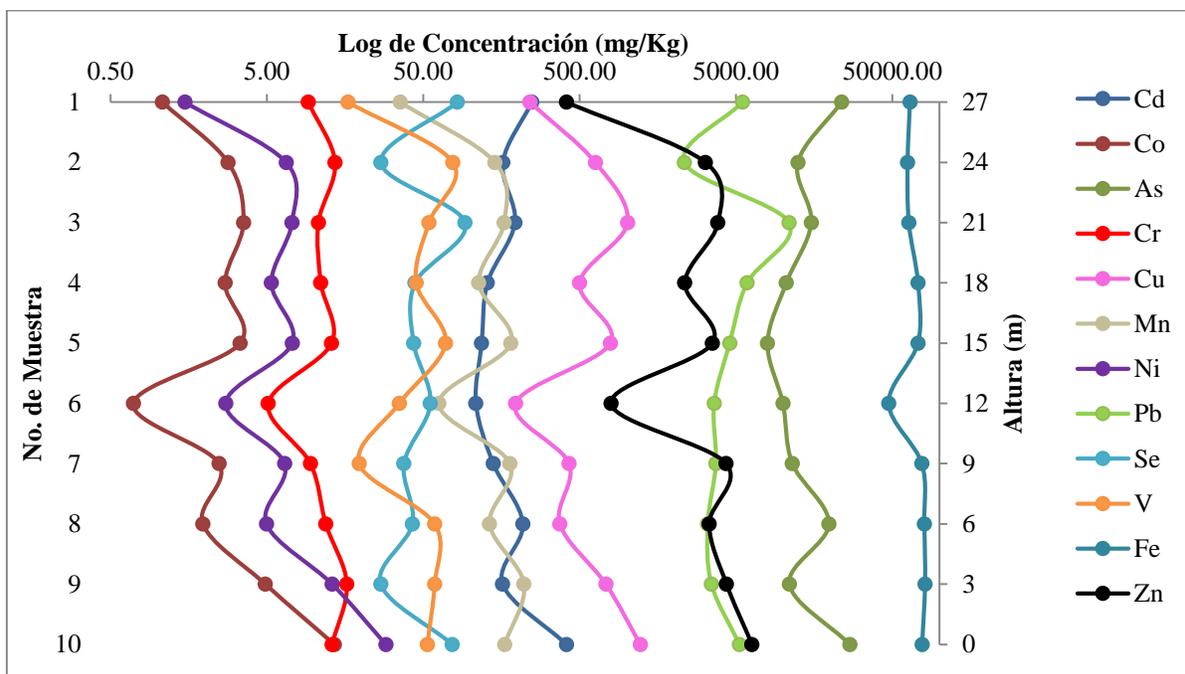
Muestra	Concentración (mg/Kg)											
	As	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Se	V	Zn
1 (M1)	23668.01	247.67	1.07	9.19	240.21	64754.30	35.60	1.50	5506.13	82.65	16.53	411.89
2 (M2)	12433.03	161.27	2.82	13.64	631.40	62622.59	143.80	6.65	2333.58	26.79	77.34	3182.62
3 (M3)	15136.51	192.58	3.55	10.66	1012.69	63713.49	164.09	7.24	10928.22	92.43	54.35	3831.12
4 (M4)	10489.15	128.48	2.70	11.05	499.88	72952.20	113.20	5.35	5889.15	44.30	45.00	2352.70
5 (M5)	7959.15	118.03	3.38	12.95	786.70	72827.20	181.45	7.28	4557.15	43.35	69.40	3527.45
6 (M6)	9974.15	108.50	0.70	5.10	194.85	47417.20	62.85	2.73	3623.15	55.53	35.10	793.20
7 (M7)	11465.34	140.03	2.47	9.50	428.16	77220.10	179.09	6.50	3715.49	37.63	19.48	4317.49
8 (M8A)	19636.22	216.57	1.95	11.89	373.87	79968.05	132.70	4.97	3297.39	42.60	59.12	3363.20
9 (M8V)	10979.92	160.81	4.90	16.23	736.76	80917.10	220.23	13.09	3482.42	26.75	59.19	4339.47
10 (M8R)	26716.29	412.05	13.51	13.06	1222.56	77504.05	165.63	28.84	5255.46	76.59	53.08	6314.47
LD	0.0128	0.0003	0.0010	0.0069	0.0031	0.0280	0.0144	0.0015	0.0110	0.0161	0.0869	0.0002
LC	0.0427	0.0010	0.0033	0.0230	0.0103	0.0933	0.0480	0.0050	0.0367	0.0537	0.2897	0.0007

Tabla 4. Concentración total de elementos mayores de cada una de las capas del perfil del jal 4.

Muestra	Concentración (mg/Kg)			
	Ca	K	Mg	Na
1 (M1)	39931.62	12703.15	32.03	85.28
2 (M2)	32400.43	8251.54	341.59	2008.14
3 (M3)	46479.92	9190.81	348.55	98.68
4 (M4)	31958.90	14462.50	187.90	121.28
5 (M5)	38021.40	15687.50	360.83	128.50
6 (M6)	44213.90	4688.25	220.88	-16.35
7 (M7)	36388.06	12241.16	538.85	471.53
8 (M8A)	27621.72	13977.10	545.48	440.27
9 (M8V)	24868.63	10441.36	673.53	191.38
10 (M8R)	31663.78	2618.02	708.27	106.87
LD	0.0375	0.0031	0.0355	0.0412
LC	0.1250	0.0103	0.1183	0.1373

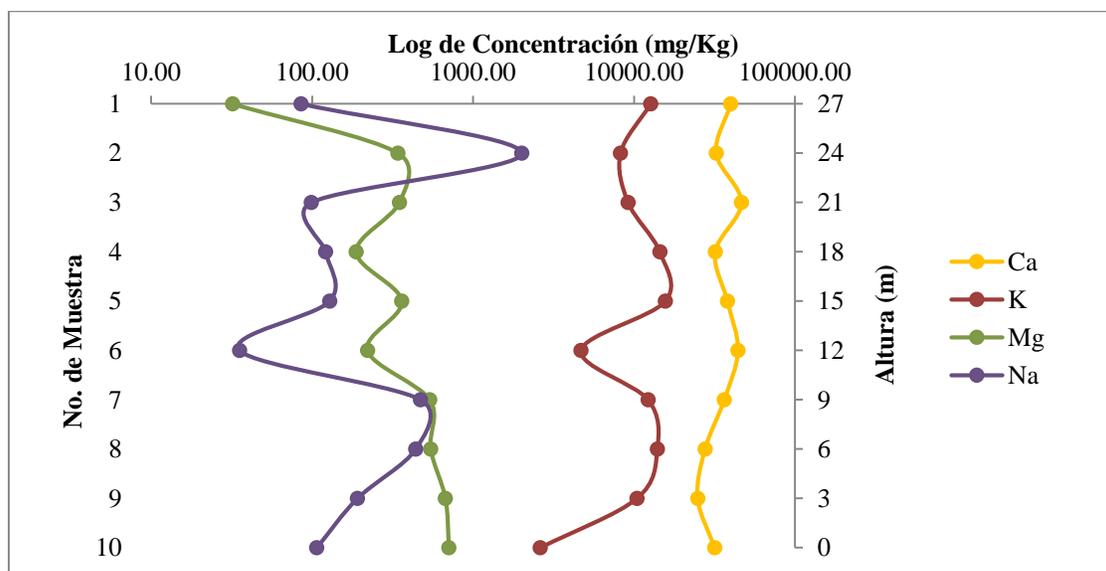
Las proporciones de elementos totales en el perfil completo estarían dadas por una relación:

$$\text{Fe} > \text{As} > \text{Pb} > \text{Zn} > \text{Cu} > \text{Mn} > \text{Se} > \text{V} > \text{Cr} > \text{Ni} > \text{Co}.$$



Gráfica 1. Concentración total promedio de elementos traza en perfil de Jales 4 mediante ICP-OES.

Las proporciones totales de elementos mayores en el perfil completo estarían dadas por una relación: $\text{Ca} > \text{K} > \text{Mg} > \text{Na}$



Gráfica 2. Concentración total promedio de elementos mayores en perfil de Jales 4 mediante ICP-OES.

7.2 Caracterización mineralógica

El perfil del jal 4, en el análisis por secciones, tiene una mineralogía caracterizada por la presencia de minerales primarios como sulfuros (pirita, esfalerita y arsenopirita), óxidos (cuarzo y magnetita) y carbonatos (calcita); y minerales secundarios como jarosita, yeso, beudantita, brushita y sofitita.

Los difractogramas y espectros e imágenes determinadas por microscopía electrónica de barrido (SEM) para cada una de las capas del perfil del jal 4 contienen una mezcla de minerales tanto primarios como secundarios.

Se presentan los resultados de las capas M5, M6, M8V Y M8R (para los resultados de las muestras restantes referirse al Anexo 2).

Como ejemplos, la capa con la muestra M5 tiene brushita, jarosita, carbonatos hidratados de Fe, beudantita, y yeso como minerales secundarios; y minerales primarios como calcita (también puede considerarse como mineral secundario por su fácil disolución y precipitación), cuarzo, y esfalerita.

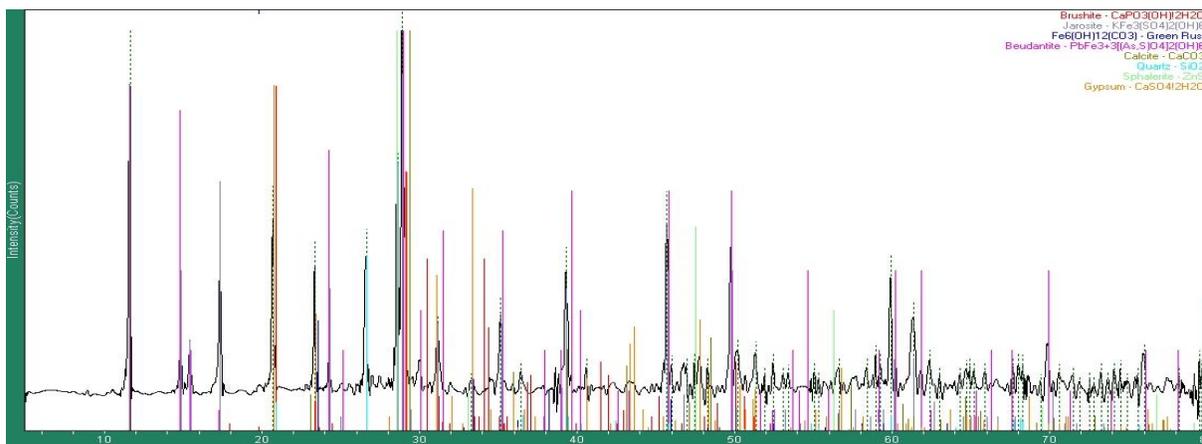


Figura 11. Difractograma de la muestra M5 del perfil del jal 4 de Xichú

La composición de elementos mayoritarios es de: K, Ca, Al, Si, Fe y S, como se observa en los espectros SEM.

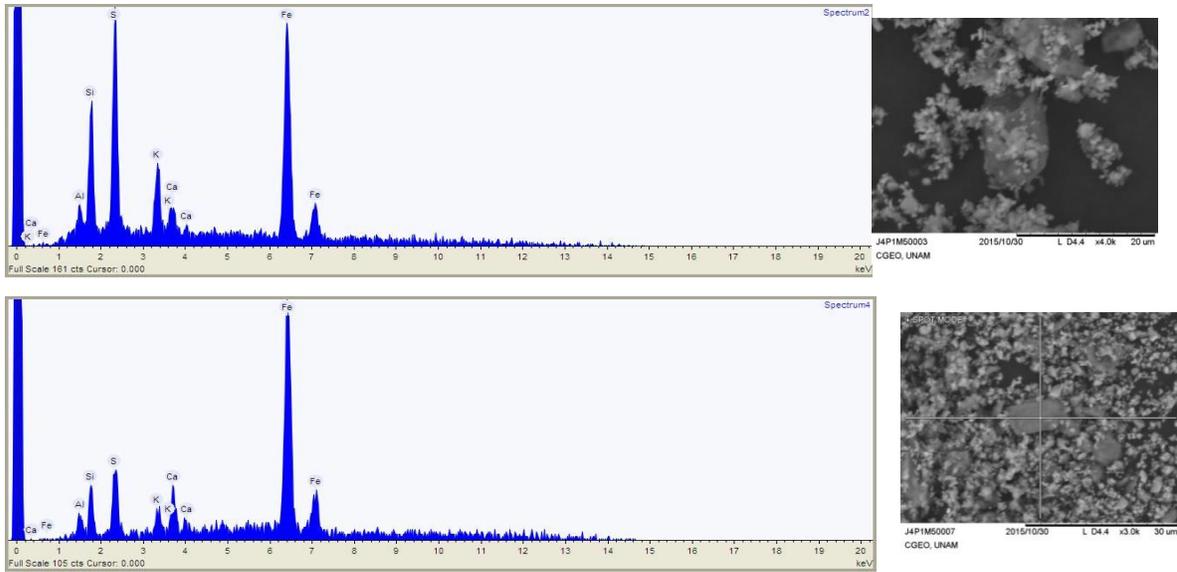


Figura 12. Imágenes y espectros de SEM de la muestra M5 del perfil del jal 4 de Xichú

La capa con la muestra M6 tiene cuarzo y arsenopirita (está es la única capa que mostró evidencia de este mineral) como minerales primarios; y jarosita, brushita, yeso, sofita como minerales secundarios.

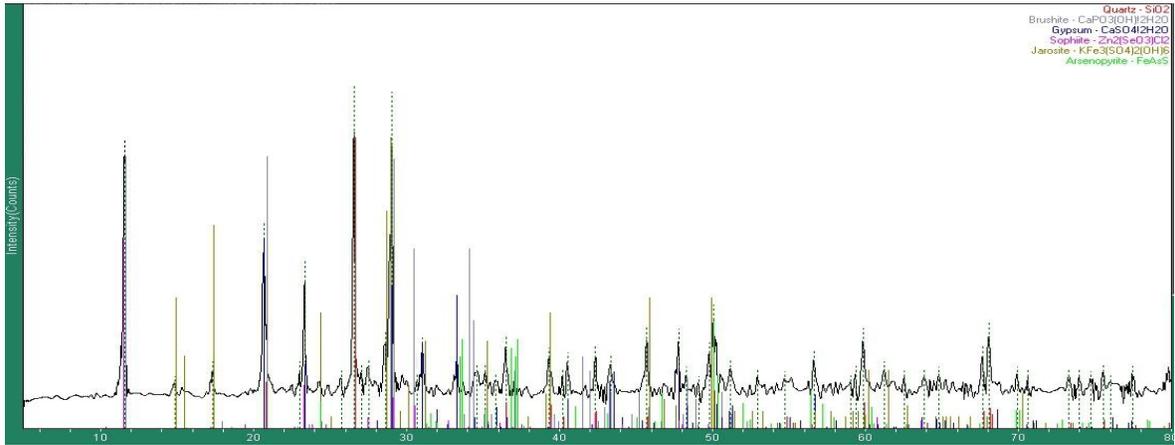
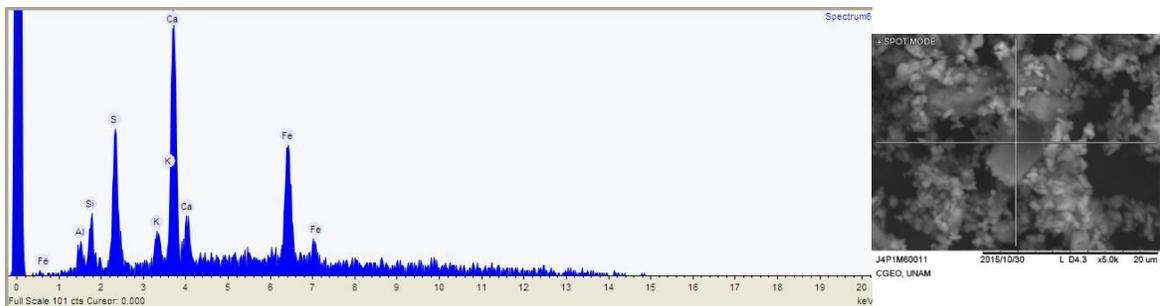


Figura 13. Difractograma de la muestra M6 del perfil del jal 4 de Xichú

Por su parte los EDS-SEM indican presencia de K, Ca, Fe, Si, S y As.



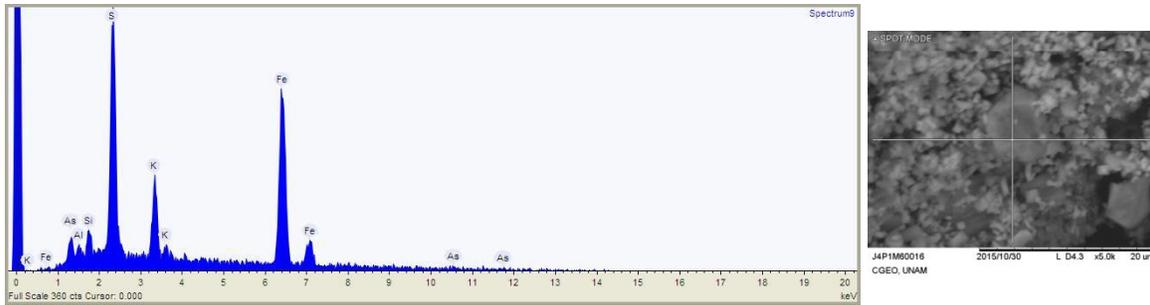


Figura 14. Imágenes y espectros de SEM de la muestra M6 del perfil del jal 4 de Xichú

La capa con la muestra M8V tiene jarosita, brushita, calcita, esfalerita, pirita, beudantita y yeso. Es apenas en esta capa del perfil que hay presencia de pirita en el jal.

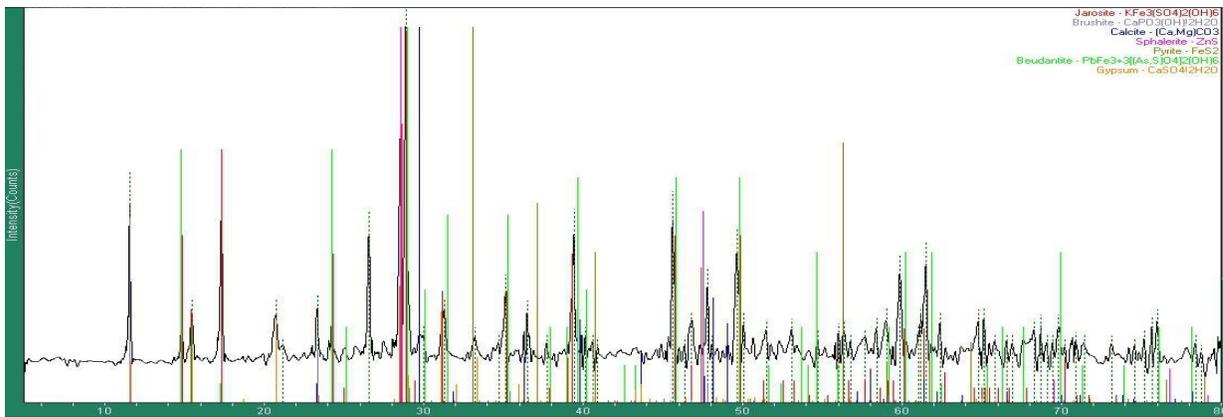
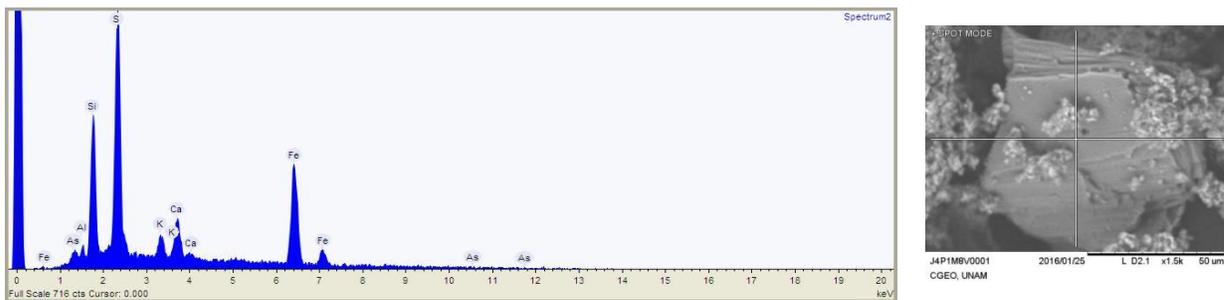


Figura 15. Difractograma de la muestra M8V del perfil del jal 4 de Xichú

Los EDS-SEM indican composición de K, Ca, Al, Si, Fe, S, As y Zn. Nótese que a pesar de que la esfalerita se evidenciaba por el análisis de DRX desde la mitad del perfil aproximadamente, es solo en las capas inferiores donde hay presencia de Zn como elemento mayoritario.



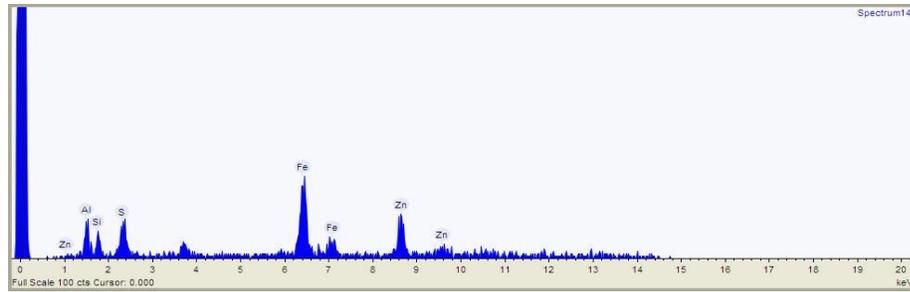


Figura 16. Imágenes y espectros de SEM de la muestra M8V del perfil del jal 4 de Xichú

La capa con la muestra M8R tiene minerales como yeso, brushita, rozenita, cuarzo, starkeyita, enargita y esfalerita.

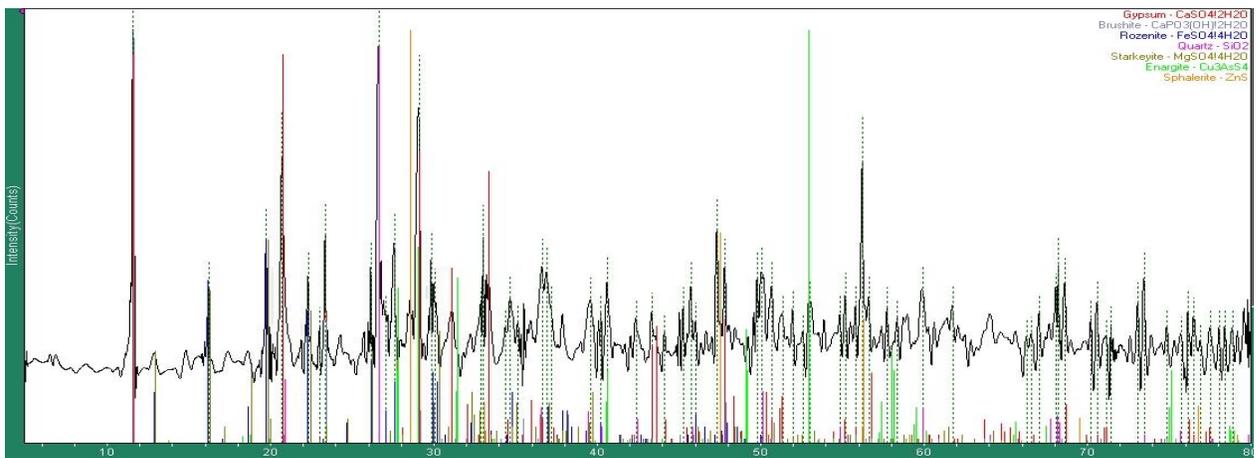
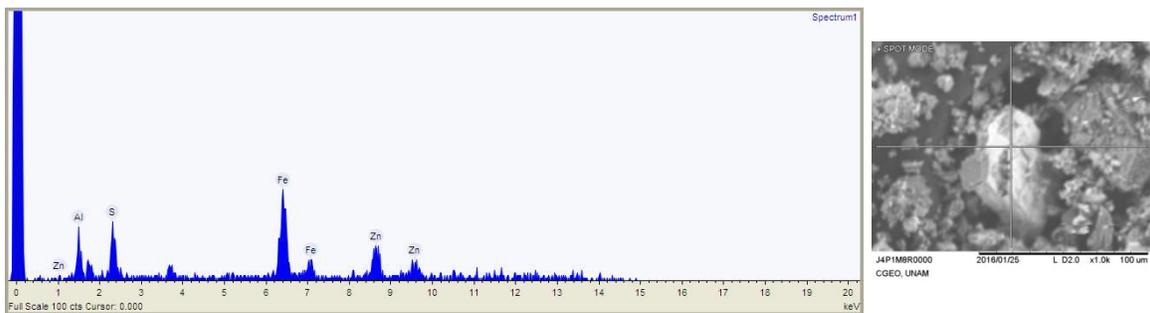


Figura 17. Difractograma de la muestra M8R del perfil del jal 4 de Xichú

Los EDS-SEM muestran una composición elemental de Al, Zn, Fe, S, K, Ca y As, cuyas proporciones indican la presencia de esfalerita, confirmando el análisis de DRX.



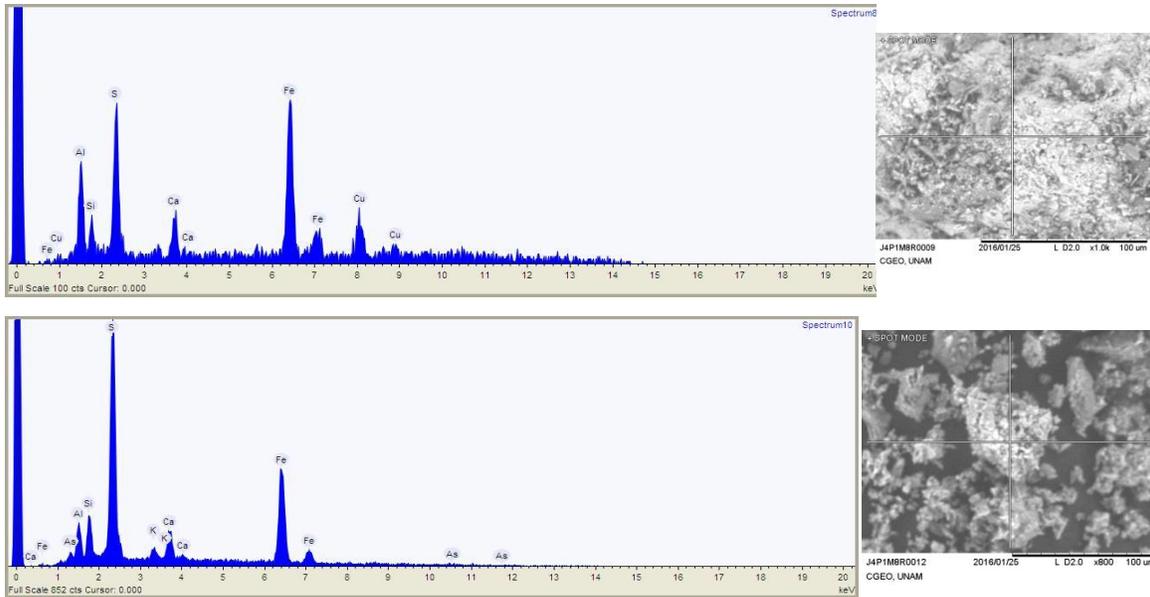


Figura 18. Imágenes y espectros de SEM de la muestra M8R del perfil del jal 4 de Xichú

Luego, los minerales de sulfuro encontrados en la caracterización (pirita y esfalerita, principalmente), son entonces quienes sufren procesos de oxidación con probable generación de ácido, que se ve evidenciado en Xichú por superficies de rocas oxidadas con tonos amarillos-rojizos resultado de varios procesos como: la disolución de los minerales de sulfuro presentes, la precipitación de minerales secundarios y la lixiviación periódica proveniente del material de residuo (figura 19).



Figura 19. Manifestación de procesos redox sobre superficies de rocas en jales de Xichú, Guanajuato.

El tipo de lixiviaciones normalmente se asocian a altas concentraciones de sulfatos y elementos potencialmente tóxicos (EPT) que se liberan en fase acuosa. En Xichú se evidencia precipitación de algunas eflorescencias (minerales secundarios de tipo sulfatos, comúnmente denominados Minerales Generadores de Acidez, MGA, (Aduvire, 2006) sobre la superficie de los jales. Estos precipitados en la superficie del jal, se forman durante periodos secos como productos característicos derivados de procesos de oxidación de los sulfuros contenidos en el material. La mineralogía (determinada por DRX y EDS-SEM) de estas sales eflorescentes, sugiere que son sulfatos muy solubles; el precipitado blanco (PBJ4) corresponde a una mezcla de sulfatos monoclinicos del grupo de la melanterita, con fórmula general $M^{2+}SO_4 \cdot 7H_2O$, donde $M = Co, Cu, Fe, Mn$ y Zn ; y sulfatos monoclinicos del grupo de la rozenita con fórmula general $M^{2+}SO_4 \cdot 4H_2O$, donde $M = Co, Cd, Fe, Mg, Mn, Ni$ y Zn (Hammarstrom et al., 2005) y algo de yeso; como se observa en las figuras 20 y 21.

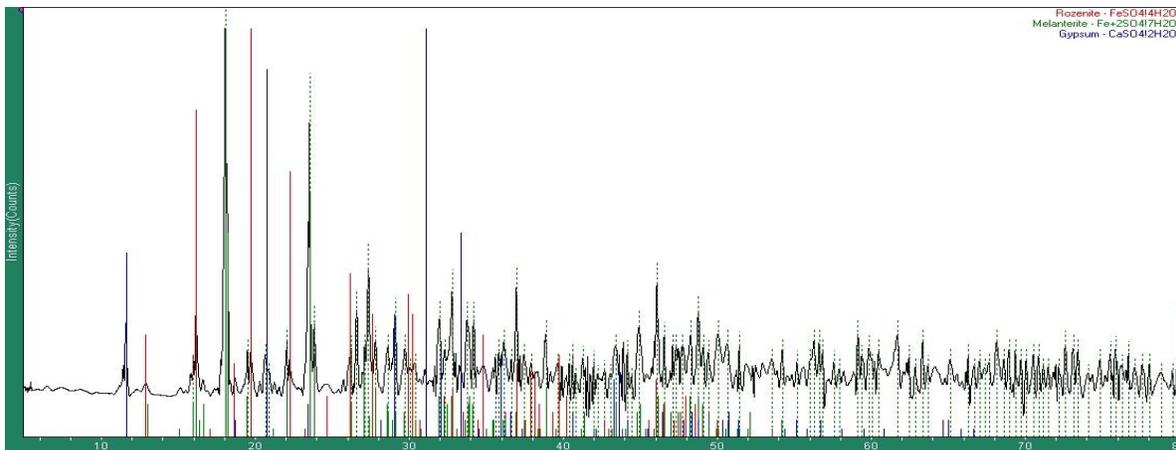
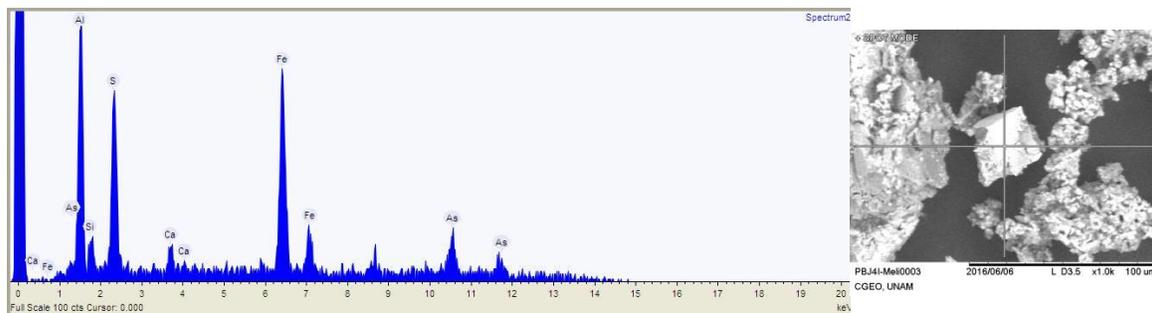


Figura 20. Difractograma de eflorescencia blanca correspondiente a mezcla de minerales del grupo de la melanterita y rozenita.



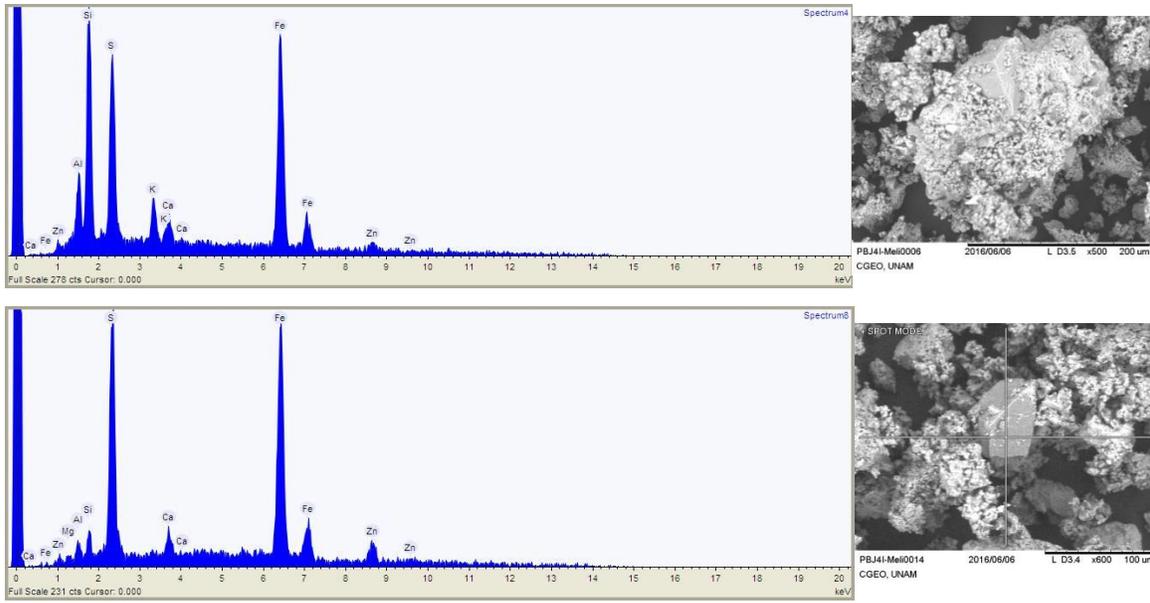


Figura 21. Imágenes y espectros de SEM de fluorescencia blanca, correspondiente a mezcla de minerales de los grupos de la melanterita y la rozenita.

Por su parte los análisis mineralógicos al precipitado amarillo (PAJ4) indican que corresponde a sulfatos triclinicos del grupo de la copiapita, con iones de valencia mixta de fórmula general $A^{2+}Fe^{3+}(SO_4)_6(OH)_2 \cdot 18-20H_2O$ donde $A = Ca, Cu, Fe, Mg, Zn$ (Hammarstrom et al., 2005) tal como indica el Difractograma de la figura 22 y los EDS de la figura 23 a continuación.

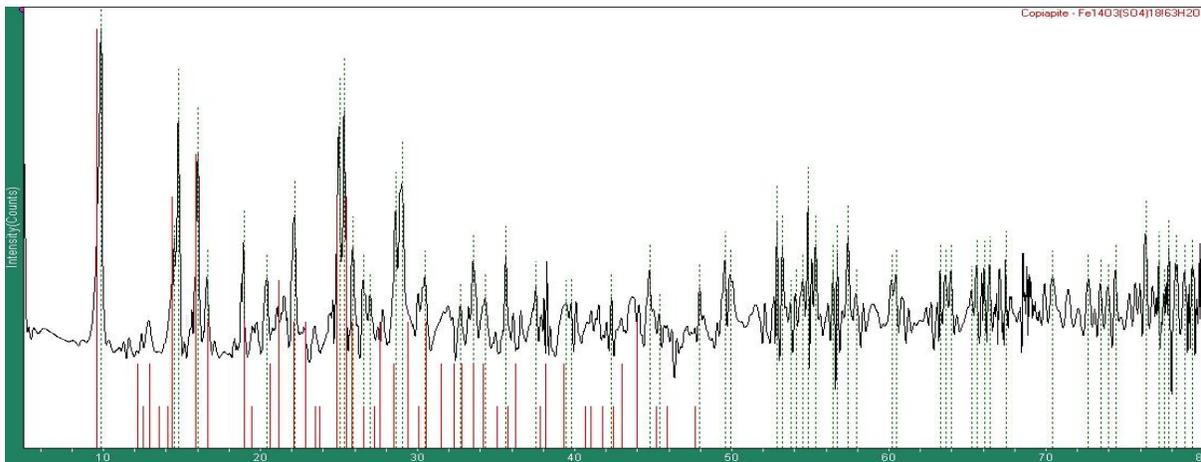


Figura 22. Difractograma de fluorescencia amarilla, correspondiente al grupo de la copiapita.

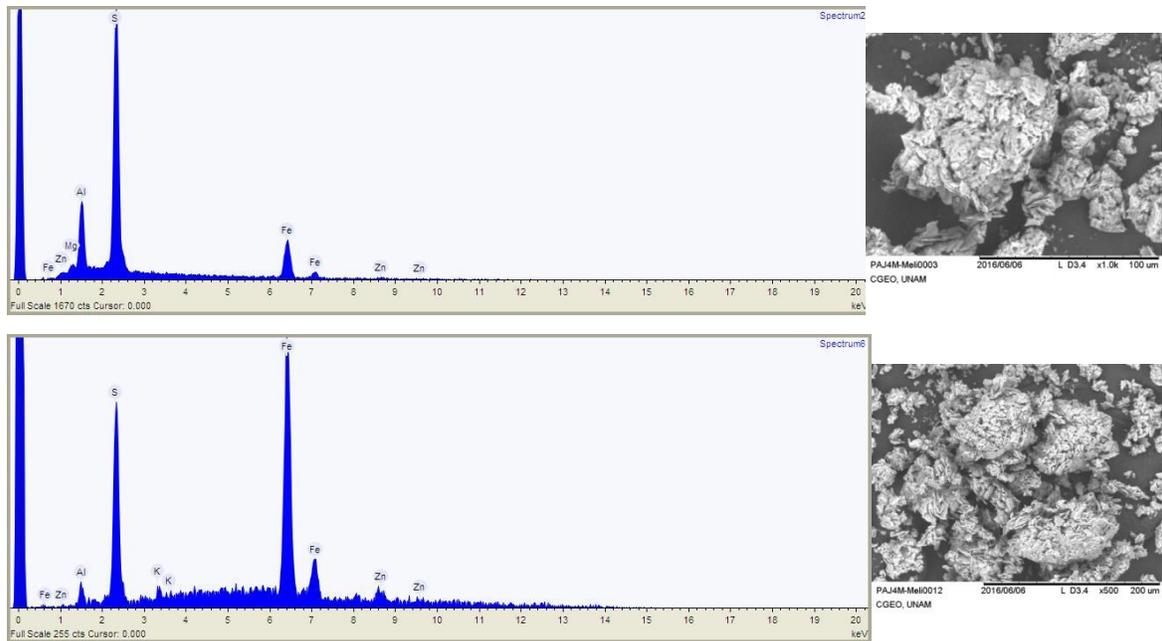


Figura 23. Imágenes y espectros de SEM para eflorescencia amarilla correspondiente a copiapita.

La melanterita, rozenita, y copiapita son probablemente las eflorescencias más abundantes asociadas con depósitos oxidados, como los desechos de minas de sulfuros, por lo que en Xichú son evidencia de procesos redox activos y periódicos a pesar de ser jales históricos.

Este tipo de sulfatos hidratados son bastante solubles y se forman después de la oxidación de sulfuros, como costras sólidas más comúnmente durante periodos secos como resultado de la evaporación del agua contenida en el residuo, que asciende hacia la superficie por acción capilar; cuando el agua alcanza la superficie progresivamente se concentra y finalmente precipitan diversas sales como eflorescencias.

Pero en este caso, estos procesos de oxidación ocurren cuando se tienen de forma dissociada el M^{2+} y el SO_4^{2-} dentro del residuo y las condiciones son lo suficientemente secas para que se alcance la primera saturación respecto a la melanterita, que bajo continua sequedad se deshidrata a rozenita. Si la rozenita se pone en contacto con agua del suelo o aire húmedo y temperaturas cálidas el Fe^{2+} en la rozenita se oxida a Fe^{3+} dando lugar a la copiapita, compuesto que además sirve de indicador de pH bajos y oxidación parcial (Nordstrom, 1982).

Las eflorescencias de los jales de Xichú presentan en su mineralogía compuestos con Fe, Zn, Mg y Ca como metales divalentes (y trivalentes en el caso del Fe y el As) dentro de la estructura de los sulfatos hidratados de los grupos de la melanterita, rozenita y copiapita.

7.3 Caracterización de aguas y sedimentos

7.3.1 Análisis de metales por ICP-OES

A pesar de que las concentraciones de elementos determinadas en la caracterización inicial son bastante elevadas, no significa que sean móviles en su totalidad. Por ello se analizaron muestras de agua tanto de la canal que atraviesa la mitad del perfil del jal 4 como del río Xichú para efectos de comparación entre ellas y respecto al jal.

Se evaluó la concentración de metales y metaloides a 3 muestras de agua de la canal (M1J4C, M2J4C y M3J4C), y a 2 muestras de agua del río Xichú (M1J4R y M2J4R). Los resultados se indican en las tablas 5 y 6 a continuación.

Tabla 5. Concentraciones de elementos traza en muestras de agua de canal y de río en la zona de Xichú.

<i>Muestra</i>	<i>Concentraciones (mg/L)</i>										
	As	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Se	V	Zn
<i>M1J4C</i>	0.16	N.D.	N.D.	0.03	0.43	0.03	N.D.	N.D.	0.15	0.01	N.D.
<i>M2J4C</i>	0.28	N.D.	N.D.	0.04	0.53	0.03	0.01	N.D.	N.D.	0.01	N.D.
<i>M3J4C</i>	0.26	N.D.	N.D.	0.03	0.74	0.02	0.01	N.D.	0.14	0.01	N.D.
<i>M1J4R</i>	0.47	N.D.	N.D.	0.03	0.73	0.69	0.02	N.D.	0.17	0.01	0.14
<i>M2J4R</i>	0.56	N.D.	N.D.	0.03	1.04	0.86	0.02	N.D.	0.16	0.01	0.08
LD	0.008	0.008	0.008	0.012	0.006	0.030	0.010	0.036	0.007	0.009	0.010
LC	0.026	0.026	0.024	0.038	0.020	0.095	0.031	0.114	0.023	0.091	0.033

Tabla 6. Concentraciones de elementos mayores en muestras de agua de canal y de río en la zona de Xichú.

<i>Muestra</i>	<i>Concentraciones (mg/L)</i>			
	Ca	Mg	Na	K
<i>M1J4C</i>	77.34	20.59	47.30	5.55
<i>M2J4C</i>	75.70	20.46	47.27	5.21
<i>M3J4C</i>	76.76	20.11	47.78	5.63
<i>M1J4R</i>	143.01	36.10	70.44	7.55
<i>M2J4R</i>	146.40	36.75	70.56	7.52
LD	0.040	0.028	0.027	0.123
LC	0.126	0.090	0.085	0.393

Además se les realizaron medidas de parámetros como pH, conductividad y potencial redox en campo (tabla 7).

Destacan los resultados de pH con tendencia alcalina (7.8 – 8.4) para todas las muestras, que tiene valores que consideran normales para agua de río (generalmente está entre 6.5 y 8.5, según el Cuyahoga River Water Quality Monitoring Program de Cleveland State University) no obstante los valores en el agua de la canal son más básicos que los del agua del río (teniendo en cuenta que el agua del canal es tomada del río), lo cual no corresponde con las concentraciones obtenidas para elementos mayores (Ca, Mg, Na y K), que pudieran estar interviniendo en reacciones de neutralización.

Tabla 7. Parámetros medidos para muestras de agua de canal y de río en la zona de la presa de jales de Xichú

<i>Muestra</i>	<i>pH</i>	<i>Temp. campo (°C)</i>	<i>Conductividad Eléctrica (μS/cm)</i>	<i>Potencial Oxido-Reducción (mV)</i>
<i>M1J4C</i>	8.19	34.2	857.3	477.4
<i>M2J4C</i>	8.18	33.7	858.3	483.1
<i>M3J4C</i>	8.40	33.7	882.2	465.6
<i>M1J4R</i>	7.84	34.0	1668	468.8
<i>M2J4R</i>	7.93	34.1	1685	471.3

7.3.2 Análisis de materia orgánica (MO) a sedimentos

Se realizó un análisis de materia orgánica con el fin de determinar la influencia de este parámetro en el pH medido en el agua la canal de mitad del perfil del jal 4 y el agua del río Xichú. Los resultados se presentan en la tabla 8 a continuación.

Tabla 8. Resultados de MO para sedimentos de canal de aguas de jal 1 y 4 (superficie y fondo) y ribera del río Xichú.

<i>Muestra</i>	<i>Peso (g)</i>	<i>Vol. De FeSO₄ (mL)</i>	<i>Carbono orgánico</i>	<i>Materia orgánica</i>	<i>Promedio MO</i>
<i>SSJ4</i>	0.2495	4.00	1.5631	2.6948	
<i>SSJ4-1</i>	0.2501	3.80	1.8713	3.2260	2.9598
<i>SSJ4-2</i>	0.2500	3.90	1.7160	2.9584	
<i>SFJ4</i>	0.2501	4.30	1.0916	1.8819	
<i>SFJ4-1</i>	0.2498	4.40	0.9367	1.6150	1.7472
<i>SFJ4-2</i>	0.2505	4.35	1.0120	1.7446	
<i>SSJ1</i>	0.2503	4.65	0.5453	0.9402	1.0748

<i>SSJ1-1</i>	0.2502	4.55	0.7014	1.2093	
<i>SSJ1-2</i>	0.2502	4.60	0.6235	1.0749	
<i>SFJ1</i>	0.2498	4.65	0.5464	0.9421	
<i>SFJ1-1</i>	0.2497	4.60	0.6247	1.0771	1.1213
<i>SFJ1-2</i>	0.2500	4.50	0.7800	1.3447	
<i>S1C2</i>	0.2500	4.50	0.7800	1.3447	
<i>S1C2-1</i>	0.2505	4.65	0.5449	0.9394	1.1201
<i>S1C2-2</i>	0.2499	4.60	0.6242	1.0762	
<i>S2C2</i>	0.2500	4.50	0.7800	1.3447	
<i>S2C2-1</i>	0.2503	4.80	0.3116	0.5372	0.8067
<i>S2C2-2</i>	0.2499	4.80	0.3121	0.5381	
<i>S3C2</i>	0.2498	4.65	0.5464	0.9421	
<i>S3C2-1</i>	0.2501	4.70	0.4678	0.8065	0.8517
<i>S3C2-2</i>	0.2501	4.70	0.4678	0.8065	

De acuerdo a los valores de referencia para clasificar la concentración de la materia orgánica en suelos (o sedimentos) de la NOM-021-SEMARNAT-2000 (tabla 9), los sedimentos del canal de aguas (superficie y fondo) y de la ribera del río Xichú, al ser de tipo no volcánico tienen un contenido de materia orgánica de bajo a medio, con valores que van de 0.8 a 3.0.

Tabla 9. Valores de referencia para clasificar la concentración de la materia orgánica en suelos (o sedimentos)

<i>Clase</i>	<i>Materia orgánica (%)</i>	
	Suelos volcánicos	Suelos no volcánicos
<i>Muy bajo</i>	<4.0	<0.5
<i>Bajo</i>	4.1 - 6.0	0.6 - 1.5
<i>Medio</i>	6.1 - 10.9	1.6 - 3.5
<i>Alto</i>	11.0 - 16.0	3.6 - 6.0
<i>Muy alto</i>	>16.1	>6.0

7.4 Experimentos por lotes (batch)

Se evaluó la potencial peligrosidad de los jales de Xichú por su toxicidad, determinando la fracción más soluble mediante extracción con agua en equilibrio con CO₂, realizando los experimentos batch indicados en la NOM-141-SEMARNAT-2003.

Seguido a esto se verificaron los valores realizando una comparación con la tabla de referencia de la NOM-052-SEMARNAT-1993 (tabla 10), que corresponde a los límites permisibles en cuanto a concentraciones en el extracto de varios elementos.

Tabla 10. Tabla con datos de concentraciones máximas permitidas para constituyentes inorgánicos (modificada de tabla 5. de NOM-052-SEMARNAT-1993)

<i>Elemento</i>	<i>Concentración máxima permitida (mg/L)</i>
<i>Arsénico (As)</i>	5.0
<i>Cadmio (Cd)</i>	1.0
<i>Cromo hexavalente (Cr⁶⁺)</i>	5.0
<i>Níquel (Ni)</i>	5.0
<i>Plomo (Pb)</i>	5.0
<i>Selenio (Se)</i>	1.0

Tabla 11. Concentraciones de elementos traza en muestras de experimentos batch (NOM 141-2004 SEMARNAT)

<i>Muestra</i>	<i>Concentraciones (mg/L)</i>										
	As	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Se	V	Zn
<i>M1</i>	N.D.	0.05	0.02	0.53	0.29	0.38	0.01	N.D.	N.D.	0.01	3.64
<i>M2</i>	1.06	1.60	0.12	14.08	44.20	6.32	0.25	N.D.	0.13	0.01	59.13
<i>M3</i>	1.42	1.17	0.02	9.68	41.11	5.59	0.24	N.D.	N.D.	0.02	43.95
<i>M4</i>	1.74	1.32	0.06	17.12	80.37	5.43	0.23	N.D.	0.12	0.01	59.66
<i>M5</i>	0.18	1.41	0.03	12.56	30.37	4.65	0.21	N.D.	0.11	0.02	54.15
<i>M6</i>	0.15	0.18	0.04	1.56	7.09	0.44	0.04	0.02	N.D.	0.01	10.12
<i>M7</i>	19.94	1.81	0.04	17.99	321.85	4.32	0.38	0.29	N.D.	0.05	86.15
<i>M8A</i>	18.54	1.10	0.14	14.19	215.74	2.43	0.25	0.07	N.D.	0.07	48.18
<i>M8V</i>	49.51	2.58	0.10	35.57	278.38	7.06	0.59	0.14	N.D.	0.17	74.87
<i>M8R</i>	7.42	5.20	0.06	29.44	390.71	6.03	0.94	0.62	N.D.	0.33	80.96
<i>LD</i>	0.008	0.008	0.008	0.012	0.006	0.030	0.010	0.036	0.007	0.009	0.010
<i>LC</i>	0.026	0.026	0.024	0.038	0.020	0.095	0.031	0.114	0.023	0.091	0.033

En la tabla 11, se observan concentraciones dentro de los límites permitidos para Cr, Ni, Pb y Se, comparados con los valores de la NOM-052, que se encuentran concentraciones de As que sobrepasan dichos límites en las capas inferiores del perfil (M7, M8A, M8V y M8R), con valores altos. Así mismo, los valores de Cd en casi todas las capas (con excepción de M1- M6) superan las concentraciones de la norma.

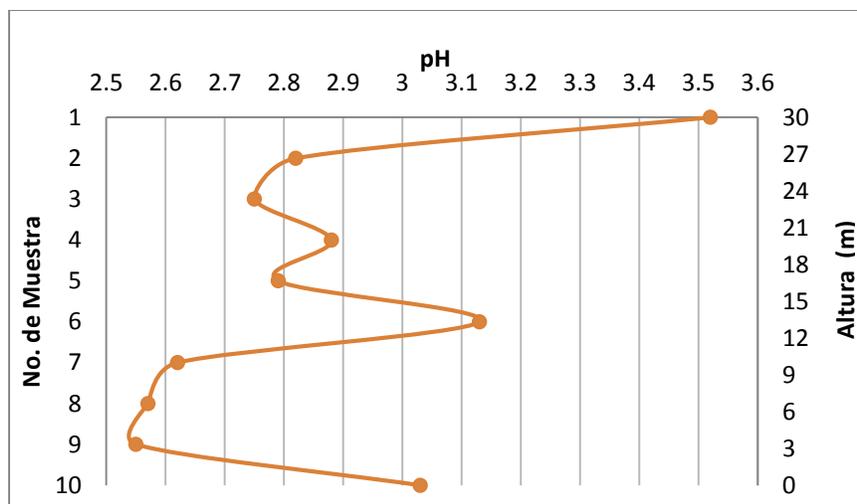
Tabla 12. Concentraciones de elementos mayores en muestras de experimentos batch (NOM 141-2004 SEMARNAT)

<i>Muestra</i>	<i>Concentraciones (mg/L)</i>			
	Ca	Mg	Na	K
<i>M1</i>	129.70	1.13	11.13	3.865
<i>M2</i>	200.90	16.04	27.79	2.89
<i>M3</i>	138.01	16.38	17.10	2.16
<i>M4</i>	162.79	16.37	17.68	2.04
<i>M5</i>	177.34	9.21	20.43	2.655
<i>M6</i>	149.29	2.76	14.07	2.46
<i>M7</i>	218.69	12.58	30.87	1.9
<i>M8A</i>	136.05	8.07	12.49	2.355
<i>M8V</i>	129.87	23.90	11.38	1.835
<i>M8R</i>	168.31	19.30	18.97	2.77
<i>LD</i>	0.040	0.028	0.027	0.123
<i>LC</i>	0.126	0.090	0.085	0.393

A los extractos finales también se les midió el pH (tabla 13), pues la norma señala que el método puede reflejar la capacidad amortiguadora de los jales, ya que el pH final del extracto acuoso es el resultado de la interacción del extractante con los minerales de los jales que producen reacciones ácidas o básicas.

Tabla 13. Parámetro de pH medido en extractos de experimentos batch

<i>Muestra</i>	<i>pH</i>	<i>Temperatura (°C)</i>
<i>M1</i>	3.52	21.7
<i>M2</i>	2.82	21.6
<i>M3</i>	2.75	21.4
<i>M4</i>	2.88	21.4
<i>M5</i>	2.79	21.5
<i>M6</i>	3.13	21.5
<i>M7</i>	2.62	21.6
<i>M8A</i>	2.57	21.7
<i>M8V</i>	2.55	21.5
<i>M8R</i>	3.03	21.5



Gráfica 3. Variación de pH a lo largo del perfil de jales en muestras de batch

El pH del perfil en general oscila entre 2.5 y 3.5, con los valores más altos en las capas inferiores del perfil (8 y 9). Además se midieron los parámetros de conductividad y potencial redox (tabla 14).

Tabla 14. Valores de conductividad eléctrica (mS/cm) y potencial redox (mV) en muestras batch

<i>Muestra</i>	<i>Cond (mS/cm)</i>	<i>POR (mV)</i>
<i>M1</i>	1.290	694.6
<i>M2</i>	3.165	757.8
<i>M3</i>	2.998	776.5
<i>M4</i>	2.479	767.3
<i>M5</i>	3.444	752.3
<i>M6</i>	1.767	679.9
<i>M7</i>	3.841	738.8
<i>M8A</i>	3.171	772.6
<i>M8V</i>	4.145	739.8
<i>M8R</i>	5.611	565.8

El valor de conductividad más alto (5.611 mS/cm) y de POR más bajo (565.8 mV), se presentan para la capa inferior del perfil, que corresponden a la capa cementada.

7.5 Experimentos de lixiviación de columnas

7.5.1 Ciclo de lixivitaciones 1

Conociendo entonces la mineralogía y composición de los jales inicialmente y después de la evaluación de movilidad de elementos mediante experimentos batch, se realizaron una serie de experimentos de lixiviación en columna para evaluar la movilidad de elementos, buscando acercarse a las condiciones a las que los jales están sometidos en campo, comparado con experimentos estáticos como el batch. La concentración de metales y metaloides determinada para los lixiviados del ciclo 1, se presentan en las tablas 15-16.

Tabla 15. Concentraciones de elementos traza del ciclo de lixiviación 1

Col.	pH	Muestra	Concentraciones (mg/L)											
			As	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Se	V	Zn
1	9	L1C1C1	428.43	29.25	1.84	0.92	287.94	2300.28	113.17	4.05	0.45	0.45	0.66	975.61
	8	L2C1C1	3.08	2.40	0.04	0.08	15.88	79.63	3.43	0.08	N.D.	0.05	0.04	28.78
	7	L3C1C1	1.04	0.92	0.01	0.04	5.29	37.18	0.96	0.03	0.05	0.04	0.02	13.22
	6	L4C1C1	0.50	0.46	N.D.	0.02	2.59	20.98	0.34	0.01	N.D.	0.03	0.01	4.97
	5	L5C1C1	0.36	0.40	N.D.	0.02	2.28	16.52	0.31	0.01	N.D.	0.03	0.01	4.68
2	9	L1C2C1	434.73	40.39	2.32	1.32	389.52	3298.88	147.78	5.37	0.99	0.84	1.47	1049.21
	8	L2C2C1	9.04	4.25	0.12	0.09	34.60	132.23	9.34	0.26	0.04	0.08	0.20	46.06
	7	L3C2C1	0.77	0.99	0.01	0.02	8.72	55.93	1.31	0.03	0.01	0.04	0.09	18.67
	6	L4C2C1	0.32	0.39	N.D.	0.01	3.12	27.27	0.40	0.01	0.01	0.04	0.04	7.07
	5	L5C2C1	0.19	0.25	N.D.	0.01	1.87	17.05	0.28	0.01	0.01	0.03	0.03	4.91
3	9	L1C3C1	354.54	31.12	1.69	0.89	350.32	3960.69	95.76	4.05	1.13	0.60	2.47	1223.88
	8	L2C3C1	1.38	1.79	0.04	0.03	17.28	116.27	2.60	0.10	0.03	0.05	0.14	35.39
	7	L3C3C1	0.40	0.57	0.01	0.01	6.17	53.31	0.79	0.03	0.01	0.04	0.02	15.23
	6	L4C3C1	0.25	0.24	0.01	0.01	2.24	34.97	0.34	0.02	0.01	0.02	0.01	6.41
	5	L5C3C1	0.15	0.17	N.D.	0.01	1.46	19.40	0.26	0.01	0.01	0.03	N.D.	4.23
4	9	L1C4C1	7036.42	251.49	15.57	3.48	1570.39	21424.60	289.75	34.92	40.27	9.06	23.14	3613.36
	8	L2C4C1	45.57	3.04	0.12	0.03	28.36	203.82	2.37	0.22	0.31	0.04	0.25	36.58
	7	L3C4C1	23.19	3.79	0.06	0.01	2.66	189.01	1.17	0.11	0.13	0.03	0.25	24.63
	6	L4C4C1	11.96	1.07	0.01	0.01	0.97	664.39	0.53	0.04	0.39	0.07	0.18	9.89
	5	L5C4C1	11.44	1.21	0.02	0.01	0.30	225.36	0.52	0.04	0.25	0.05	0.13	10.71

Tabla 16. Concentraciones de elementos mayores del ciclo de lixiviación 1

Col.	pH	Muestra	Concentraciones (mg/L)			
			Ca	K	Mg	Na
1	9	L1C1C1	497.51	0.59	348.05	13.50
	8	L2C1C1	534.08	2.05	6.57	1.52
	7	L3C1C1	577.12	0.75	2.03	1.21
	6	L4C1C1	666.61	0.52	0.67	1.03
	5	L5C1C1	831.92	0.14	0.54	0.87
2	9	L1C2C1	436.81	0.51	470.95	14.54
	8	L2C2C1	517.38	0.12	22.82	0.67
	7	L3C2C1	616.46	0.35	1.89	0.99
	6	L4C2C1	664.36	0.23	0.55	0.99
	5	L5C2C1	725.63	0.20	0.43	0.91
3	9	L1C3C1	549.28	0.88	304.32	17.59
	8	L2C3C1	549.88	0.79	6.21	0.83
	7	L3C3C1	638.76	0.16	1.58	0.67
	6	L4C3C1	880.09	0.30	0.48	0.51
	5	L5C3C1	713.98	0.11	0.47	1.02
4	9	L1C4C1	361.34	2.00	1363.65	47.00
	8	L2C4C1	517.23	0.54	11.69	0.56
	7	L3C4C1	584.56	0.28	10.22	0.47
	6	L4C4C1	761.86	0.55	2.15	0.07
	5	L5C4C1	592.89	0.23	4.32	0.43

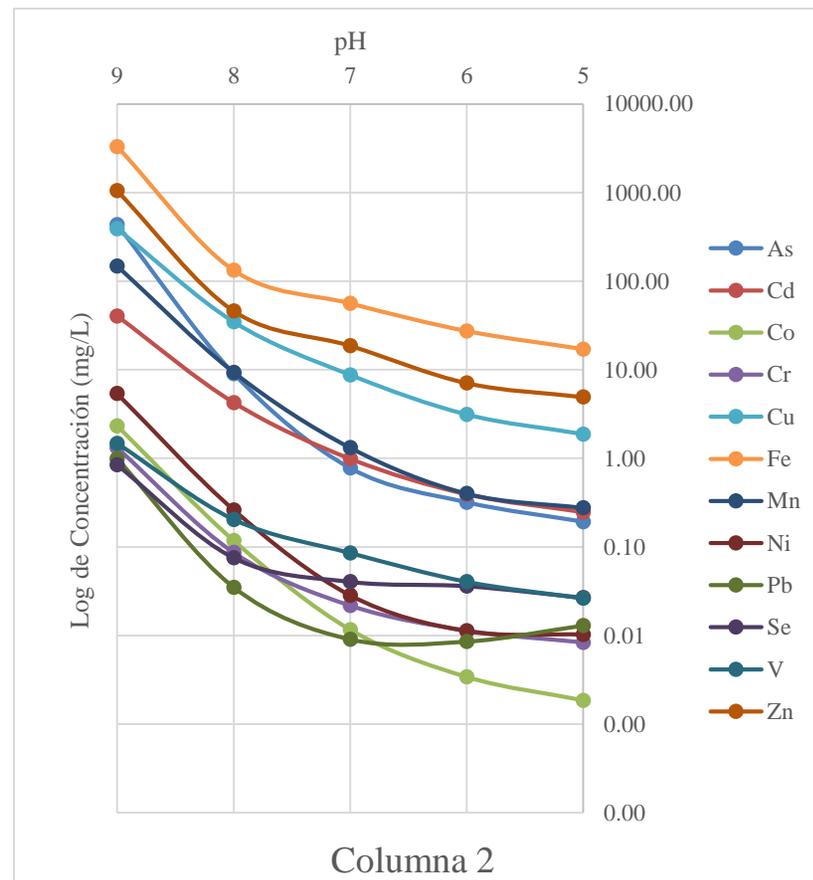
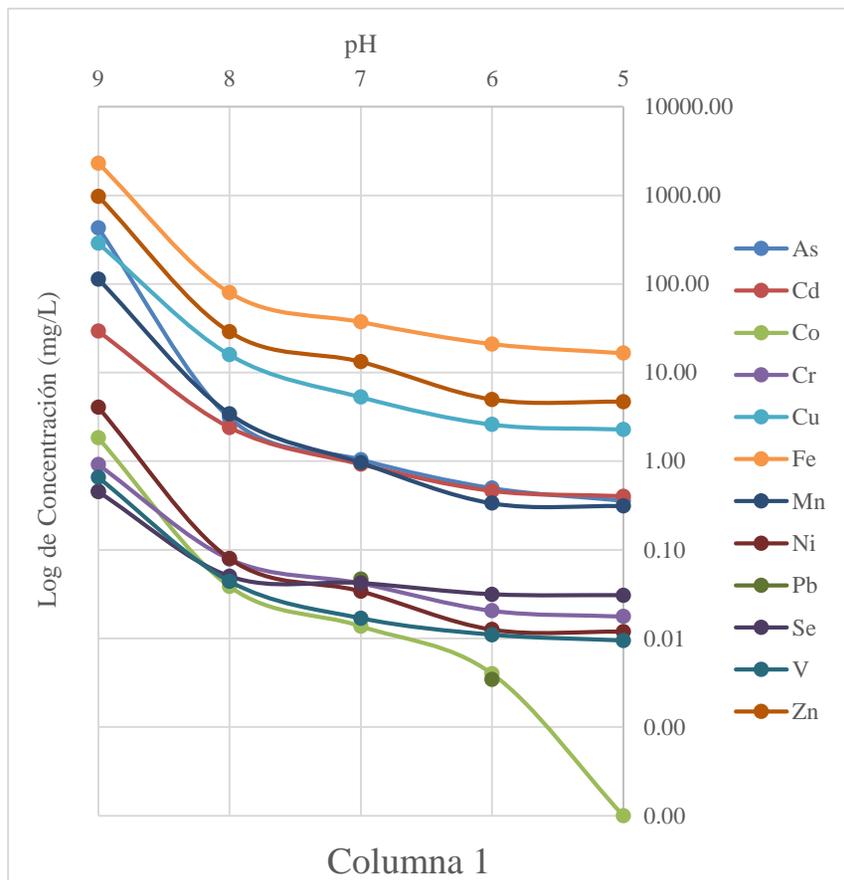
Se observa en los resultados, que las mayores concentraciones de elementos se presentan en la primera lixiviación, independientemente del pH con el que se inicia (pH = 9), siendo esta primera lixiviación diferente de las subsecuentes.

Las proporciones de las concentraciones de elementos medidos están dadas por una relación para la columna 1: Fe > Zn > Cu > As > Mn > Cd > Ni > Co > Cr > V > Se > Pb para la primer descarga, que se mantiene para todos los elementos, menos para el Co, que en la 2 lixiviación desciende su concentración.

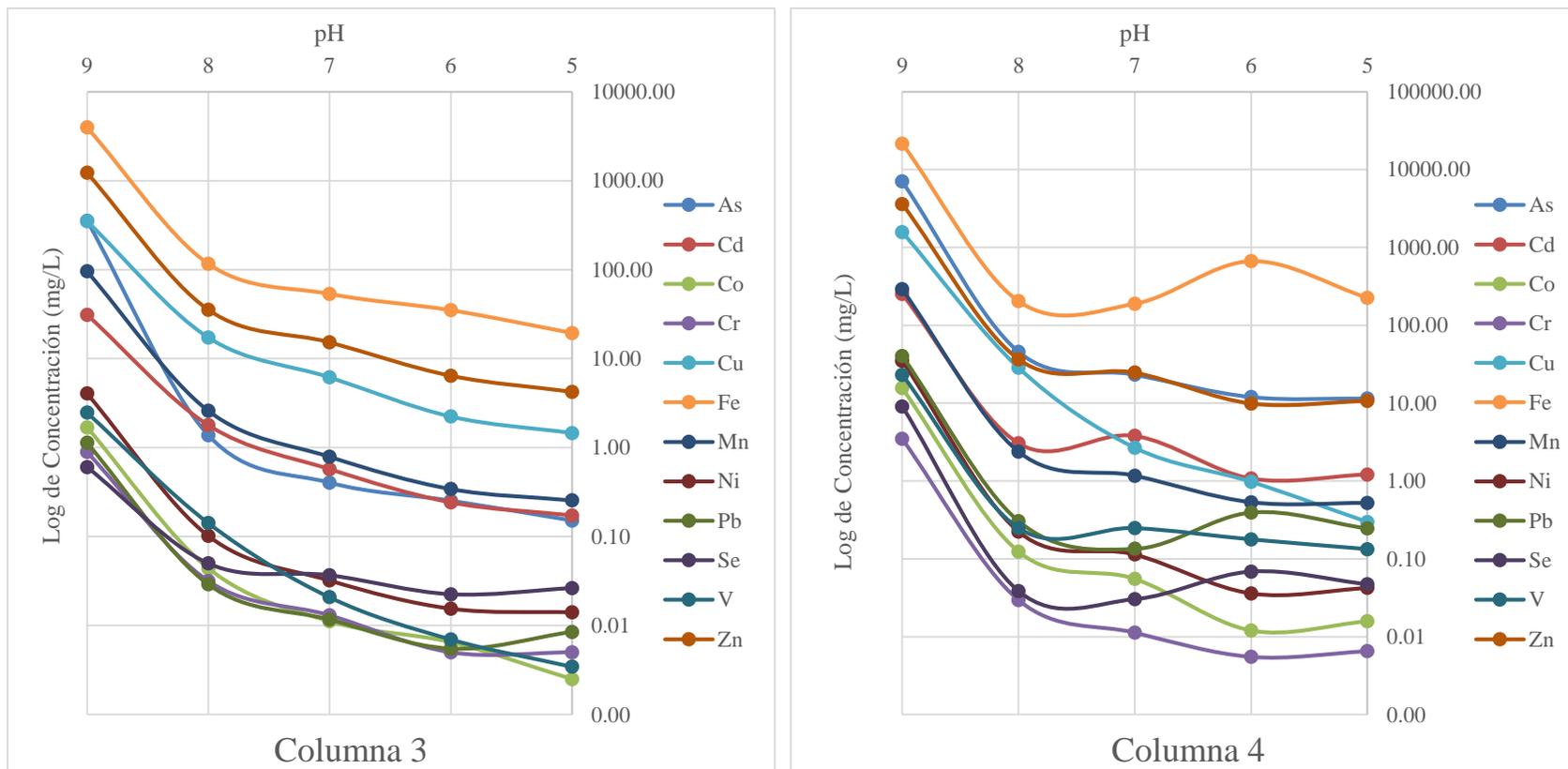
Para la columna 2 las proporciones son: Fe > Zn > Cu > As > Mn > Cd > Ni > Co > V > Cr > Se > Pb, que se mantiene así por las subsecuentes lixivaciones, con excepción del As que después de la segunda, las concentraciones determinadas son más bajas, así como Se y Pb que presentan mayor movilidad a pH 6.

La columna 3 arroja relaciones de elementos así: $Fe > Zn > Cu > As > Mn > Cd > Ni > V > Co > Pb > Cr > Se$, en donde Se y Pb tienen un comportamiento similar al de la columna 2, puesto que incrementan sus concentraciones a pH 6.

Finalmente la columna 4 tiene relaciones que varían con los cambios de pH, pero aproximadamente la relación general sería: $Fe > As > Zn > Cu > Cd > Mn > Pb > V > Co > Se > Cr$.

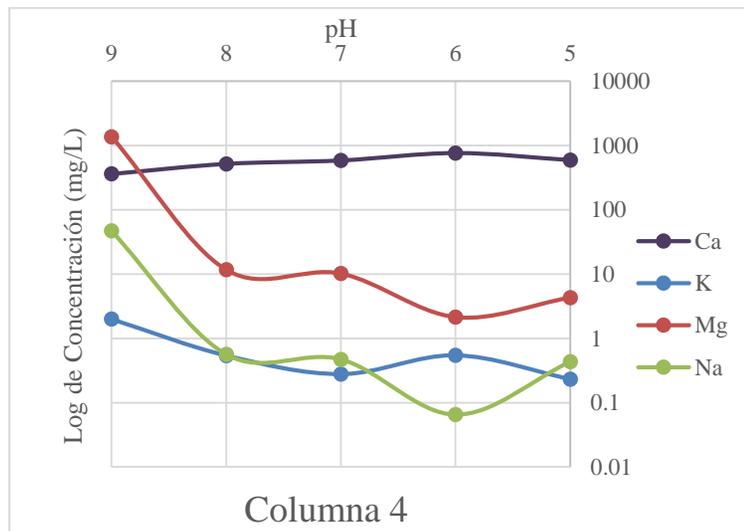
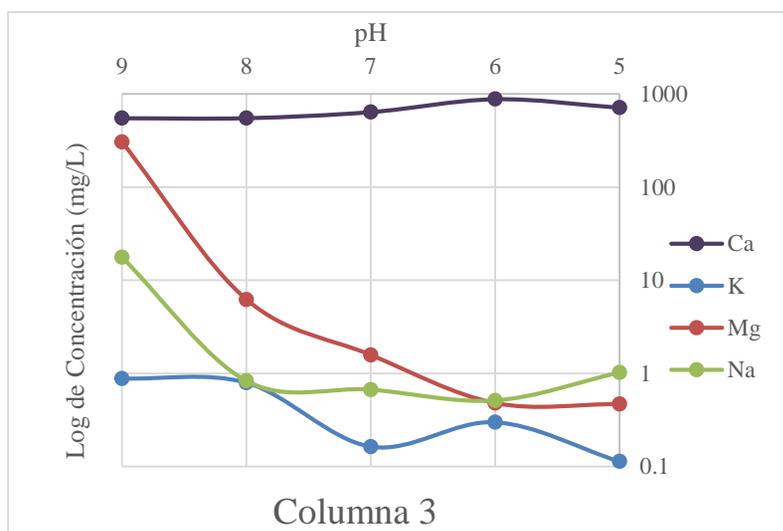
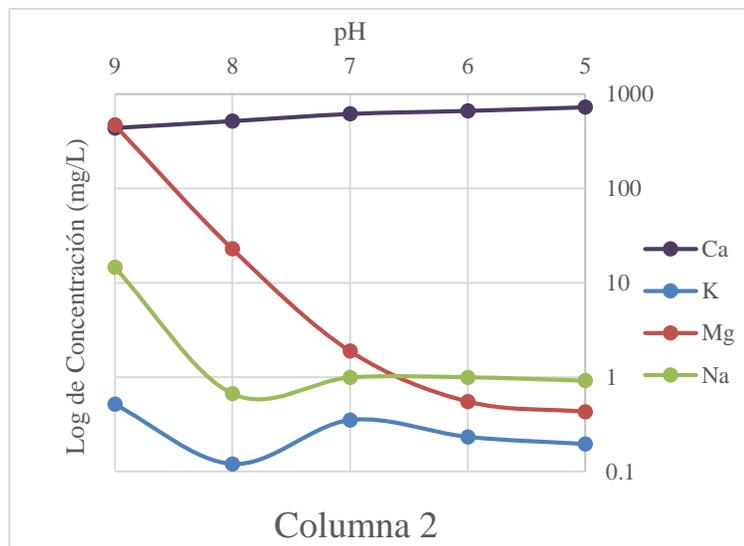
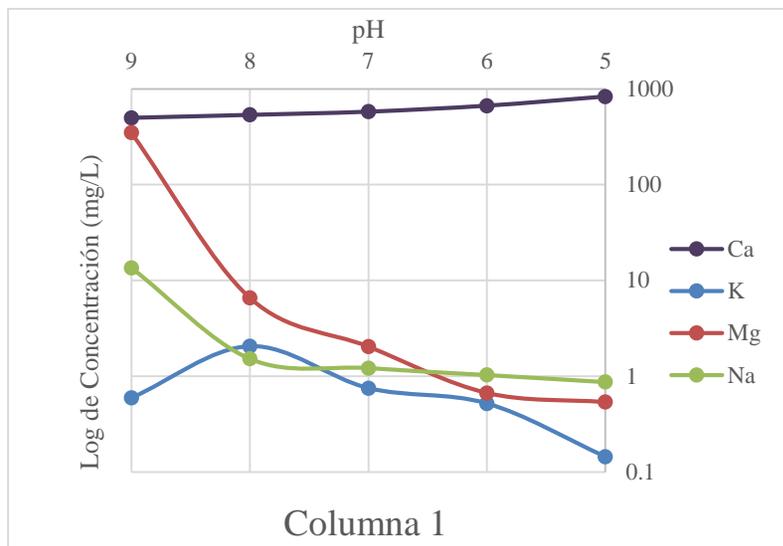


Gráfica 4. Movilidad de elementos mayores durante el ciclo de lixiviaciones 1 (columnas 1-2)



Gráfica 5. Movilidad de elementos mayores durante el ciclo de lixiviaciones 1 (columnas 3-4)

En cuanto a las concentraciones de elementos mayores, aunque los valores para Ca son bastante superiores a los otros, se mantienen constantes en todas las columnas y durante todas las lixiviaciones. El Mg presenta un descenso marcado en sus concentraciones. El Na presenta una concentración elevada en la primera lixiviación pero tiende a estabilizarse arrojando valores similares independientemente del pH. Finalmente el K es quien presenta las concentraciones más bajas de este grupo de elementos.

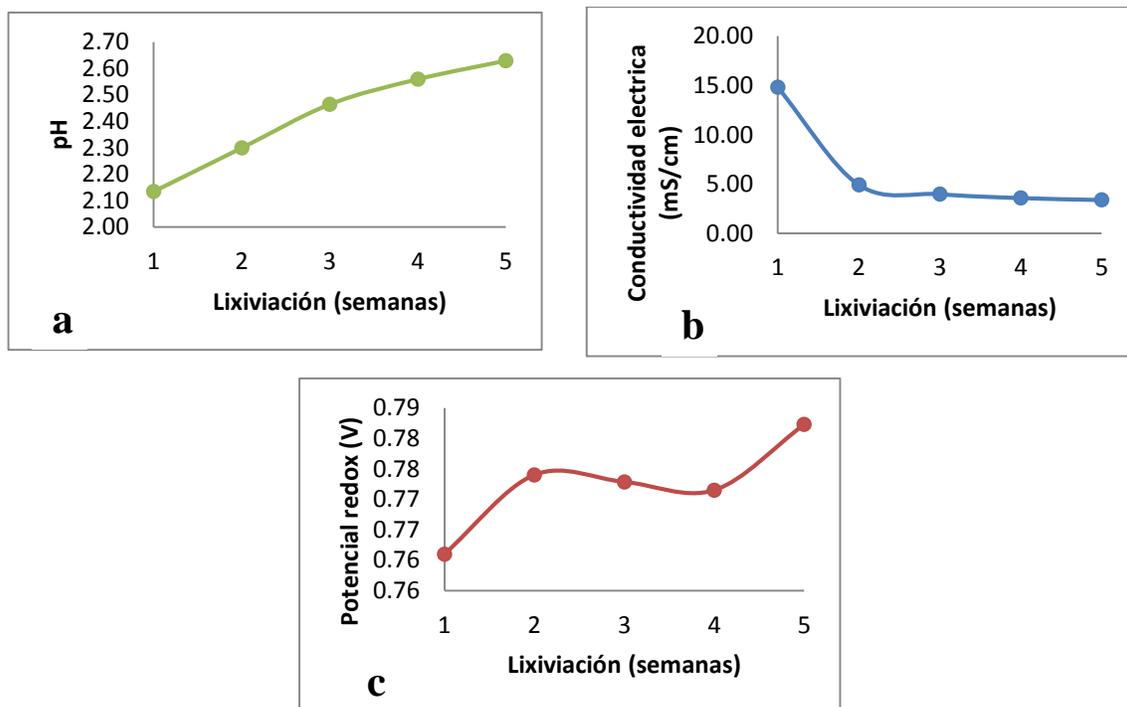


Gráfica 6. Movilidad de elementos mayores durante el ciclo de lixiviaciones 1 (columnas 1-4)

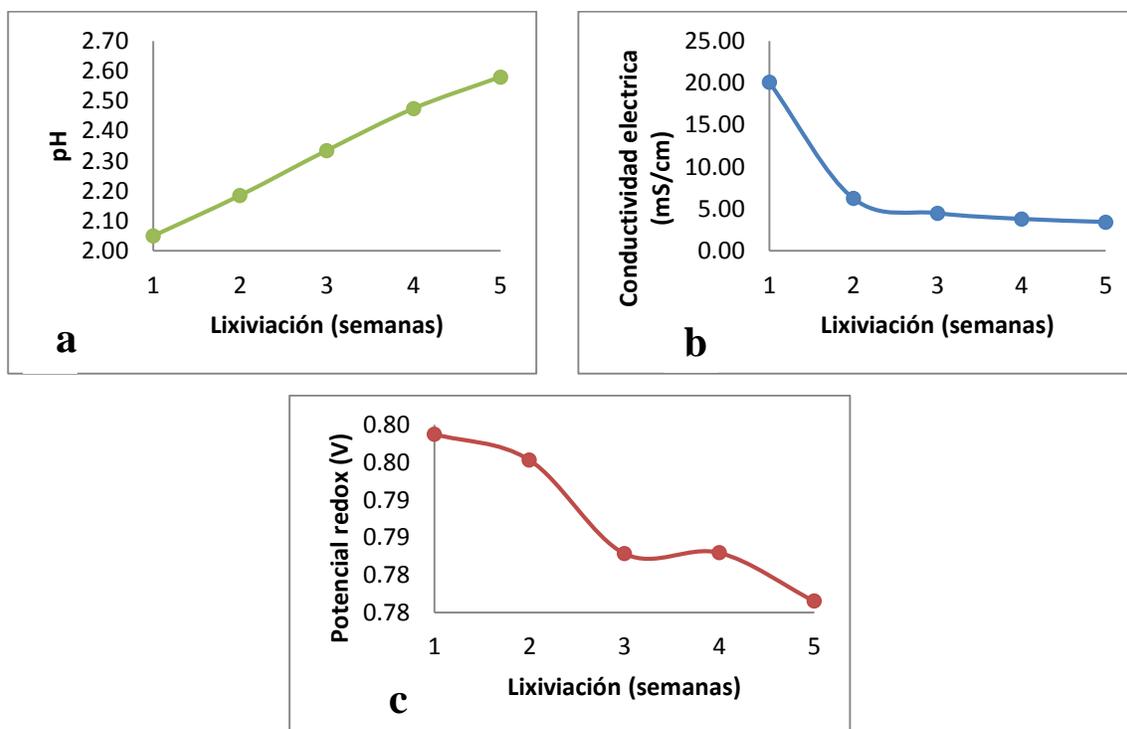
Se midieron además a todos los lixiviados parámetros de pH, conductividad eléctrica y POR. Como se observa en la tabla 17 la totalidad de los lixiviados presenta pH ácidos que varían entre 1.87 y 3.14. A estos pH bajos se pueden estar presentando reacciones complejas de catálisis microbiana que aceleran la oxidación de sulfuros dentro del material (Cukrowska et al., 2004), pero que no fueron objeto de este estudio.

Tabla 17. Parámetros medidos en lixiviados de ciclo 1

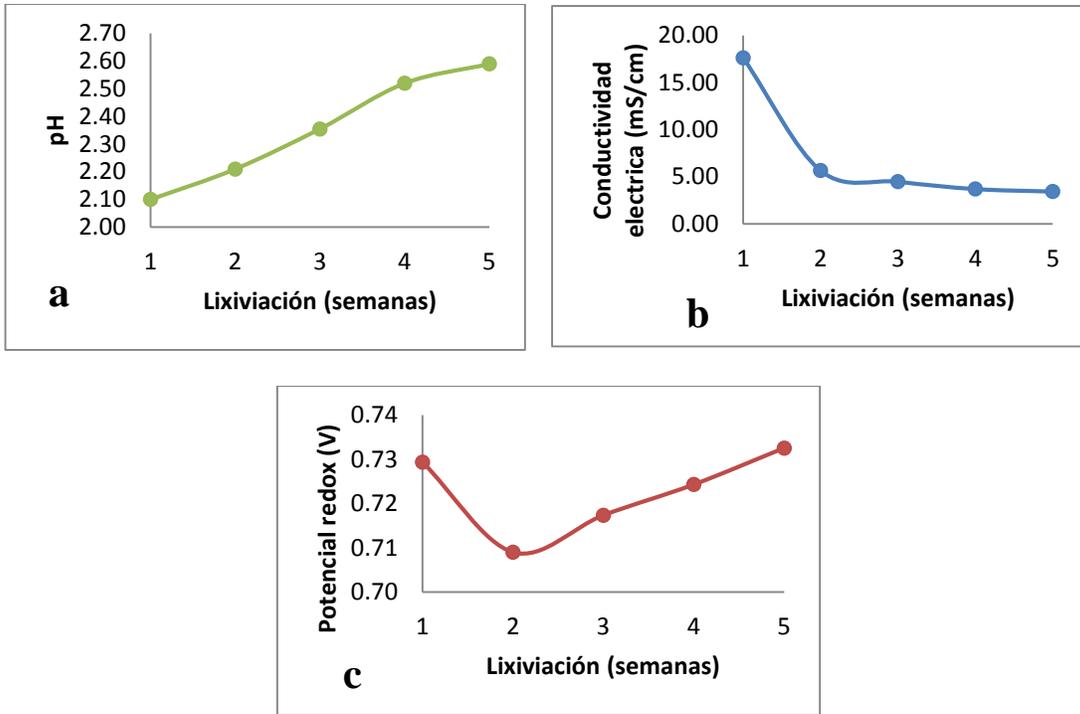
<i>Columna</i>	<i>pH agua de lavado</i>	<i>Lixiviación</i>	<i>Muestra</i>	<i>pH</i>	<i>Conductividad eléctrica (mS/cm)</i>	<i>Potencial Óxido-Reducción (mV)</i>	<i>Temperatura prom. [lab] (°C)</i>
1	9	1	L1C1C1	2.14	14.80	761.00	19.07
	8	2	L2C1C1	2.30	4.93	774.00	19.08
	7	3	L3C1C1	2.47	3.98	772.85	18.87
	6	4	L4C1C1	2.56	3.59	771.50	19.82
	5	5	L5C1C1	2.63	3.39	782.30	20.35
2	9	1	L1C2C1	2.05	20.09	798.75	17.98
	8	2	L2C2C1	2.19	6.25	795.30	17.45
	7	3	L3C2C1	2.34	4.50	782.85	17.98
	6	4	L4C2C1	2.48	3.81	782.95	18.73
	5	5	L5C2C1	2.58	3.44	776.50	19.83
3	9	1	L1C3C1	2.10	17.61	729.35	17.92
	8	2	L2C3C1	2.21	5.66	709.00	17.47
	7	3	L3C3C1	2.36	4.49	717.35	17.38
	6	4	L4C3C1	2.52	3.71	724.30	18.67
	5	5	L5C3C1	2.59	3.44	732.55	19.90
4	9	1	L1C4C1	1.87	35.74	615.75	19.05
	8	2	L2C4C1	2.55	5.15	596.25	18.32
	7	3	L3C4C1	2.78	4.28	578.00	18.43
	6	4	L4C4C1	2.99	4.09	606.20	19.23
	5	5	L5C4C1	3.14	4.20	584.55	20.28



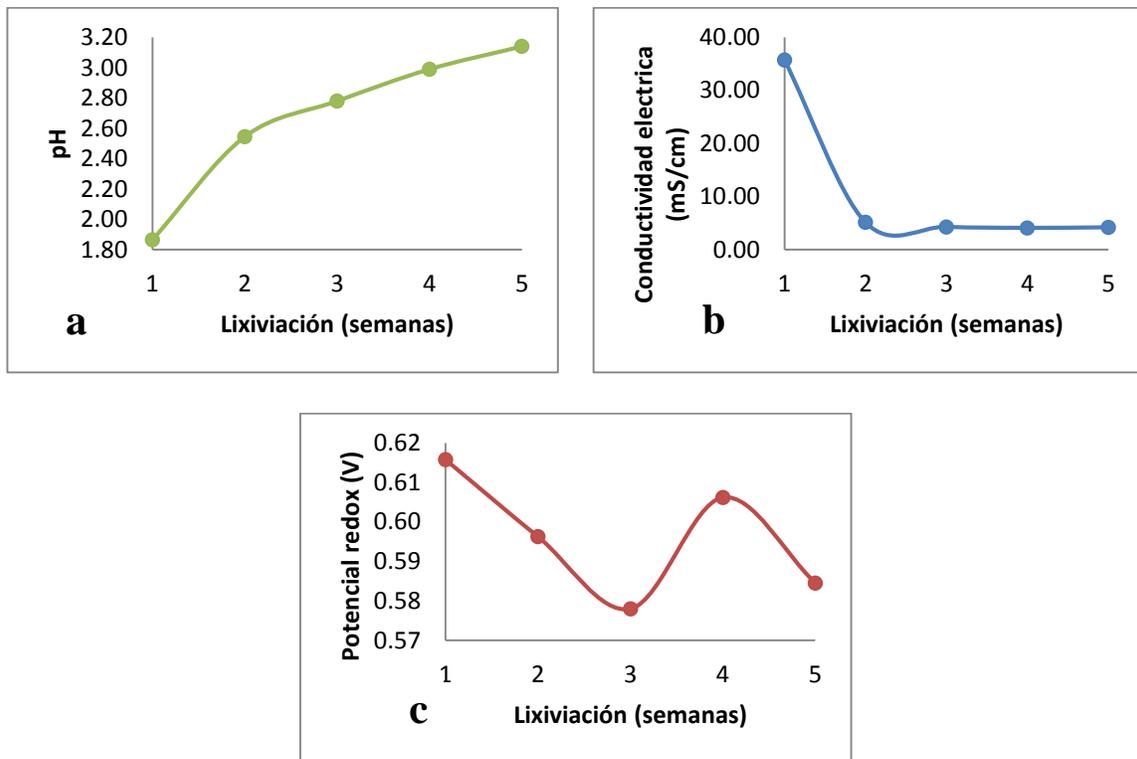
Gráfica 7. Variación de los parámetros de pH (a), conductividad eléctrica (b) y potencial redox (c) a lo largo del ciclo 1 de lixiviaciones (datos de la columna 1)



Gráfica 8. Variación de los parámetros de pH (a), conductividad eléctrica (b) y potencial redox (c) a lo largo del ciclo 1 de lixiviaciones (datos de la columna 2)



Gráfica 9. Variación de los parámetros de pH (a), conductividad eléctrica (b) y potencial redox (c) a lo largo del ciclo 1 de lixiviaciones (datos de la columna 3)



Gráfica 10. Variación de los parámetros de pH (a), conductividad eléctrica (b) y potencial redox (c) a lo largo del ciclo 1 de lixiviaciones (datos de la columna 4).

7.5.2 Ciclo de lixiviaciones 2

Los resultados del análisis de algunos metales y metaloides por ICP-OES de los lixiviados del ciclo 2 se presentan en las tablas 18-19.

Tabla 18. Concentraciones de elementos traza del ciclo de lixiviación 2

Lixiviación	Muestra	Concentración mg/L											
		As	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Se	V	Zn
1	L1C1C2	0.46	0.93	0.01	0.03	4.57	23.01	0.83	0.04	0.02	0.01	0.03	8.39
	L1C2C2	1.24	1.07	0.01	0.05	9.22	90.53	1.44	0.08	0.05	0.01	0.37	12.30
	L1C3C2	1.25	0.77	0.01	0.04	6.83	115.87	1.00	0.08	0.05	N.D.	0.19	9.88
	L1C4C2	665.54	12.70	0.78	0.82	211.04	4727.43	12.00	1.25	1.60	-0.23	13.69	369.27
2	L2C1C2	0.29	0.36	N.D.	0.02	1.78	14.78	0.11	0.04	0.02	0.01	0.01	1.36
	L2C2C2	0.45	0.96	0.01	0.03	5.90	51.48	1.05	0.07	0.04	0.02	0.14	8.08
	L2C3C2	0.48	0.78	0.01	0.03	5.80	80.11	0.99	0.06	0.04	0.01	0.13	8.29
	L2C4C2	245.98	5.67	0.23	0.41	117.17	1674.78	NR	0.54	1.31	-0.07	6.49	137.60
3	L3C1C2	0.26	0.17	N.D.	0.01	0.88	9.37	0.06	0.03	0.02	0.01	0.01	0.66
	L3C2C2	0.41	0.68	0.01	0.03	4.11	43.42	0.82	0.03	0.13	0.04	0.11	9.85
	L3C3C2	0.53	0.82	0.01	0.04	5.39	83.39	1.16	0.03	0.04	0.03	0.14	13.64
	L3C4C2	96.57	2.37	0.08	0.14	25.84	1142.78	2.96	0.18	0.47	-0.01	1.75	80.45
4	L4C1C2	0.23	0.14	N.D.	0.01	0.69	5.29	0.06	0.01	0.02	0.02	0.01	0.86
	L4C2C2	0.23	0.34	N.D.	0.02	2.13	23.91	0.35	0.02	0.03	0.02	0.06	4.37
	L4C3C2	0.35	0.56	0.01	0.03	3.78	65.94	0.74	0.02	0.04	0.03	0.09	9.03
	L4C4C2	56.36	1.51	0.05	0.07	8.69	1002.78	2.25	0.11	0.19	0.01	1.06	48.86
5	L5C1C2	0.24	0.23	N.D.	0.01	0.81	4.64	0.19	0.02	0.02	0.02	N.D.	2.06
	L5C2C2	0.28	0.25	N.D.	0.02	1.58	21.13	0.25	0.02	0.03	0.03	0.07	3.18
	L5C3C2	0.47	0.48	0.01	0.03	3.44	68.54	0.70	0.03	0.04	0.04	0.12	8.65
	L5C4C2	32.00	1.14	0.05	0.03	1.96	1158.78	1.94	0.12	0.09	0.08	0.63	49.54
6	L6C1C2	0.23	0.16	N.D.	N.D.	0.59	3.47	0.08	0.01	0.02	0.02	N.D.	0.94
	L6C2C2	0.24	0.25	N.D.	0.01	1.46	16.41	0.24	0.02	0.03	0.03	0.05	2.72
	L6C3C2	0.32	0.35	N.D.	0.02	2.37	40.35	0.46	0.02	0.04	0.03	0.06	5.63
	L6C4C2	23.67	0.79	0.03	0.03	3.50	836.28	1.28	0.09	0.09	0.11	0.70	26.83
7	L7C1C2	0.20	0.12	N.D.	N.D.	0.45	2.79	0.07	0.01	0.01	0.01	N.D.	0.77
	L7C2C2	0.18	0.18	N.D.	0.01	1.03	11.35	0.15	0.01	0.02	0.03	0.04	1.71

8	L7C3C2	0.28	0.28	N.D.	0.02	1.79	30.38	0.34	0.02	0.03	0.02	0.03	4.08
	L7C4C2	12.90	0.53	0.01	N.D.	3.27	165.85	0.42	0.04	0.06	0.04	0.64	7.18
	L8C1C2	0.20	0.11	N.D.	N.D.	0.37	2.30	0.08	0.01	0.01	0.01	N.D.	0.82
	L8C2C2	0.19	0.14	N.D.	0.01	0.85	10.10	0.13	0.01	0.02	0.02	0.04	1.41
	L8C3C2	0.27	0.22	N.D.	0.01	1.49	24.21	0.27	0.02	0.03	0.03	0.03	3.20
	L8C4C2	11.21	0.48	0.01	N.D.	2.08	178.65	0.38	0.04	0.05	0.03	0.53	7.26

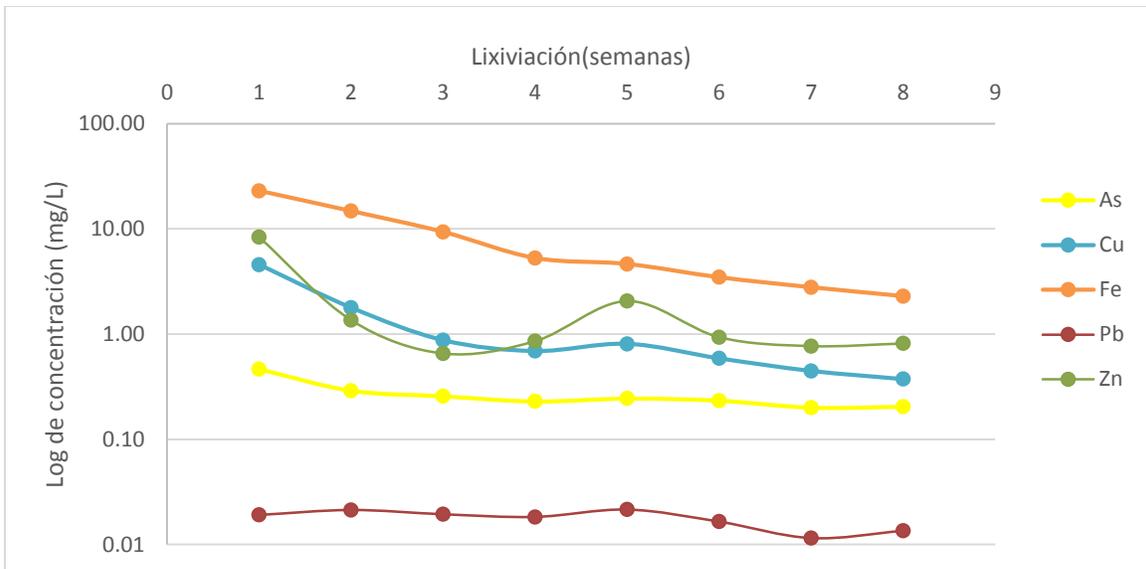
Tabla 19. Concentraciones de elementos mayores del ciclo de lixiviación 2

Lixiviación	Muestra	Concentración mg/L			
		Ca	K	Mg	Na
1	L1C1C2	216.60	0.17	1.67	1.43
	L1C2C2	331.90	8.78	1.97	2.32
	L1C3C2	265.30	1.57	2.20	2.34
	L1C4C2	390.54	12.06	233.55	7.35
2	L2C1C2	378.58	0.86	0.19	0.73
	L2C2C2	282.78	1.42	1.82	1.91
	L2C3C2	281.38	2.12	1.70	1.86
	L2C4C2	349.59	3.98	87.64	10.21
3	L3C1C2	444.18	2.38	0.08	0.36
	L3C2C2	508.04	2.73	1.05	5.28
	L3C3C2	509.54	7.52	1.64	1.62
	L3C4C2	413.09	5.73	18.92	10.35
4	L4C1C2	562.29	0.34	0.07	0.25
	L4C2C2	554.54	2.96	0.41	0.69
	L4C3C2	516.04	1.92	1.06	1.16
	L4C4C2	455.59	4.87	9.70	5.62
5	L5C1C2	578.04	1.94	0.22	0.25
	L5C2C2	572.04	2.61	0.25	0.58
	L5C3C2	506.54	2.66	1.12	1.26
	L5C4C2	421.19	8.23	10.65	5.84
6	L6C1C2	603.04	2.48	0.08	0.18
	L6C2C2	576.04	1.55	0.23	0.44

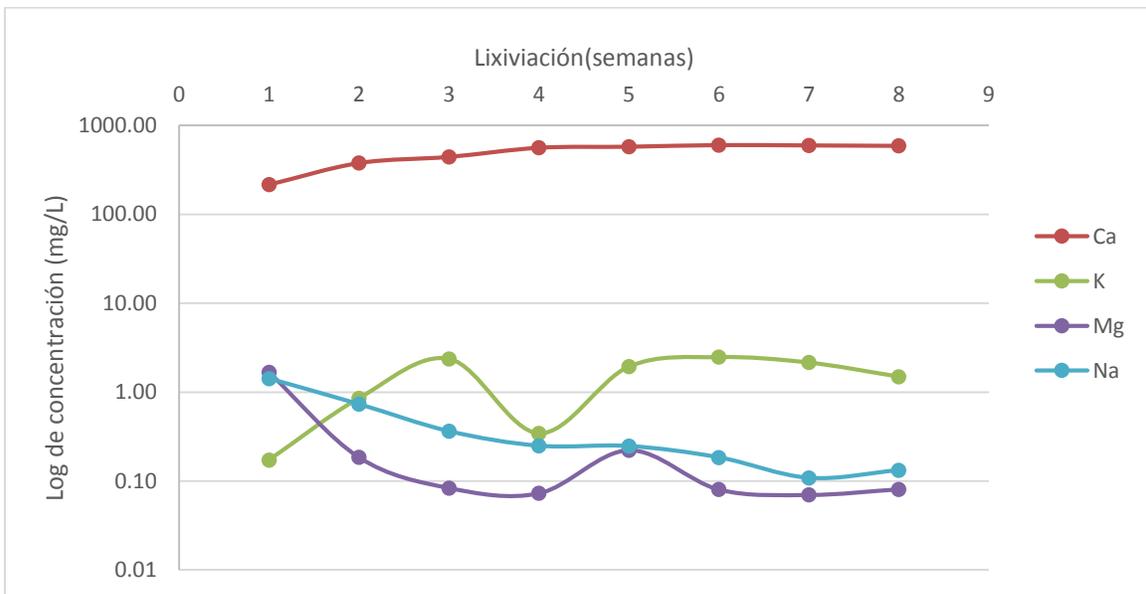
	L6C3C2	520.04	1.69	0.69	0.85
	L6C4C2	436.89	16.39	5.70	4.59
7	L7C1C2	597.54	2.16	0.07	0.11
	L7C2C2	577.54	1.91	0.14	0.36
	L7C3C2	524.04	2.15	0.48	0.65
	L7C4C2	295.79	10.75	1.89	2.30
8	L8C1C2	591.04	1.50	0.08	0.13
	L8C2C2	566.04	1.60	0.10	0.24
	L8C3C2	562.04	1.46	0.37	0.53
	L8C4C2	334.49	9.80	2.10	1.94

Cada una de las columnas representa una sección del perfil, donde la columna 1 contiene las capas 1 y 2 (parte superior del perfil), la columna 2 contiene las capas 3 y 4 (parte superior-media del perfil), la columna 3 contiene las capas 5 y 6 (parte media-inferior) y la columna 4 contiene las capas 7, 8A, 8V y 8R (parte inferior del perfil). Es decir que al pasar el lixiviado de la columna 1 a la columna 2 y así sucesivamente hasta salir de la columna 4, se obtiene una aproximación de la concentración de elementos a lo largo de todo el perfil en el último lixiviado, teniendo en cuenta la saturación de estos que se presenta mientras se infiltra en las secciones del jal. Mediante el análisis de los lixiviados de cada sección se pueden observar fenómenos de retención o liberación de algunos elementos a lo largo del perfil, que se evidencian en las siguientes gráficas mostrando la variación en la concentración de algunos elementos (en escala logarítmica) por separado de cada columna, teniendo en cuenta que la columna 4 traería la saturación completa de todo el perfil.

La columna 1 presenta una disminución en las concentraciones de los elementos con el paso de las semanas, sin embargo en la semana 5 hay un incremento en las concentraciones de Zn, Cu y Pb, que tiende a estabilizarse en las semanas siguientes. En cuanto a los elementos mayores se ve un descenso en la concentración de K en la semana 4 y un aumento de Mg en la semana 5.

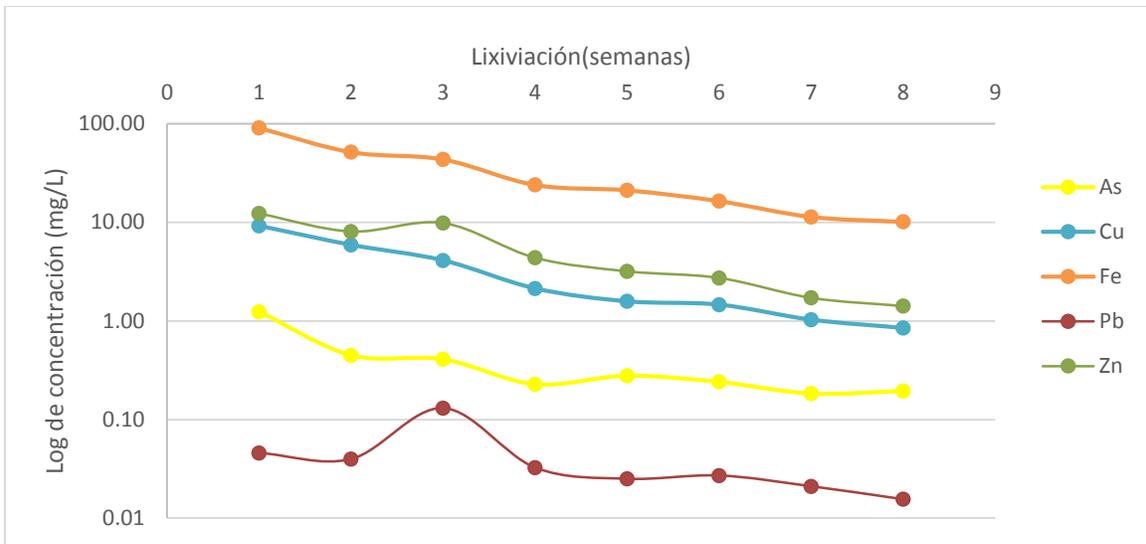


Gráfica 11. Comportamiento de Log de la concentración vs semanas de lixiviación de algunos metales y metaloides traza en el ciclo 2 (Columna 1).

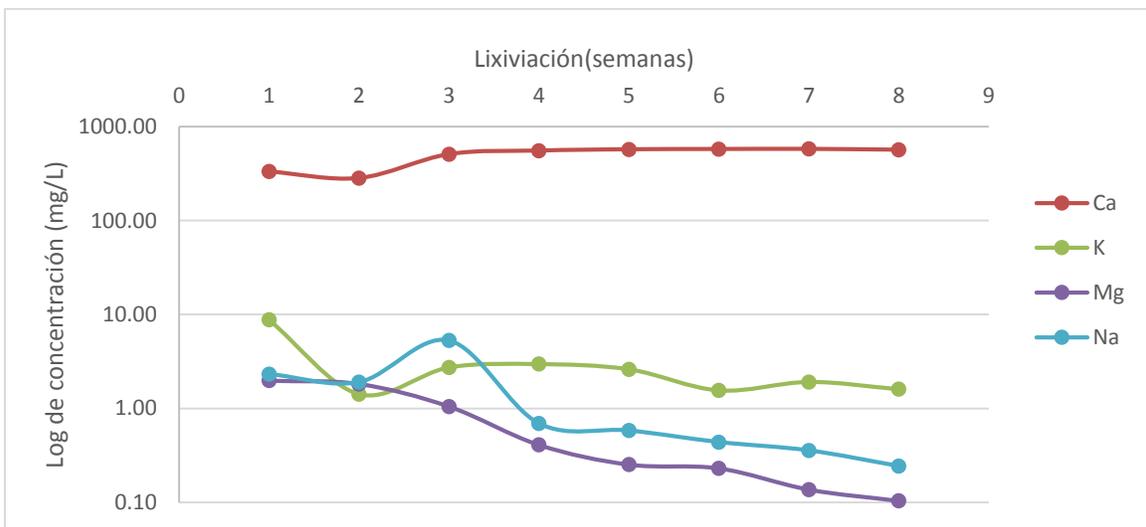


Gráfica 12. Comportamiento de Log de concentración vs semanas de lixiviación de elementos mayores en el ciclo 2 (Columna 1)

Para la columna 2, en la semana 3 se ve aumento en las concentraciones de Zn, As y Pb; y para los elementos mayores la misma tendencia para Na y Ca, además del K que disminuye su concentración en la 2 semana pero aumenta nuevamente en la semana 3 y permanece casi estable por las siguientes semanas.

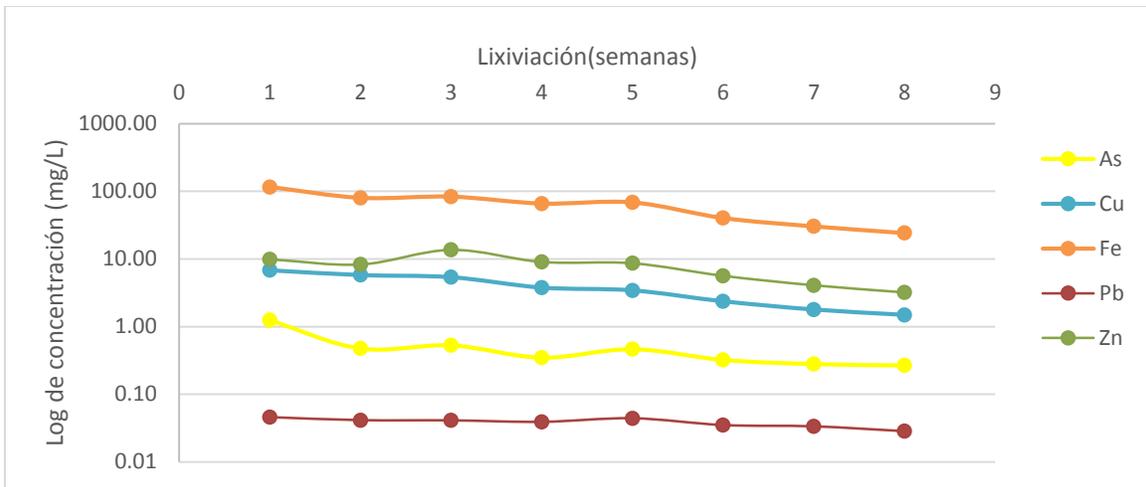


Gráfica 13. Comportamiento de Log de la concentración vs semanas de lixiviación de algunos metales y metaloides traza en el ciclo 2 (Columna 2)

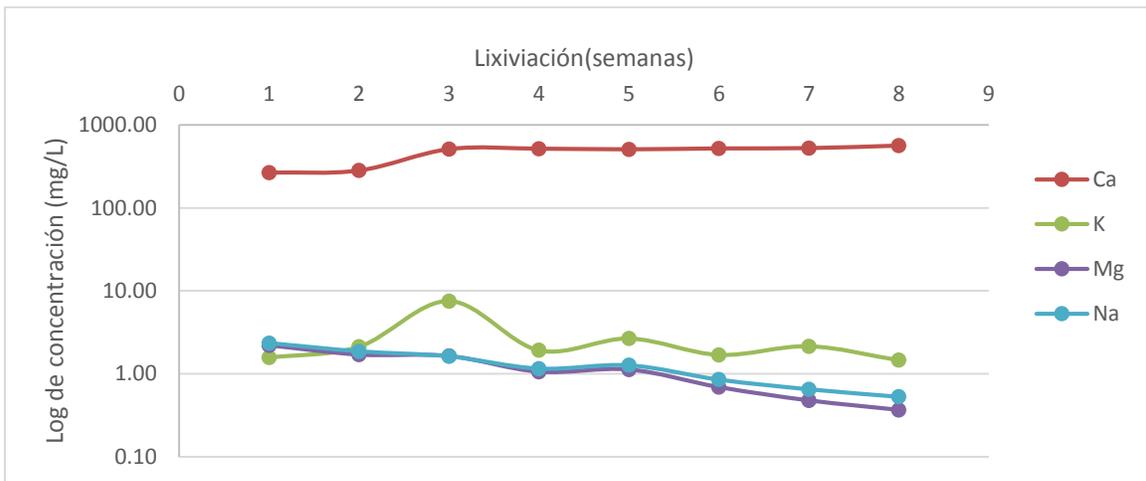


Gráfica 14. Comportamiento de Log de concentración vs semanas de lixiviación de elementos mayores en el ciclo 2 (Columna 2)

La columna 3 presenta la menor variación en las concentraciones respecto a las otras 3 columnas. Se observa una disminución en los valores de los elementos traza. Por su parte, los elementos mayores Na y Mg tienden a disminuir su concentración con el paso de las semanas, mientras que para el Ca aumenta la concentración en la semana 2 y posteriormente no tiene mayores variaciones por el resto del ciclo. En la semana 3 el K tiene un aumento en su concentración pero después de la semana 4 los valores no cambian significativamente.



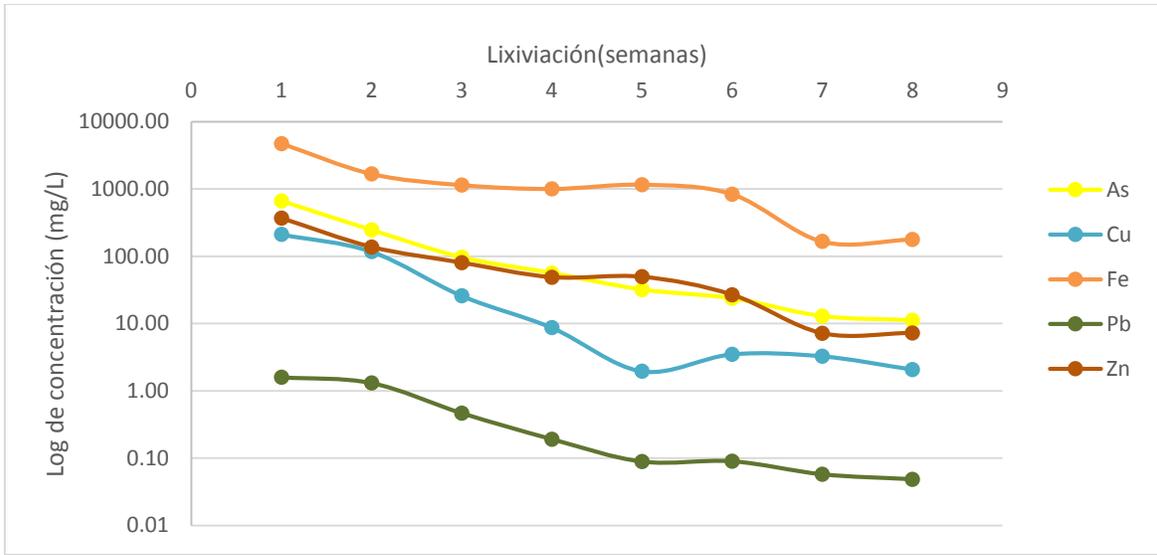
Gráfica 15. Comportamiento de Log de la concentración vs semanas de lixiviación de algunos metales y metaloides traza en el ciclo 2 (Columna 3)



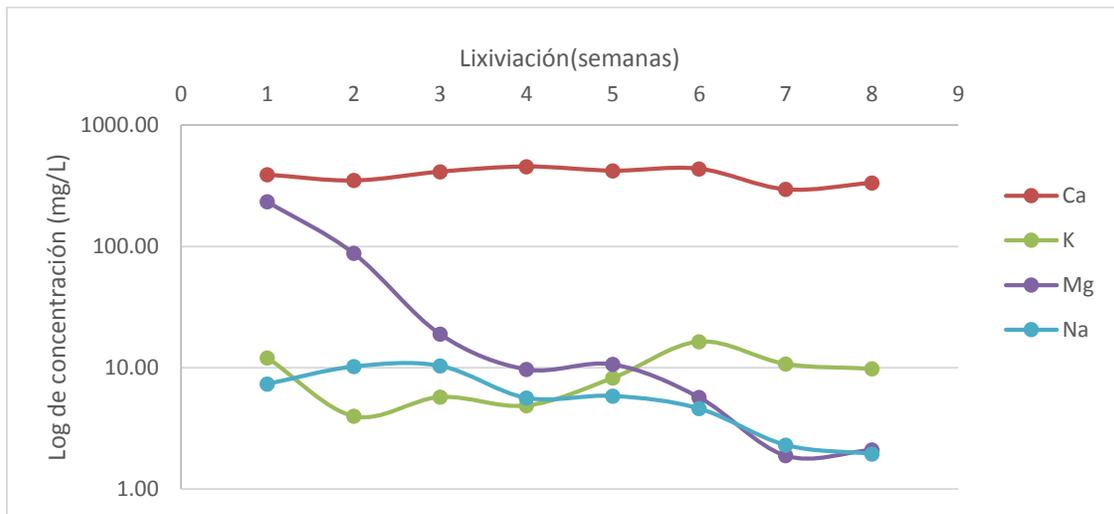
Gráfica 16. Comportamiento de Log de concentración vs semanas de lixiviación de elementos mayores en el ciclo 2 (Columna 3)

Se observa disminución de las concentraciones a medida que transcurren las semanas, con una disminución un poco más marcada para el Cu en la semana 5. Sin embargo la diferencia de concentraciones entre la columna 3 y 4 es bastante contrastante, con una carga alta de metales y metaloides en los lixiviados de la columna 4.

En cuanto a los elementos mayores, el Ca permanece casi constante mientras que el Mg tiene una disminución más marcada en comparación con los otros elementos durante todo el ciclo, respectivamente. El K presenta un aumento en la concentración en la semana 6 que desciende en la semana siguiente y se mantiene constante las 2 últimas semanas.



Gráfica 17. Comportamiento de Log de la concentración vs semanas de lixiviación de algunos metales y metaloides traza en el ciclo 2 (Columna 4).

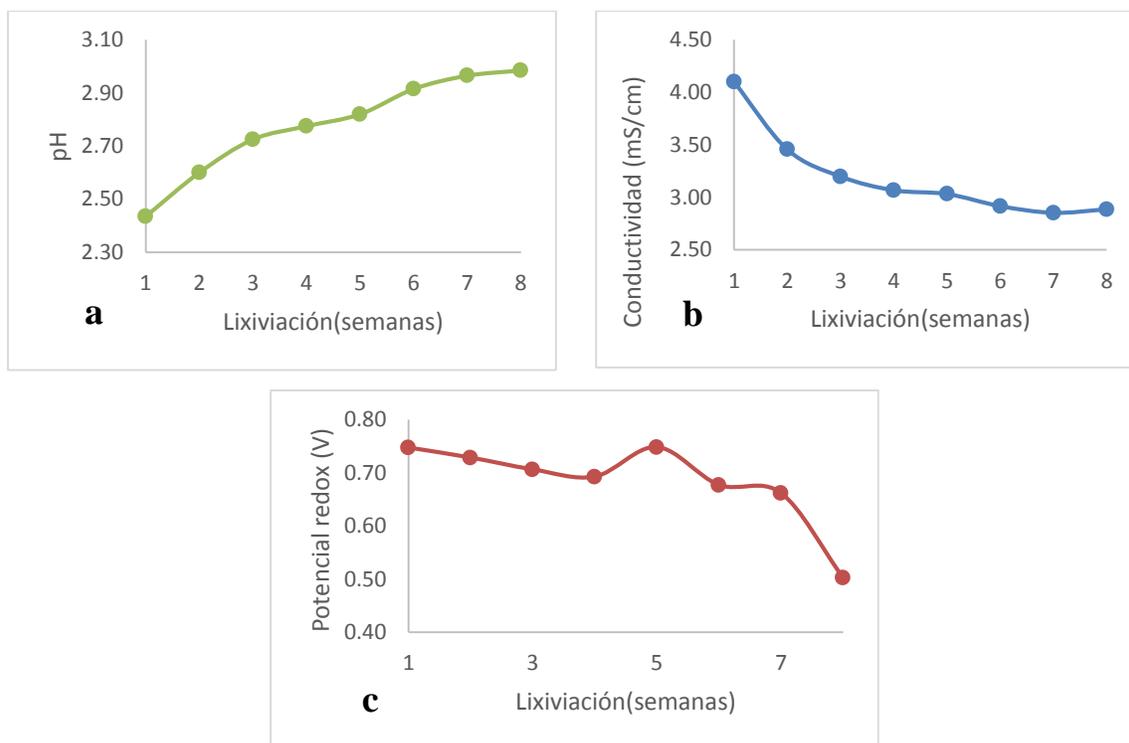


Gráfica 18. Comportamiento de Log de concentración vs semanas de lixiviación de elementos mayores en el ciclo 2 (Columna 4)

Tabla 20. Parámetros medidos en lixiviados de ciclo 2

<i>Semana</i>	<i>Columna</i>	<i>Muestra</i>	<i>pH</i>	<i>Cond. (mS/cm)</i>	<i>POR (mV)</i>	<i>Temp. prom. (°C)</i>
1	1	L1C1C2	2.44	4.101	747.40	20.07
	2	L1C2C2	1.91	8.073	808.25	22.47
	3	L1C3C2	1.78	9.842	760.10	22.63
	4	L1C4C2	1.49	29.17	629.85	22.33
2	1	L2C1C2	2.60	3.456	728.55	20.13
	2	L2C2C2	2.12	6.399	773.65	19.77
	3	L2C3C2	1.87	8.057	752.65	19.97
	4	L2C4C2	1.53	24.53	607.50	21.43
3	1	L3C1C2	2.73	3.198	706.40	23.23
	2	L3C2C2	2.17	5.259	744.35	23.10
	3	L3C3C2	2.04	6.671	737.80	23.05
	4	L3C4C2	2.04	9.832	591.45	23.33
4	1	L4C1C2	2.78	3.067	692.65	19.50
	2	L4C2C2	2.34	4.402	757.85	19.50
	3	L4C3C2	2.11	5.932	738.80	20.33
	4	L4C4C2	2.31	6.846	585.65	22.02
5	1	L5C1C2	2.82	3.031	748.35	22.98
	2	L5C2C2	2.29	4.573	791.10	22.52
	3	L5C3C2	2.03	6.351	736.55	22.72
	4	L5C4C2	2.66	6.661	557.85	22.88
6	1	L6C1C2	2.92	2.915	677.15	22.90
	2	L6C2C2	2.36	4.292	766.20	22.90
	3	L6C3C2	2.17	5.442	738.80	23.08
	4	L6C4C2	2.67	5.466	583.30	22.83
7	1	L7C1C2	2.97	2.852	661.85	22.88
	2	L7C2C2	2.45	4.012	697.60	22.37
	3	L7C3C2	2.23	5.050	724.50	22.93
	4	L7C4C2	2.66	4.862	603.00	22.62
8	1	L8C1C2	2.99	2.885	502.55	23.02
	2	L8C2C2	2.42	3.988	644.35	23.27
	3	L8C3C2	2.24	4.931	708.95	21.72
	4	L8C4C2	2.66	4.874	584.90	22.12

Se observan los pH más ácidos durante las primeras lixiviaciones y con el paso de las semanas no se incrementan los valores de forma significativa. Los lixiviados que salen de la columna 3 (que contienen las capas 5 y 6 correspondientes a la mitad del perfil) son quienes arrojan los valores de pH más ácidos con un leve aumento de este al atravesar la columna 4 pero a partir de la semana 4 (es decir después de pasar la totalidad del perfil del jal).

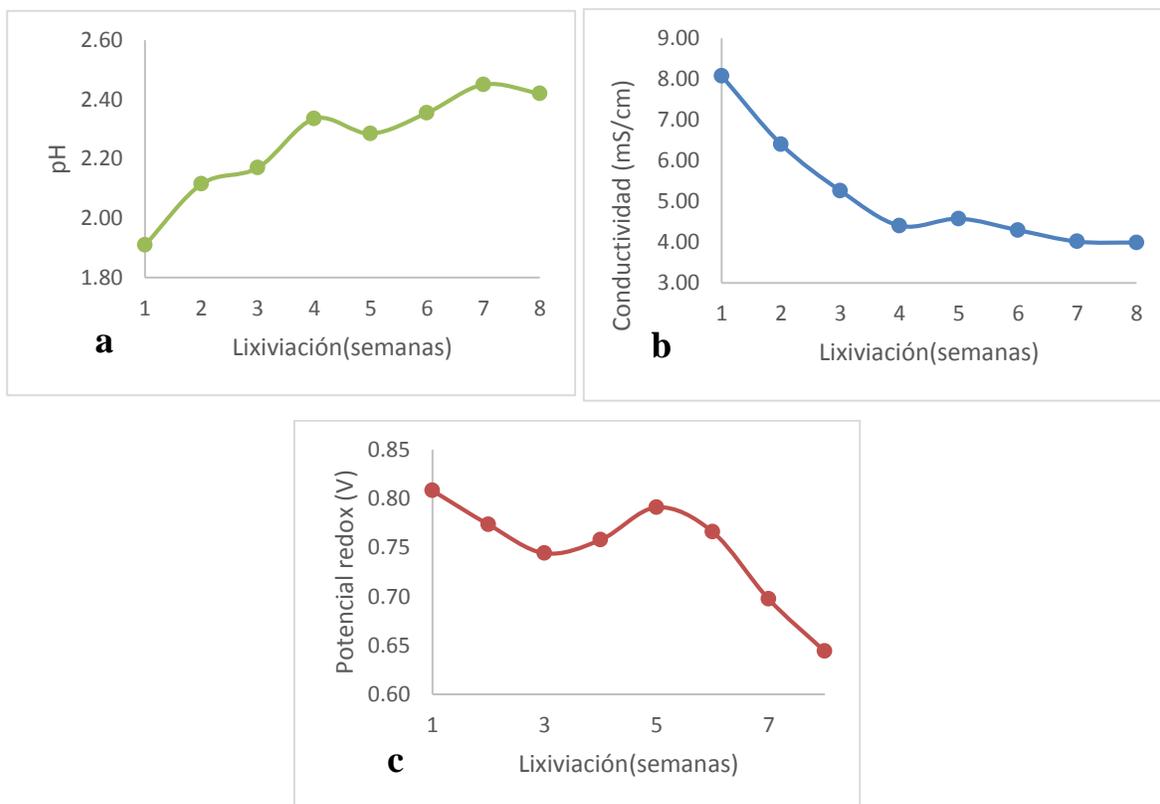


Gráfica 19. Variación de los parámetros de pH (a), conductividad eléctrica (b) y potencial redox (c) a lo largo del ciclo 2 de lixiviaciones (datos de la columna 1)

La gráfica 19 corresponde a las variaciones de parámetros medidos (pH, conductividad y POR) para la columna 1, que representa las capas superiores del perfil (1 y 2). Se aprecia una primera lixiviación con una descarga muy ácida que a lo largo de las semanas se va incrementando pero que no sobrepasa el pH 3.5. La conductividad eléctrica va decreciendo, pero hacia la semana 6 hasta la semana 8, las variaciones no son muy marcadas. Finalmente el potencial redox tiene tendencia a disminuir a lo largo de las semanas, sin embargo en la semana 5 se presenta un aumento que coincide con el aumento de las concentraciones de algunos elementos como Cd, Cu, Mn y Zn. Este aumento en la concentración se puede atribuir a una pausa en el ciclo de lixiviación debido al rompimiento de una de las columnas (columna 3), con lo cual estuvo en un periodo de sequía de 15 días.

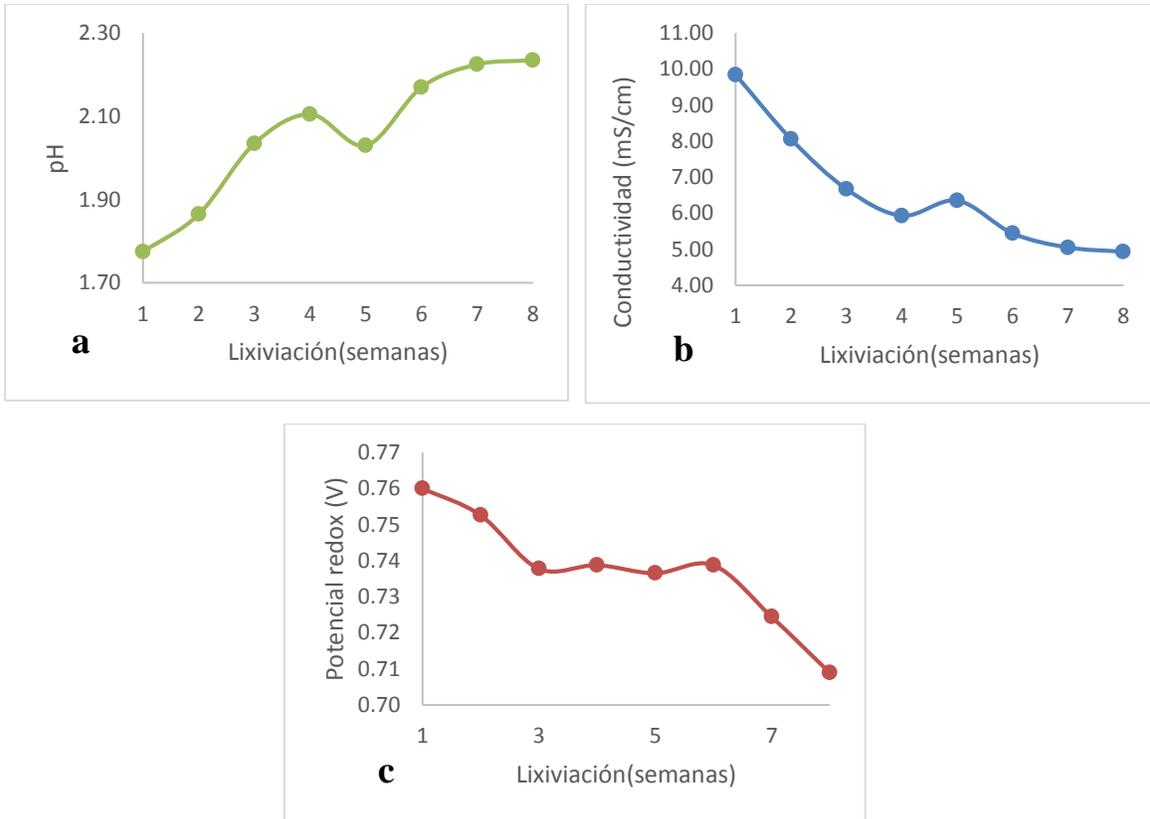
Aunque se presentó como un accidente, extendiendo a las condiciones de campo donde las lluvias no son controladas ni continuas (como el ciclo), podemos inferir que un leve periodo de sequía también aumenta posibilidad de lixiviación de algunos elementos (quizá un aumento en la solubilidad, por precipitación rápida de compuestos solubles cuya estructura contiene estos elementos) en la parte superior del perfil del jal 4.

La gráfica 20 muestra el comportamiento de los parámetros de pH, conductividad y POR de la columna 2. Se presentan variaciones para todos los casos en la lixiviación 5, descenso del pH, leve aumento en la conductividad y un marcado aumento en el potencial redox, que es consecuente con el comportamiento de la columna 1, no obstante en esta columna las concentraciones de los elementos adquieren una tendencia decreciente.



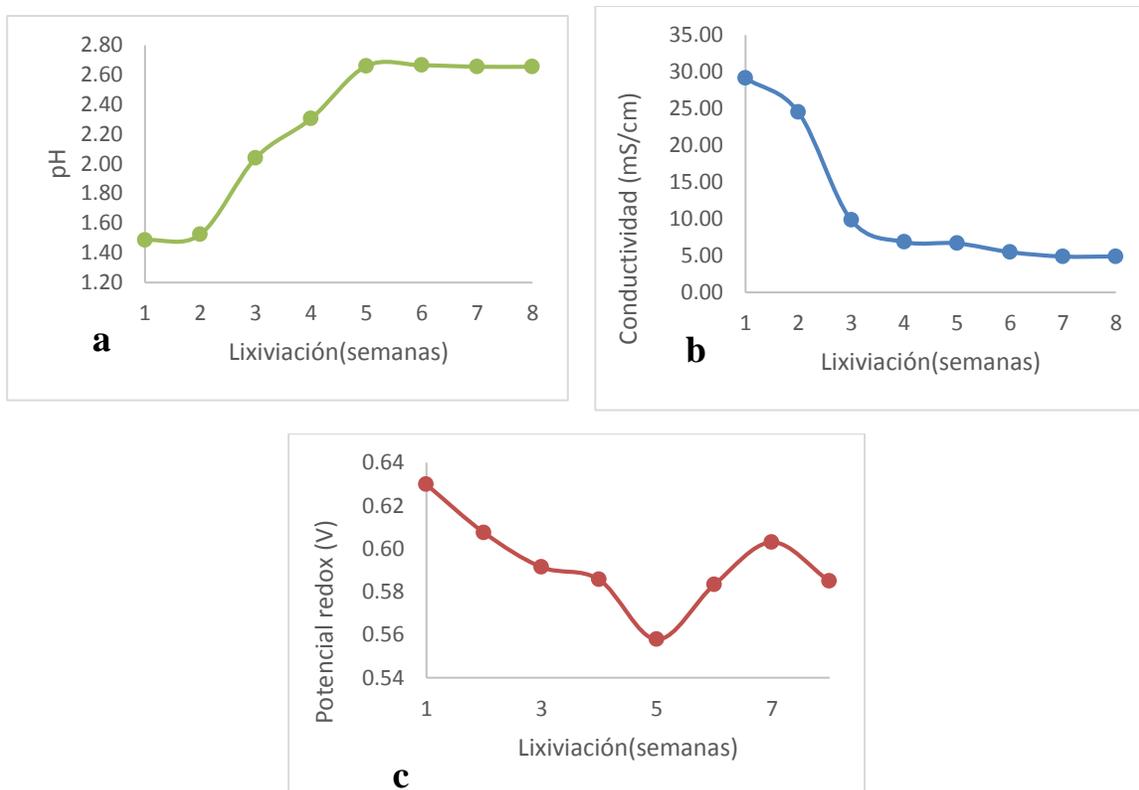
Gráfica 20. Variación de los parámetros de pH (a), conductividad eléctrica (b) y potencial redox (c) a lo largo del ciclo 2 de lixiviaciones (datos de la columna 2)

La gráfica 21 indica el comportamiento de la columna 3 durante las 8 semanas del ciclo 2. Son evidentes los valores fuera de la tendencia en la semana 5, pero corroboran los efectos de un receso en la irrigación (extrapolable a un cese en las precipitaciones durante un periodo de lluvias).



Gráfica 21. Variación de los parámetros de pH (a), conductividad eléctrica (b) y potencial redox (c) a lo largo del ciclo 2 de lixiviaciones (datos de la columna 3)

La gráfica 22 muestra el comportamiento de la columna 4 durante las 8 semanas del ciclo 2. Corresponde a las capas inferiores del perfil, y sus lixiviados han atravesado la totalidad del perfil, muestran un incremento en el pH hasta la semana 5, a partir de la cual el pH tiende a estabilizarse. Por su parte la conductividad eléctrica tienen un decaimiento en sus valores hasta la semana 3 a partir de la cual los valores se estabilizan aproximadamente entre 5 y 10 mS/cm. Y en cuanto al comportamiento del potencial redox se presenta una caída en el valor medido para la semana 5 pero un aumento en la semana 7.



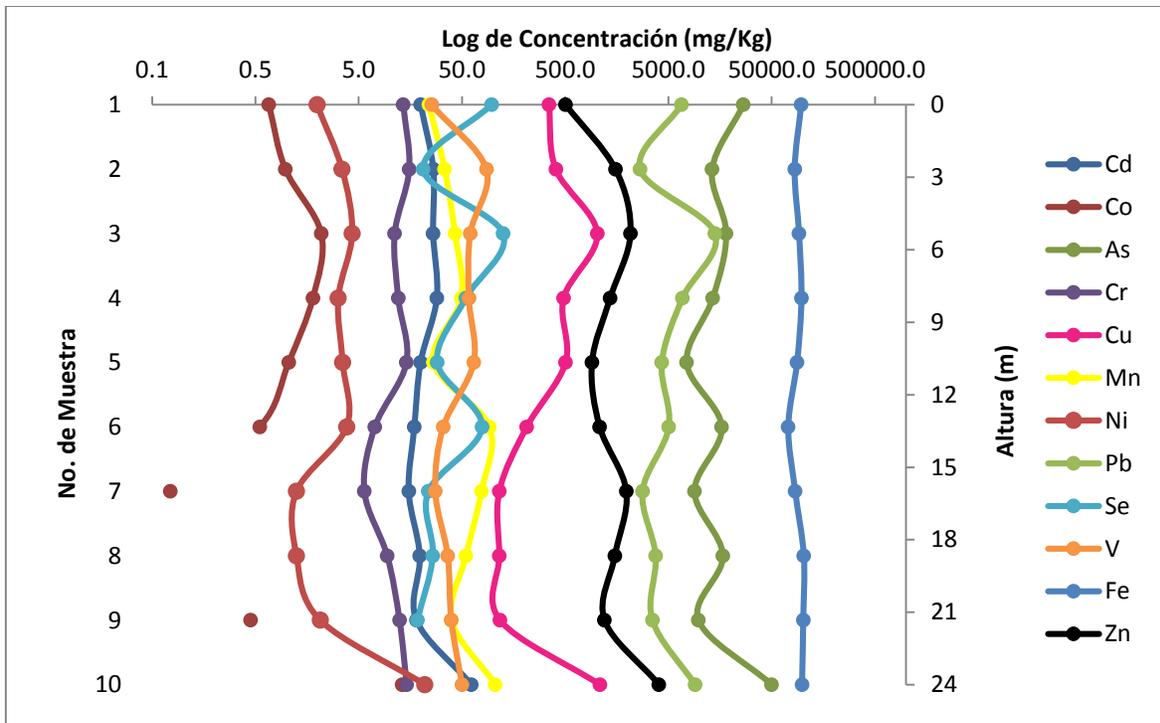
Gráfica 22. Variación de los parámetros de pH (a), conductividad eléctrica (b) y potencial redox (c) a lo largo del ciclo 2 de lixiviaciones (datos de la columna 4)

7.6 Caracterización pos lixiviación

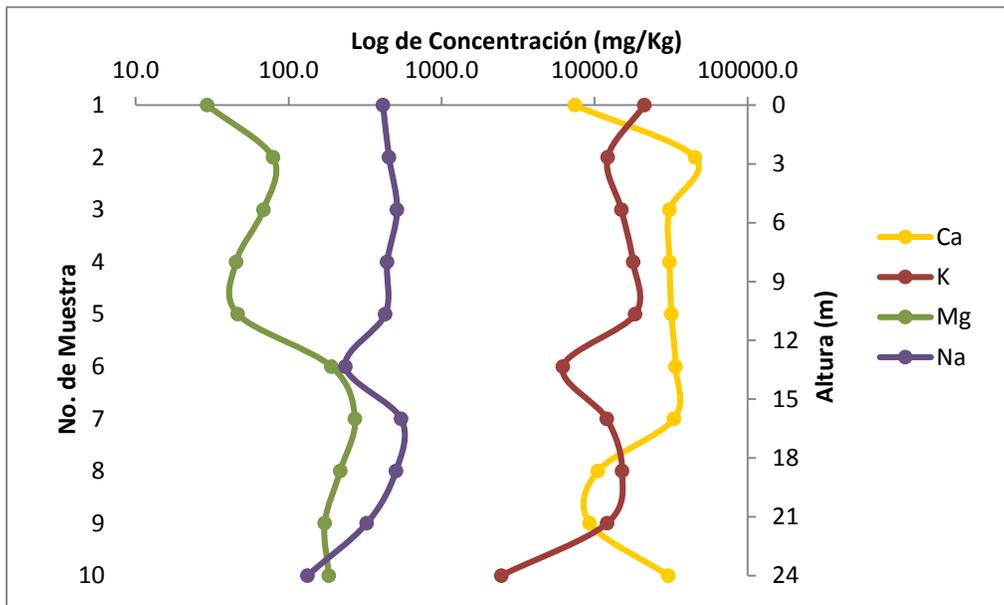
Para efectos de comparación, las muestras usadas dentro de las columnas de lixiviación, se analizaron por ICP-OES y DRX para determinar los cambios que pudieran haberse presentado durante el periodo de lixiviaciones (cambios a corto plazo- teniendo en cuenta que son jales históricos y han estado expuestos a intemperismo por más de 50 años). Los resultados de estos análisis se presentan a continuación.

7.6.1 Caracterización química final

Las concentraciones determinadas en cada una de las capas, después de los experimentos de lixiviación presentan ligeras variaciones que no son muy significativas comparadas con el análisis inicial realizado a las mismas. En general, las capas sostienen su tendencia en la liberación de metales y metaloides (tablas del Anexo 3, gráficas 23 y 24).



Gráfica 23. Concentración promedio pos-lixiviación de elementos traza en perfil de Jales 4 mediante ICP-OES



Gráfica 24. Concentración promedio pos-lixiviación de elementos mayores en perfil de Jales 4 mediante ICP-OES

7.6.2 Caracterización mineralógica final

Por su parte la mineralogía del perfil también se conserva, con la presencia en todas las capas, con jarosita y yeso en la estructura, así como brushita, sofiita y cuarzo en la mayoría de las muestras. En las capas inferiores, M8V y M8R, hay presencia de PbS_2 y pirita, respectivamente, pero a lo largo del perfil en esta evaluación, aparentemente no se encuentra esfalerita. Los difractogramas del perfil en general se presentan en el Anexo 4, a excepción de las capas M8V y M8R, a continuación:

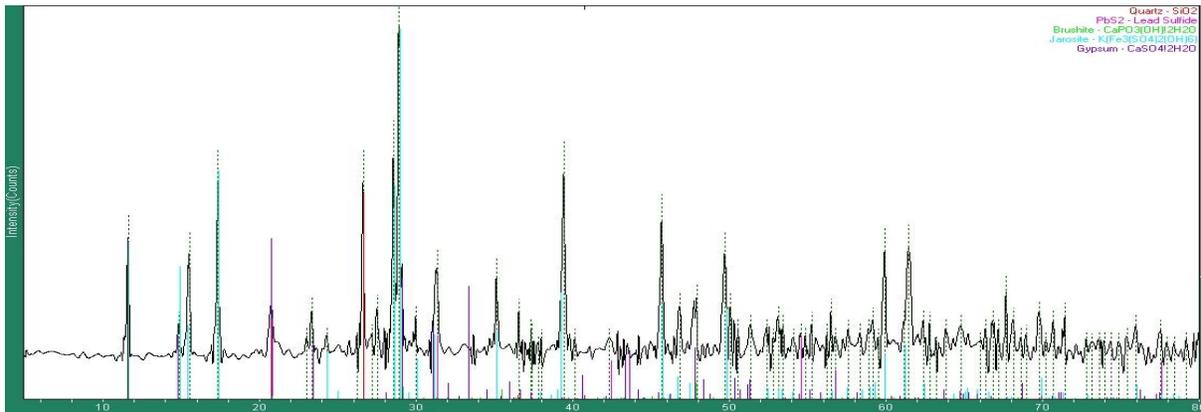


Figura 24. Difractograma final de la muestra M8V del perfil del jal 4 de Xichú

La muestra M8V presenta como mineral primario PbS_2 y cuarzo, mientras contiene minerales secundarios como: brushita, jarosita y yeso (similares a las otras capas del perfil).

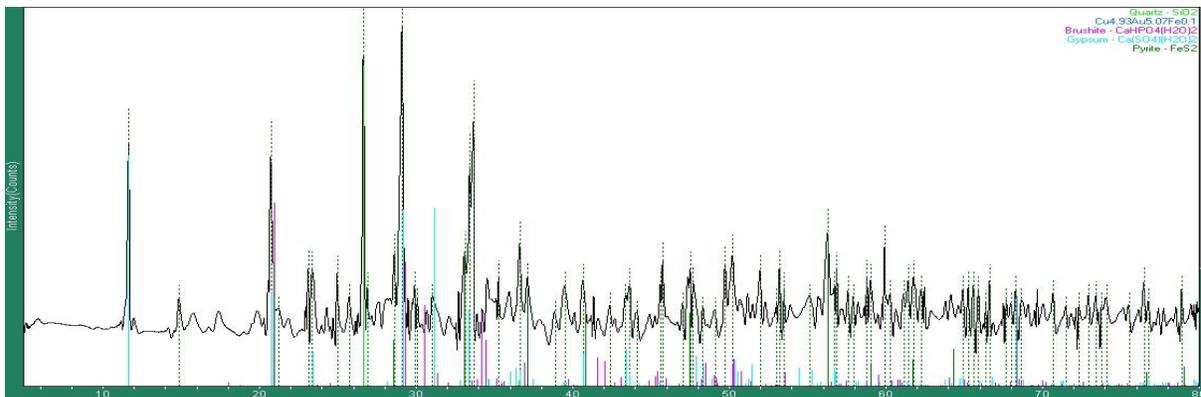


Figura 25. Difractograma final de la muestra M8R del perfil del jal 4 de Xichú

La muestra M8R contiene como mineral primario pirita y cuarzo, y como minerales secundarios brushita y yeso, además de la posible presencia del compuesto $Cu_{4.93}Au_{5.07}Fe_{0.1}$.

Para facilitar la comparación de las fases minerales encontradas, la tabla 21 presenta la mineralogía de las capas muestreadas para el jal 4 antes y después de los experimentos de lixiviación, a continuación:

Tabla 21. Comparación de la mineralogía del jal 4 de Xichú antes y después de los experimentos de lixiviación

Muestra	Inicial		Final	
	Primarios	Secundarios	Primarios	Secundarios
M1	Calcita, Cuarzo, Pirrotita, Magnetita	Brushita, Jarosita, Beudantita, Yeso	Cuarzo	Brushita, Jarosita, Yeso
M2	Cuarzo	Brushita, Jarosita, Beudantita, Ca ₂ Mn(AsO ₄)·2H ₂ O- Brandtite	Cuarzo	Brushita, Jarosita, Yeso, Sofiita, Cu ₄ Fe ₅ S ₈ - Haycockite
M3	Cuarzo	Brushita, Jarosita, Yeso, Sofiita, Cu ₆ Al ₂ (OH) ₁₆ CO ₃ ·4H ₂ O	-	Brushita, Jarosita, Yeso, Fe ₆ (OH) ₁₂ (CO ₃)-Green Rust
M4	Cuarzo, Esfalerita	Brushita, Jarosita, Yeso	-	Brushita, Jarosita, Sofiita, Cu ₆ Al ₂ (OH) ₁₆ CO ₃ ·4H ₂ O, Fe ₆ (OH) ₁₂ (CO ₃)-Green Rust
M5	Calcita, Cuarzo, Esfalerita	Brushita, Jarosita, Beudantita, Yeso, Fe ₆ (OH) ₁₂ (CO ₃)-Green Rust	-	Brushita, Jarosita, Yeso, Sofiita, Fe ₆ (OH) ₁₂ (CO ₃)- Green Rust
M6	Cuarzo, Arsenopirita	Brushita, Jarosita, Yeso, Sofiita	-	Brushita, Jarosita, Yeso, Sofiita, Fe ₆ (OH) ₁₂ (CO ₃)- Green Rust
M7	Cuarzo, PbS ₂	Brushita, Jarosita, Yeso, Sofiita, Fe ₆ (OH) ₁₂ (CO ₃)- Green Rust	Cuarzo	Brushita, Jarosita, Yeso
M8A	Esfalerita, Piroaurita	Brushita, Jarosita, Beudantita, Cu ₆ Al ₂ (OH) ₁₆ CO ₃ ·4H ₂ O, Fe ₆ (OH) ₁₂ (CO ₃)-Green Rust	Cuarzo	Brushita, Jarosita, Yeso
M8V	Calcita, Esfalerita, Pirita	Brushita, Jarosita, Beudantita, Yeso	Cuarzo, PbS ₂	Brushita, Jarosita, Yeso
M8R	Cuarzo, Esfalerita	Brushita, Yeso, Rozenita, MgSO ₄ ·4H ₂ O-Starkeyita, Cu ₃ AsS ₄ -Enargita	Cuarzo, Pirita	Brushita, Yeso, Cu _{4.93} Au _{5.07} Fe _{0.1}

7.7 Modelación geoquímica

Se tomaron las concentraciones de Fe determinadas por ICP-OES y las concentraciones de iones SO_4^{2-} del análisis por HPLC, en los lixiviados de la columna 4 del ciclo 2, correspondientes a las semanas 2 y 8 (inicio y final del ciclo, aproximadamente).

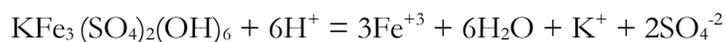
Se consideró una solución (de reacción) compuesta por: Fe^{2+} - SO_4^{2-} . A partir de esta consigna se determinó la fuerza iónica de los sistemas, y posteriormente a partir de valores tabulados de los coeficientes de actividad de los iones, se determinó una actividad aproximada.

C4- L2 Sistema inicial					
Elemento	Concentración (mg/L)	Peso molecular	Concentración (mol/L)	Coeficiente de actividad teórico de iones (*)	Actividad aproximada
Fe ²⁺	1.67E+03	5.58E+01	3.00E-02	4.00E-01	1.20E-02
SO ₄ ²⁻	1.77E+04	9.61E+01	1.84E-01	3.60E-01	6.62E-02
Fuerza iónica	0.427862038				

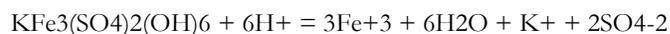
C4-L8 Sistema final					
Elemento	Concentración (mg/L)	Peso molecular	Concentración (mol/L)	Coeficiente de actividad teórico de iones(*)	Actividad aproximada
Fe ²⁺	1.79E+02	5.58E+01	3.20E-03	4.00E-01	1.28E-03
SO ₄ ²⁻	3.68E+03	9.61E+01	3.83E-02	3.60E-01	1.38E-02
Fuerza iónica	0.082915931				

(* Kielland, 1937)

Además, teniendo en cuenta las fase minerales más abundantes y más estables en los jales de Xichú: jarosita, yeso y cuarzo (encontradas en todas las capas a lo largo del perfil), se tomó como fase en el sistema la Jarosita-K usando la siguiente reacción:

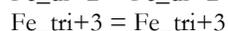
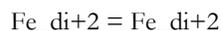


Que en el PHREEQC se introduce como:



De esta forma se propuso un sistema simple para la evaluación de la oxidación del Fe^{2+} a Fe^{3+} bajo condiciones oxidantes, es decir con O_2 en fase de equilibrio, y con presencia de fase Jarosita-K.

Se consideraron como especies en solución:



$\text{Fe}_{\text{di}+2} + \text{H}_2\text{O} = \text{Fe}_{\text{diOH}+} + \text{H}^+$
 $\text{CO}_3^{2-} + \text{Fe}_{\text{di}+2} = \text{Fe}_{\text{diCO}_3}$
 $\text{Fe}_{\text{di}+2} + \text{HCO}_3^- = \text{Fe}_{\text{diHCO}_3^+}$
 $\text{Fe}_{\text{di}+2} + \text{SO}_4^{2-} = \text{Fe}_{\text{diSO}_4}$
 $\text{Fe}_{\text{di}+2} + \text{HSO}_4^- = \text{Fe}_{\text{diHSO}_4^+}$
 $\text{Fe}_{\text{di}+2} + 2\text{HS}^- = \text{Fe}_{\text{di}}(\text{HS})_2$
 $\text{Fe}_{\text{di}+2} + 3\text{HS}^- = \text{Fe}_{\text{di}}(\text{HS})_3^-$
 $\text{F}^- + \text{Fe}_{\text{di}+2} = \text{Fe}_{\text{diF}^+}$
 $\text{Fe}_{\text{tri}+3} + \text{H}_2\text{O} = \text{Fe}_{\text{triOH}+2} + \text{H}^+$
 $\text{Fe}_{\text{tri}+3} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}_{\text{tri}}(\text{OH})_2^+ + 2\text{H}^+$
 $\text{Fe}_{\text{tri}+3} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}_{\text{tri}}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+$
 $\text{Fe}_{\text{tri}+3} + 4\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}_{\text{tri}}(\text{OH})_4^- + 4\text{H}^+$
 $2\text{Fe}_{\text{tri}+3} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}_{\text{tri}2}(\text{OH})_2^{+4} + 2\text{H}^+$
 $3\text{Fe}_{\text{tri}+3} + 4\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}_{\text{tri}3}(\text{OH})_4^{+5} + 4\text{H}^+$
 $\text{Fe}_{\text{tri}+3} + \text{SO}_4^{2-} = \text{Fe}_{\text{triSO}_4}$
 $\text{Fe}_{\text{tri}+3} + \text{HSO}_4^- = \text{Fe}_{\text{triHSO}_4^{+2}}$
 $\text{Fe}_{\text{tri}+3} + 2\text{SO}_4^{2-} = \text{Fe}_{\text{tri}}(\text{SO}_4)_2^-$
 $\text{F}^- + \text{Fe}_{\text{tri}+3} = \text{Fe}_{\text{triF}+2}$
 $2\text{F}^- + \text{Fe}_{\text{tri}+3} = \text{Fe}_{\text{triF}_2^+}$
 $3\text{F}^- + \text{Fe}_{\text{tri}+3} = \text{Fe}_{\text{triF}_3}$

Y como condiciones en la solución:

```

temp    25
pH      5
pe      10 O2(g) -0.67
redox   pe
units   mol/l

```

En donde pH y pe (con conversión desde Eh, en mV) corresponden a los valores medidos para la solución de entrada a las columnas de lixiviación.

Cómo se mencionó anteriormente se tomó como fase en equilibrio el O₂ con un índice de saturación de -0.67 (definido en el ejemplo 9 del PHREEQC), cuyo valor es considerado en el bloque de “FASES EN EQUILIBRIO” o “EQUILIBRIUM PHASES”.

Para el bloque de “TASAS” o “RATES” se considera la siguiente ecuación de Singer y Stumm (1970) para la tasa de oxidación de Fe²⁺ por O₂ en agua:

$$\frac{dm_{\text{Fe}^{2+}}}{dt} = -(2.91e^{-9} + 1.33e^{12} \times \alpha_{\text{OH}^-}^2 \times P_{\text{O}_2}) \times m_{\text{Fe}^{2+}}$$

Que se introduce en la línea con el número 30 del bloque:

```

RATES
  Fe_di_ox
-start
10 Fe_di = TOT ("Fe_di")
20 p_o2 = SR ("O2 (g)")
30 moles = (2.91e-9 + 1.33e12 * (ACT ("OH-")) ^2 * p_o2) * Fe_di * TIME
200 SAVE moles

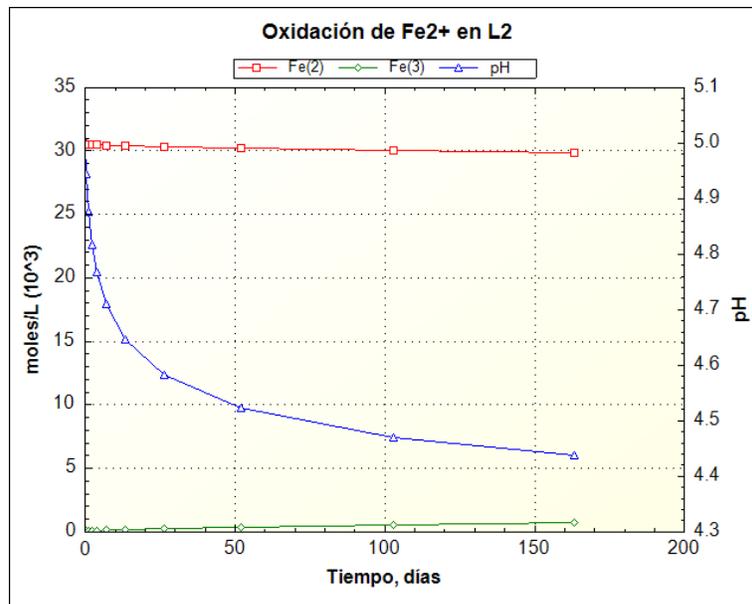
```

Finalmente en el bloque “CINÉTICA” o “KINETICS” se ponen 10 pasos de reacción (“steps”) que vienen dados en segundos y corresponden a 1, 2, 4, 8, 16, 32, 64, 128 y 150 días, que sería equivalente a un periodo de tiempo a corto plazo, teniendo en cuenta que son jales históricos. Se introducen en el software de la siguiente forma:

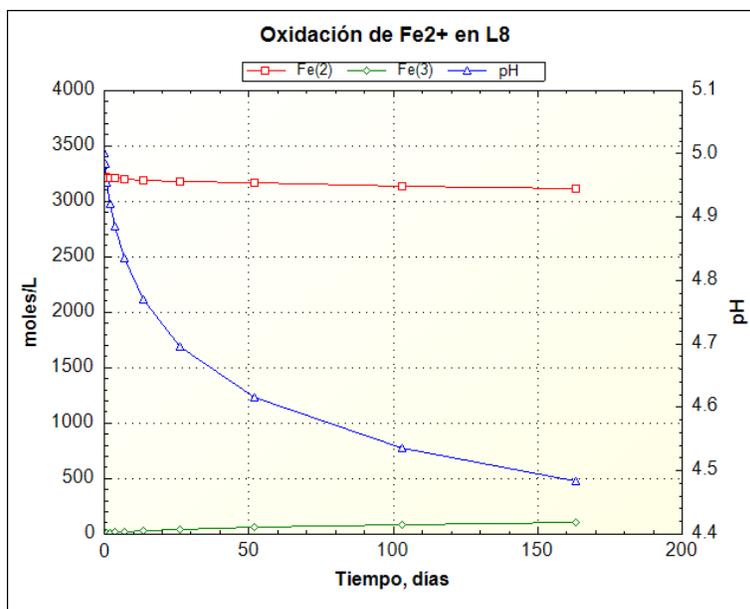
-steps 1440 2880 4320 5760 11520 23040 46080 92160 184320 216000

Las gráficas que indican la cinética de reacción del Fe^{2+} a Fe^{3+} (Gráficas 25-26) consideran un sistema simple con una solución compuesta por Fe^{2+} y SO_4^{2-} , en presencia de O_2 atmosférico (como ocurriría en los jales).

Se tiene una concentración de Fe^{2+} que va decreciendo conforme el oxígeno va oxidándolo a Fe^{3+} cuya concentración, per se, va aumentando, esto de igual forma en las dos lixiviaciones. El parámetro de pH va disminuyendo, es decir se va acidificando conforme ocurre la oxidación, baja de 5.0 a 4.4 en la lixiviación 2, y de 5.0 a 4.5 en la lixiviación 8.



Gráfica 25. Modelación de la oxidación de Fe^{2+} a Fe^{3+} basados en datos de la lixiviación 2 del ciclo 2 para un sistema $Fe^{2+} - SO_4^{2-}$ con presencia de Jarosita-K



Gráfica 26. Modelación de la oxidación de Fe²⁺ a Fe³⁺ basados en datos de la lixiviación 8 del ciclo 2 para un sistema Fe²⁺ - SO₄²⁻ con presencia de Jarosita-K

Posteriormente se evaluó el comportamiento de este y otros sistemas un más complejos (considerando otros elementos) a valores de pH y Eh obtenidos en los experimentos de lixiviación en columnas, mediante el GWB. Los diagramas de Pourbaix (diagramas Eh vs pH) se presentan junto con los resultados arrojados por el software de las especies en solución y minerales bajo esas condiciones. Los diagramas se efectuaron para el ion SO₄²⁻.

Sistema 1: H₂O - SO₄²⁻ - Fe²⁺ - K⁺

Inicial

T = 25 °C
P = 1.013 bar (1 atm)
Actividad H₂O = 1
Actividad SO₄²⁻ = 6.62x10⁻³
Actividad Fe²⁺ = 1.20x10⁻²
Actividad K⁺ = 7.74x10⁻⁵

Final

T = 25 °C
P = 1.013 bar (1 atm)
Actividad H₂O = 1
Actividad SO₄²⁻ = 1.38x10⁻²
Actividad Fe²⁺ = 1.28x10⁻³
Actividad K⁺ = 1.90x10⁻⁴

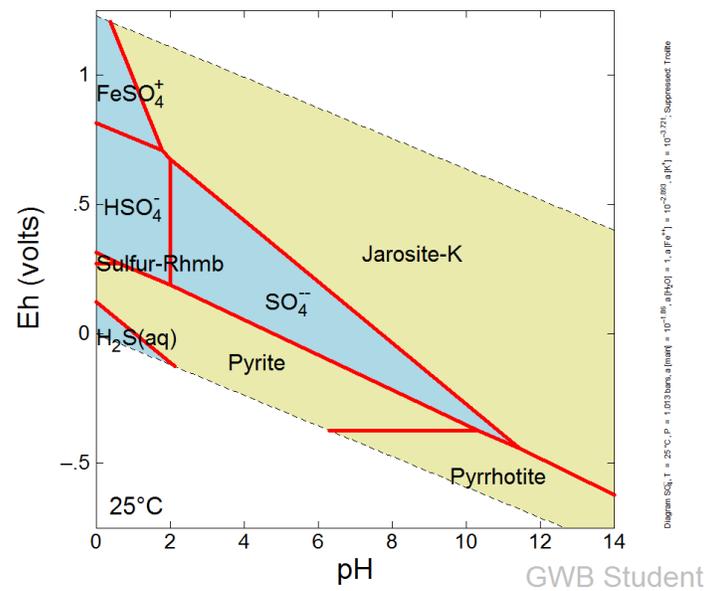
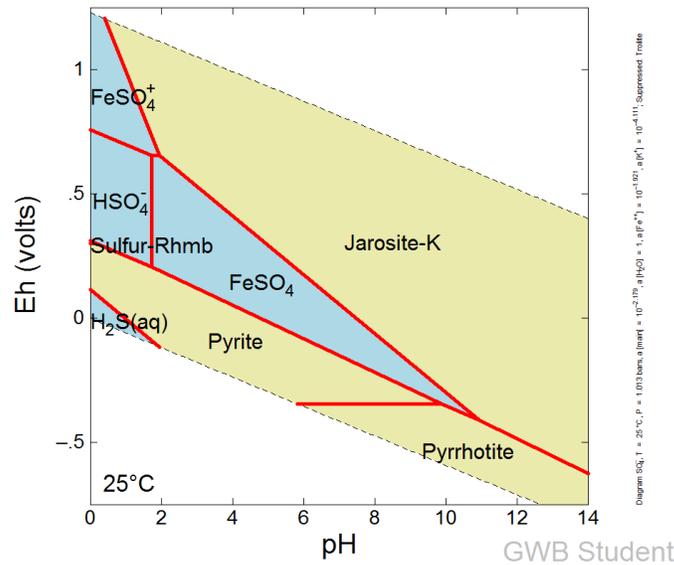


Figura 26. Diagramas Eh – pH. Sistema 1: H₂O - SO₄²⁻ - Fe²⁺ - K⁺ a) inicial, b) final

Los diagramas (inicial y final) para el sistema 1, muestran los minerales o compuestos sólidos (en color gris) y las especies en solución (en color azul) que se asume están presentes dentro de los jales, siendo este el sistema más simple. Los compuestos en color gris de la parte inferior del diagrama, pirita y pirrotita, son esencialmente los minerales primarios que podrían encontrarse dentro de la pila de jales, y más importante, la línea horizontal entre estos dos minerales primarios tiene dependencia solo del Eh y se encuentra por encima de -0.5.

En solución acuosa se tendría FeSO_4 en el sistema inicial, y para el sistema final iones SO_4^{2-} en solución, puesto que la línea vertical que los divide de la especie acuosa HSO_4^- , es dependiente solo del pH, que está por encima de 2, correspondiente a los valores de pH obtenidos tanto para los experimentos batch como para los lixiviados. Hacia la parte superior del diagrama se tiene otro compuesto sólido considerado secundario, Jarosita-K, que efectivamente fue determinada por DRX en todas las capas del perfil del jal de Xichú.

Los resultados indican 28 especies y minerales, donde no se considera en el diagrama el mineral Troilite:

SO_4^{2-}	H_2SO_4	S_5^-	Mercallite
HS^-	HSO_4^-	S_6^-	Misenite
$\text{Fe}(\text{SO}_4)_2^-$	KSO_4^-	Arcanite	Pyrite
FeHSO_4^{++}	S^-	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_{3(c)}$	Pyrrhotite
FeSO_4^0	S_2^-	$\text{FeSO}_{4(c)}$	Sulfur-Rhmb
FeSO_4^+	S_3^-	Jarosite-K	$\text{H}_2\text{S}_{(g)}$
$\text{H}_2\text{S}_{(aq)}$	S_4^-	Melanterite	$\text{S}_{2(g)}$

Sistema 2: $\text{H}_2\text{O} - \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{AsO}_4^- - \text{Fe}^{2+} - \text{K}^+$

Inicial

T = 25 °C
 P = 1.013 bar (1 atm)
 Actividad $\text{H}_2\text{O} = 1$
 Actividad $\text{SO}_4^{2-} = 6.62 \times 10^{-2}$
 Actividad $\text{H}_2\text{AsO}_4^- = 2.54 \times 10^{-3}$
 Actividad $\text{Fe}^{2+} = 1.20 \times 10^{-2}$
 Actividad $\text{K}^+ = 7.74 \times 10^{-5}$

Final

T = 25 °C
 P = 1.013 bar (1 atm)
 Actividad $\text{H}_2\text{O} = 1$
 Actividad $\text{SO}_4^{2-} = 1.38 \times 10^{-2}$
 Actividad $\text{H}_2\text{AsO}_4^- = 1.16 \times 10^{-4}$
 Actividad $\text{Fe}^{2+} = 1.28 \times 10^{-3}$
 Actividad $\text{K}^+ = 1.90 \times 10^{-4}$

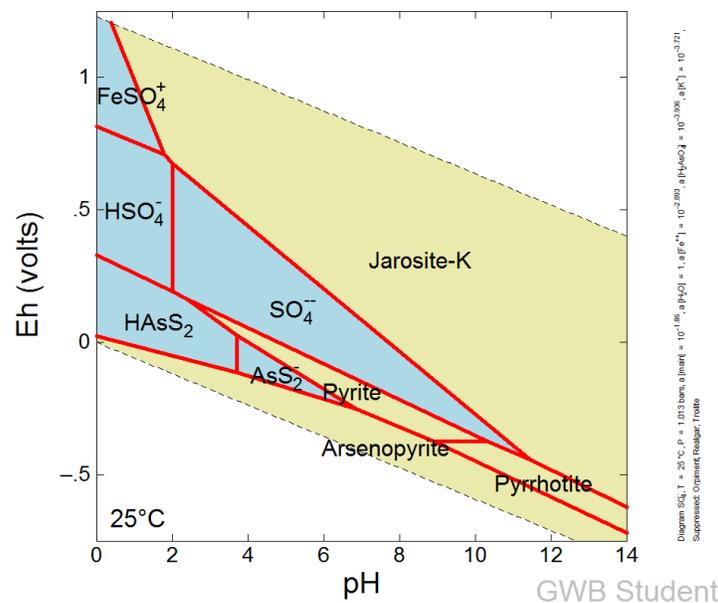
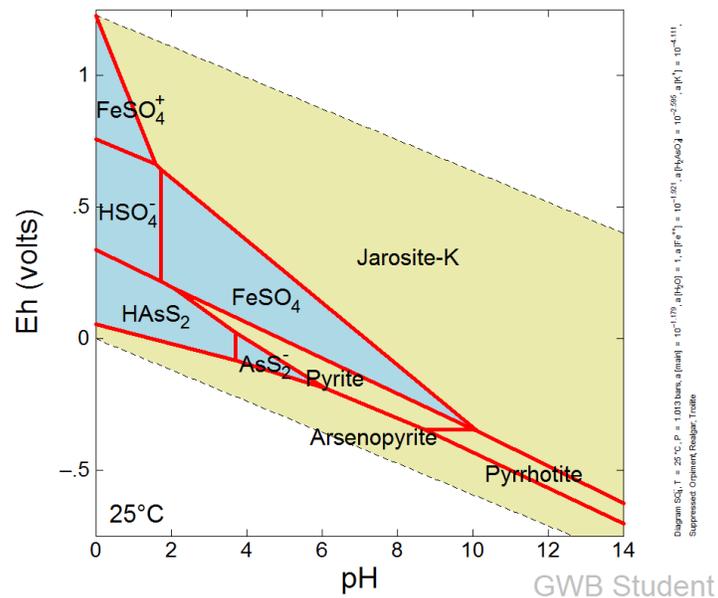


Figura 27. Diagramas Eh – pH. Sistema 2: $H_2O - SO_4^{2-} - H_2AsO_4^- - Fe^{2+} - K^+$ a) inicial, b) final

Los diagramas (inicial y final) para el sistema 2, consideran la especie $H_2AsO_4^-$, teniendo en cuenta que el As dentro de este compuesto presenta un estado de oxidación de +5. Se introduce esta especie puesto que las concentraciones de As encontradas en las muestras del perfil de los jales de Xichú son significativamente altas, determinadas por ICP-OES con previa digestión de

las muestras, es decir, sería la especie de As menos móvil, puesto que se encuentra contenida dentro de la matriz del residuo.

Como sulfuros primarios se presentan pirita y arsenopirita en el campo reductor, minerales que efectivamente aparecen dentro de la mineralogía característica del depósito determinado por DRX.

Hacia la parte superior del diagrama se tiene como mineral secundario jarosita-k nuevamente.

Los resultados indican presencia de 31 especies y minerales, donde no se consideran en el diagrama los minerales Orpiment, Realgar y Troilite:

SO_4^-	H_2SO_4	S_5^-	Mercallite
HS^-	HAsS_2	S_6^-	Misenite
AsS_2^-	HSO_4^-	Arcanite	Pyrite
$\text{Fe}(\text{SO}_4)_2^-$	KSO_4^-	Arsenopyrite	Pyrrhotite
FeHSO_4^{++}	S^-	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3(c)$	Sulfur-Rhmb
FeSO_4^0	S_2^-	$\text{FeSO}_4(c)$	$\text{H}_2\text{S}_{(g)}$
FeSO_4^+	S_3^-	Jarosite-K	$\text{S}_{2(g)}$
$\text{H}_2\text{S}_{(aq)}$	S_4^-	Melanterite	

Sistema 3: $\text{H}_2\text{O} - \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{AsO}_4^- - \text{Fe}^{2+} - \text{K}^+ - \text{Ca}^{2+}$

Inicial

T = 25 °C
 P = 1.013 bar (1 atm)
 Actividad $\text{H}_2\text{O} = 1$
 Actividad $\text{SO}_4^{2-} = 6.62 \times 10^{-2}$
 Actividad $\text{H}_2\text{AsO}_4^- = 2.54 \times 10^{-3}$
 Actividad $\text{Fe}^{2+} = 1.20 \times 10^{-2}$
 Actividad $\text{K}^+ = 7.74 \times 10^{-5}$
 Actividad $\text{Ca}^{2+} = 3.49 \times 10^{-3}$

Final

T = 25 °C
 P = 1.013 bar (1 atm)
 Actividad $\text{H}_2\text{O} = 1$
 Actividad $\text{SO}_4^{2-} = 1.38 \times 10^{-2}$
 Actividad $\text{H}_2\text{AsO}_4^- = 1.16 \times 10^{-4}$
 Actividad $\text{Fe}^{2+} = 1.28 \times 10^{-3}$
 Actividad $\text{K}^+ = 1.90 \times 10^{-4}$
 Actividad $\text{Ca}^{2+} = 3.34 \times 10^{-3}$

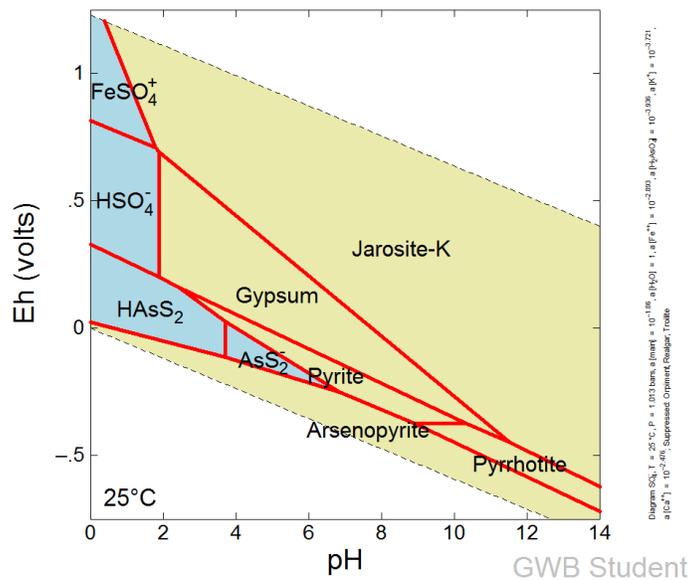
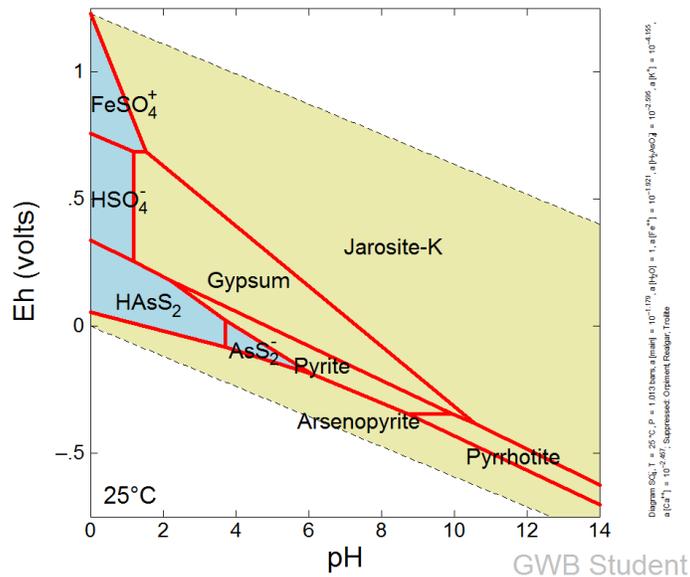


Figura 28. Diagramas Eh – pH. Sistema 3: $H_2O - SO_4^{2-} - H_2AsO_4^- - Fe^{2+} - K^+ - Ca^{2+}$ a) inicial, b) final

El diagrama para el sistema 3 (inicial y final) introduce el Ca^{2+} , que de los elementos mayores determinados por ICP-OES es el más abundante en los jales de Xichú. Se atribuye esto a la presencia de calizas y lutitas como parte de la geología local (Fm Soyatal – Mezcala, del cretácico superior), que es parte de la roca encajonate del depósito de tipo skarn.

Los resultados indican la presencia de 36 especies y minerales, pero no se consideran en el diagrama los minerales Orpiment, Realgar y Troilite:

SO_4^-	H_2SO_4	S_6^-	Jarosite-K
HS^-	HAsS_2	Anhydrite	Melanterite
AsS_2^-	HSO_4^-	Arcanite	Mercallite
CaSO_4	KSO_4^-	Arsenopyrite	Misenite
$\text{Fe}(\text{SO}_4)_2^-$	S^-	Bassanite	Pyrite
FeHSO_4^{++}	S_2^-	$\text{CaSO}_4^{1/2}\text{H}_2\text{O}(\text{beta})$	Pyrrhotite
FeSO_4^0	S_3^-	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3(\text{c})$	Sulfur-Rhmb
FeSO_4^+	S_4^-	$\text{FeSO}_4(\text{c})$	$\text{H}_2\text{S}_{(\text{g})}$
$\text{H}_2\text{S}_{(\text{aq})}$	S_5^-	Gypsum	$\text{S}_{2(\text{g})}$

Sistema 4: $\text{H}_2\text{O} - \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{AsO}_4^- - \text{Fe}^{2+} - \text{K}^+ - \text{Ca}^{2+} - \text{Cu}^{2+} - \text{Zn}^{2+}$

Inicial

$$T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$P = 1.013 \text{ bar (1 atm)}$$

$$\text{Actividad } \text{H}_2\text{O} = 1$$

$$\text{Actividad } \text{SO}_4^{2-} = 6.62 \times 10^{-2}$$

$$\text{Actividad } \text{H}_2\text{AsO}_4^- = 2.54 \times 10^{-3}$$

$$\text{Actividad } \text{Fe}^{2+} = 1.20 \times 10^{-2}$$

$$\text{Actividad } \text{K}^+ = 7.74 \times 10^{-5}$$

$$\text{Actividad } \text{Ca}^{2+} = 3.49 \times 10^{-3}$$

$$\text{Actividad } \text{Cu}^{2+} = 7.38 \times 10^{-4}$$

$$\text{Actividad } \text{Zn}^{2+} = 8.42 \times 10^{-4}$$

Final

$$T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$P = 1.013 \text{ bar (1 atm)}$$

$$\text{Actividad } \text{H}_2\text{O} = 1$$

$$\text{Actividad } \text{SO}_4^{2-} = 1.38 \times 10^{-2}$$

$$\text{Actividad } \text{H}_2\text{AsO}_4^- = 1.16 \times 10^{-4}$$

$$\text{Actividad } \text{Fe}^{2+} = 1.28 \times 10^{-3}$$

$$\text{Actividad } \text{K}^+ = 1.90 \times 10^{-4}$$

$$\text{Actividad } \text{Ca}^{2+} = 3.34 \times 10^{-3}$$

$$\text{Actividad } \text{Cu}^{2+} = 1.31 \times 10^{-5}$$

$$\text{Actividad } \text{Zn}^{2+} = 4.44 \times 10^{-5}$$

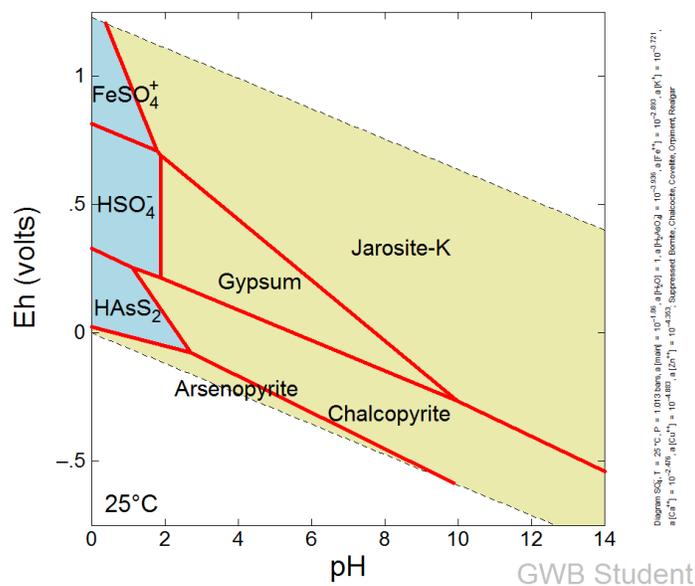
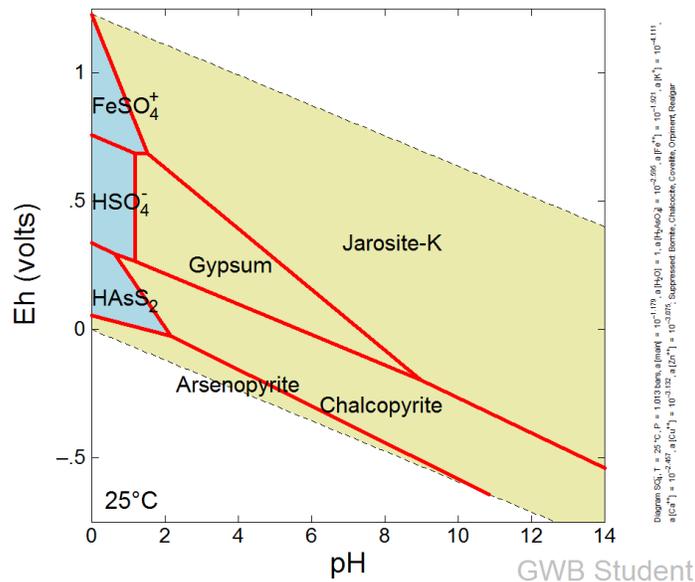


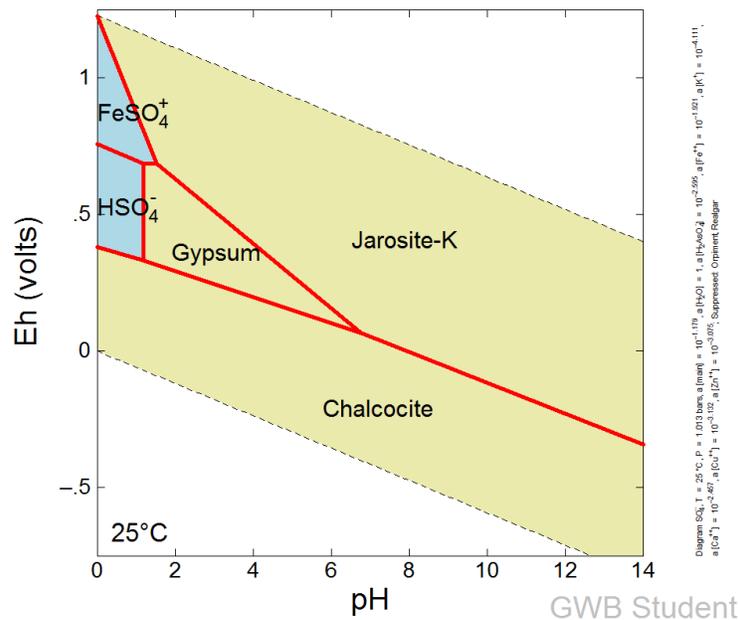
Figura 29. Diagramas Eh – pH. Sistema 4: H₂O – SO₄²⁻ – H₂AsO₄⁻ – Fe²⁺ – K⁺ – Ca²⁺ – Cu²⁺ – Zn²⁺ a) inicial, b) final

Finalmente los diagramas (inicial y final) para el sistema 4, consideran Cu²⁺ y Zn²⁺, elementos presentes en la mineralogía del jal, especialmente el Zn, con esfalerita como mineral primario. Se presentan además otros minerales primarios: calcopirita y arsenopirita (dentro del diagrama), y pirita (FeS₂), esfalerita (ZnS₂) y calcocita (Cu₂S) (en los resultados de minerales y especies presentes).

Los resultados indican presencia de 43 especies y minerales, pero no se consideran en el diagrama los minerales Chalcocite, Bornite, Covellite, Orpiment y Realgar:

SO_4^-	$\text{H}_2\text{S}_{(\text{aq})}$	S_5^-	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \text{ (c)}$	Sphalerite
HS^-	H_2SO_4	S_6^-	$\text{FeSO}_4 \text{ (c)}$	Sulfur-Rhomb
AsS_2^-	HAsS_2	ZnSO_4	Gypsum	Troilite
CaSO_4	HSO_4^-	Anhydrite	Jarosite-K	Wurtzite
CuSO_4	KSO_4^-	Arcanite	Melanterite	$\text{H}_2\text{S}_{(\text{g})}$
$\text{Fe}(\text{SO}_4)_2^-$	S^-	Arsenopyrite	Mercallite	$\text{S}_{2(\text{g})}$
FeHSO_4^{++}	S_2^-	Bassanite	Misenite	
FeSO_4^0	S_3^-	$\text{CaSO}_4^{1/2}\text{H}_2\text{O}(\text{beta})$	Pyrite	
FeSO_4^+	S_4^-	Chalcopyrite	Pyrrhotite	

Por su parte, los diagramas (inicial y final) donde se considera la calcocita son:



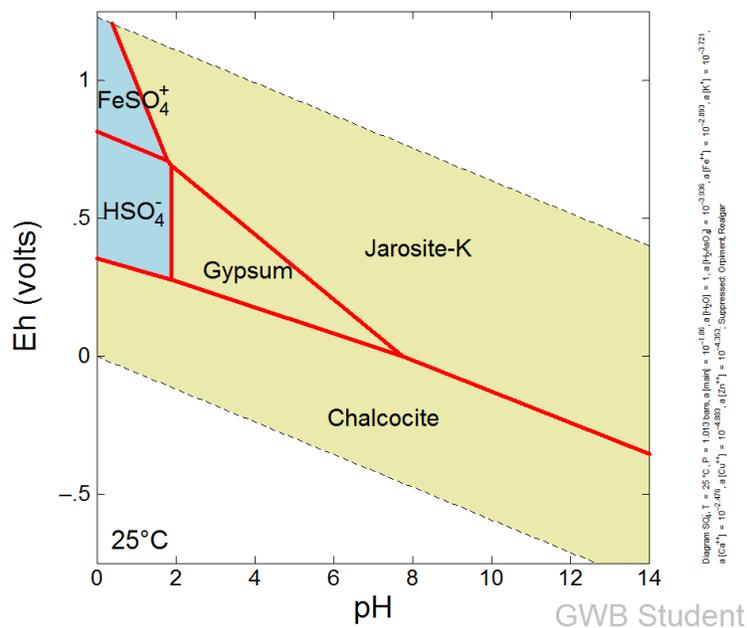


Figura 30. Diagramas Eh – pH. Sistema 4: H₂O – SO₄²⁻ – H₂AsO₄⁻ – Fe²⁺ – K⁺ – Ca²⁺ – Cu²⁺ – Zn²⁺ a) inicial, b) final. Que consideran calcocita.

Y se indica la presencia de 45 especies y minerales (donde no se considera el Realgar y el Oropimente):

SO ₄ ⁻	H ₂ S _(aq)	S ₅ ⁻	Chalcocite	Misenite
HS ⁻	H ₂ SO ₄	S ₆ ⁻	Chalcopyrite	Pyrite
AsS ₂ ⁻	HAsS ₂	ZnSO ₄	Covellite	Pyrrhotite
CaSO ₄	HSO ₄ ⁻	Anhydrite	Fe ₂ (SO ₄) ₃ (c)	Sphalerite
CuSO ₄	KSO ₄ ⁻	Arcanite	FeSO ₄ (c)	Sulfur-Rhmb
Fe(SO ₄) ₂ ⁻	S ⁻	Arsenopyrite	Gypsum	Troilite
FeHSO ₄ ⁺⁺	S ₂ ⁻	Bassanite	Jarosite-K	Wurtzite
FeSO ₄ ⁰	S ₃ ⁻	Bornite	Melanterite	H ₂ S _(g)
FeSO ₄ ⁺	S ₄ ⁻	CaSO ₄ ^{1/2} H ₂ O(beta)	Mercallite	S ₂ (g)

8 DISCUSIÓN

8.1 Caracterización química

Los resultados del análisis por ICP-OES de las muestras del perfil de jales, revelan un enriquecimiento de metales en las capas inferiores del perfil del jal (capas M8A, M8V y M8R). Ese transporte de elementos hacia abajo contribuye a la formación de capas cementadas, que se observan en campo como placas sólidas de mineral de color rojo marrón, que pueden referirse a oxi (hidróxidos) de Fe (III).

En general, se observan concentraciones elevadas de Fe, As, Pb, Zn y Cu a lo largo de todo el perfil, lo cual es consecuente con la mineralogía primaria del yacimiento, que estaría dada por pirita, calcopirita, arsenopirita y esfalerita. Sin embargo, se manifiesta un descenso en las concentraciones sobre la capa 6, cuya ubicación corresponde a la mitad del perfil, justo bajo una canal de aguas de origen antropogénico, que toma agua directamente del río Xichú desde el jal 1, hasta el jal 4, por lo que podría atribuirse esta baja en las concentraciones, a un “lavado” del material, afectando los valores para Zn, Cu, Se, Cr, Ni y Co.

Por otra parte, hay que tener en cuenta que estas altas concentraciones de metaloides como el As y de metales pesados, aunque representan *a priori* una alerta en cuanto a posibles implicaciones ambientales, no indica que la totalidad de dichos elementos sea móvil y por consecuencia biodisponible.

En cuanto a las concentraciones de elementos mayores, destacan valores bastante altos de Ca y K, proveniente de la roca encajonante del yacimiento (carbonatos), como calcita, además de productos de su disolución, como el yeso, que al ser minerales de relativamente alta solubilidad, intervienen en la neutralización, e incluso alcalinización, de los posibles drenajes generados, por lo que se consideran importantes para los procesos redox.

8.2 Caracterización mineralógica

De acuerdo a las concentraciones totales de elementos, el mineral de sulfuro más abundante en el jal 4 de Xichú sería la pirita, u otro sulfuro de Fe (como arsenopirita), seguido de esfalerita, lo cual es corroborado por difracción de rayos X.

La esfalerita (que es el mineral primario que más aparece en la mineralogía, según el análisis por DRX) es considerado un sulfuro que no genera acidez al oxidarse, sin embargo, la presencia de pirita y arsenopirita, que sí tienden a generar acidez, aunado a la presencia de jarosita (producto de oxidación de pirita), que es uno de los minerales más abundantes en toda la pila de jales, y tiende a formarse en ambientes con $\text{pH} < 3$, altas concentraciones de sulfato, y presencia de iones Na y/o K (Lal, 2006), condiciones que se cumplen en todas las capas del perfil del jal, indican condiciones de acidez para los drenajes. Es importante considerar esto, ya que al momento de presentarse una precipitación de mediana-gran magnitud en la zona, provocaría una descarga de una solución con bajo $\text{pH} (< 3)$. Y teniendo en cuenta las sales eflorescentes encontradas en el jal (minerales de los grupos de la melanterita, la rozenita y la copiapita), a quienes se atribuye también, o al menos parcialmente, un aumento en la acidez y la carga de sólidos disueltos en los flujos durante tormentas (Nordstrom, 1982), puede tener implicaciones ambientales en la región.

Se tiene también presencia de minerales como la beudantita (mineral arseniato), que según Martín-Romero (2008), es un mineral que sirve como control de la movilidad de EPT liberados durante la oxidación, como el Pb, pues lo retiene en su estructura, así como el As; la presencia de yeso, que tiende a formar precipitados con As también, es consecuente con los resultados de EDS-SEM y DRX, pues el yeso al tener As en su estructura, este se evidencia como un elemento mayoritario en el jal. (Zhang et al., 2015)

También hay calcita, como mineral que neutraliza la acidez, y además participa en el equilibrio entre protones, regulando el pH e influenciando sobre la precipitación y la adsorción de EPT. Esto es importante, ya que aunque suele utilizarse el término genérico de drenaje ácido de mina para describir las descargas de aguas de mina o de jales, el pH de dichas aguas puede ser neutro o incluso básico, debido a que la acidez total (o "neta") producida es compensada con cualquier alcalinidad (tabla 21); principalmente en forma de bicarbonato (HCO_3^-) que se deriva de la disolución de minerales básicos como la calcita (Johnson, 2005).

Tabla 22. Reacciones de neutralización de algunos minerales (Dold, 2005)

Minerales	Reacción de Neutralización
Calcita	$\text{CaCO}_3 + \text{H}^+ \rightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{HCO}_3^-$
Silicatos	$\text{MAISiO}_4 + \text{H}^+ + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MX}^+ + \text{Al}^{3+} + \text{H}_4\text{SiO}_4 + 3\text{OH}^-$ $2\text{MAISiO}_4 + 2\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MX}^+ + \text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$

Los jales históricos de Xichú, al haber estar expuestos al intemperismo por más de medio siglo, tienen evidencias de oxidación sobre las rocas aledañas a los depósitos, con las típicas coloraciones amarillas y rojas provocadas por drenajes de minas ácido.

Sin embargo, la precipitación de algunas eflorescencias sobre la superficie del jal, puede estar también relacionada a la reducción de sulfuros a sulfatos, es decir, a la solubilidad de los EPT presentes en el jal, más que a la acidez del drenaje.

Las eflorescencias encontradas en estos jales: melanterita, rozenita y copiapita; encuentran las condiciones ambientales (clima semiárido) de temperatura y humedad adecuadas para su precipitación en Xichú, e indican procesos de oxidación parcial como paso intermedio a la precipitación de minerales insolubles como la jarosita, que indica ya un proceso de oxidación completo.

Se presentan algunos minerales secundarios provenientes de sulfuros como la esfalerita, pirita, arsenopirita y otros minerales primarios como calcita y magnesita, y es posible que metaloides como el arsénico, estén participando activamente en los procesos redox en el jal en alguno de sus estados de oxidación (As^{3+} o As^{5+}).

Los procesos de óxido-reducción se ven influenciados por el pH del agua que entra al jal, en forma de precipitación. El pH del agua que entra en el sistema de jales disminuye por mecanismos dentro de la misma pila de jales, y la probable acción de bacterias sulfuro-oxidantes produce la formación de ácido sulfúrico, lo que aumenta la concentración de iones H^+ y la concentración de SO_4^{2-} en el sistema. Los iones metálicos presentes (en este caso Zn, Fe, Cu, entre otros encontrados en la mineralogía) entran en solución como sulfatos de metal generalmente muy solubles de la oxidación de sulfuros, como las eflorescencias que se presentan en la superficie del jal 4 de Xichú.

Un esquema de representación de este proceso se indica en la figura 31.

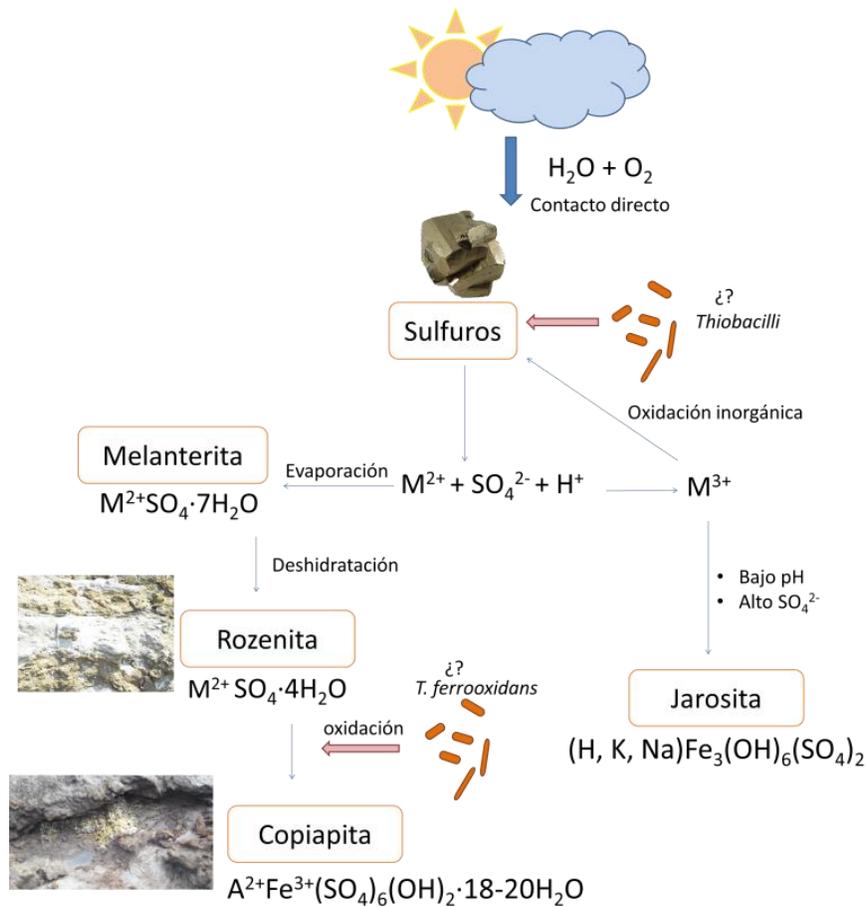


Figura 31. Esquema de proceso redox para la precipitación de eflorescencias

8.3 Caracterización de aguas y sedimentos

Las concentraciones de elementos traza tanto en el canal de aguas como en el río son bajas en comparación con los valores determinados en la caracterización inicial del jal, lo que indica una relativa poca movilidad de los elementos desde la presa hacia los cuerpos de agua superficial. Sin embargo es importante mencionar que está canal de aguas es una obra realizada por los habitantes del sector, de la cual se obtienen el suministro para riego de algunos cultivos, por lo que a modo de recomendación sería importante analizar el factor de bioacumulación de elementos potencialmente tóxicos en la población de Xichú, pues al comparar los valores que indica la NOM-001-SEMARNAT 1996 como límites máximos permisibles de contaminantes en descargas de agua residuales (tabla 22), se observan valores de As que superan los límites tanto en el agua del río como en el agua de la canal, lo que indica que la población si está en potencial riesgo por la presencia de este metaloide en sus aguas de riego.

Tabla 23. Comparación de los límites máximos permisibles para contaminantes en ríos y suelos, con tipo de cuerpo receptor de “uso agrícola” de la NOM-001-SEMARNAT de 1996 respecto a las muestras de agua analizadas

Elementos	Ríos	Suelo	Muestras de agua (mg/L)				
	Uso de riego agrícola (PM) (mg/L)		M1J4C	M2J4C	M3J4C	M1J4R	M2J4R
As	0.20	0.20	0.16	0.28	0.26	0.47	0.56
Cd	0.20	0.05	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Cu	4.00	4.00	0.03	0.04	0.03	0.03	0.03
Cr	1.00	0.50	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Ni	2.00	2.00	N.D.	0.01	0.01	0.02	0.02
Pb	0.50	5.00	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Zn	10.00	10.00	N.D.	N.D.	N.D.	0.14	0.08

*PM: Promedio Mensual

Los sedimentos superficiales del canal de aguas cuando atraviesa el jal 4 son los que poseen mayor cantidad de materia orgánica, pudiendo de esta manera, efectivamente, influenciar en el pH medido en el agua de esta canal. Así mismo, podría indicar mayor actividad bacteriana, que para el caso de los jales, tiende a estar directamente relacionada con los procesos de óxido-reducción que se presentan en este ambiente. Hay que destacar que la presencia de habitantes en la zona y animales es constante (hay viviendas sobre los jales), pero aparentemente esto no afecta en mayor medida a los contenidos de materia orgánica en las aguas de esta canal.

8.4 Experimentos por lote (batch)

Aunque el análisis de metales y metaloides en el agua tanto de la canal como del río indicó concentraciones bajas de elementos, como método para determinar la toxicidad de jales, era necesario usar las pautas de las NOM.

De los resultados obtenidos podemos inferir que la movilidad del As en algunas capas de los residuos se puede asociar a la presencia de minerales primarios como arsenopirita y sulfosales contenidos en la mineralogía del yacimiento tipo skarn. No obstante, al ser una prueba que se realiza bajo condiciones no oxidantes, la fuente de movilidad debería estar asociada a fases de la mineralogía secundaria soluble, producto de la oxidación in situ de los minerales primarios, como son las sales eflorescentes.

Entonces, puesto que la toxicidad de los metales y metaloides en jales no depende de su concentración total sino de la concentración de la fracción extraíble bajo condiciones ambientales y precisamente es esta fracción extraíble la que puede representar un riesgo

ambiental al ser móvil en el ambiente, se puede inferir que el jal 4 de la presa de jales de Xichú, es potencialmente peligroso para el ambiente debido a las altas concentraciones de As y Cd móviles en la fracción más soluble, en casi todas las capas del residuo. La norma sugiere que esta fracción extraíble se puede considerar además, como una medida indirecta de la fracción biodisponible. Pero hay que tener en cuenta que el método permite obtener los extractos acuosos para estimar la disponibilidad de metales bajo condiciones de laboratorio especificadas, sin pretender simular la lixiviación que se produce bajo condiciones específicas de campo.

Los resultados de pH indican la posibilidad de generar lixiviados ácidos en condiciones de campo. Se puede observar como las capas en las que se obtuvieron altas concentraciones de As y Cd son también quienes arrojan pH más ácidos, lo que podemos relacionar con una dependencia del pH sobre la movilidad de estos elementos.

8.5 Experimentos de Lixiviación en columna

8.5.1 Ciclo de lixiviaciones 1

Las concentraciones más altas de elementos se presentan durante la primera lixiviación, lo cual indica que uno de los factores determinantes para esta liberación es la solubilidad de dichos elementos en los jales. Se evidencia un “lavado” de todas las especies solubles presentes en cada capa, que se acerca al comportamiento que tendría el jal con la primera lluvia después de los meses de la temporada seca.

A esto se suman los valores ácidos de pH determinados en los lixiviados, que es importante tener en cuenta, ya que en campo, las mediciones de agua realizadas arrojaban resultados de pH de neutro a alcalino, sin embargo los resultados de las lixiviaciones indican que su potencial de generar drenajes ácidos es alto, lo cual se relaciona también con una mayor movilidad de elementos bajo estas condiciones.

Además, independientemente del pH con que se irrigan los jales, los drenajes son ácidos, lo que indican posibles reacciones de oxidación dentro del jal, en las que los sulfuros presentes interactúan con el agua entrante, para liberar iones H^+ y posteriormente producir ácido sulfúrico.

8.5.2 Ciclo de lixiviaciones 2

Los lixiviados de la columna 4, como se mencionó anteriormente, tendrían la “carga” completa de los elementos que arrastraría el agua a lo largo de todo el perfil puesto que ha pasado por todas las columnas.

Teniendo en cuenta las concentraciones determinadas en la caracterización inicial del perfil, donde los elementos estudiados se concentraban en la parte inferior de este (equivalente a la composición del residuo de la columna 4), los resultados de la lixiviación indican que gran parte de estos metales y metaloides retenidos en esta sección, son fácilmente móviles. Como ejemplo, el As, presentaba concentraciones totales (por ICP-OES) entre 10979.92-26716.29 mg/Kg (concentración de las capas inferiores M8A, M8V y M8R) en la caracterización inicial. Para el experimento en batch, la fracción lixiviable arrojaba concentraciones entre 7.42- 49.51 mg/Kg para estas capas inferiores, que siguen siendo bastante altas, y para el primer ciclo de lixiviaciones la concentración liberada (primera lixiviación con pH alcalino) estuvo entre 11.44-7036.42 mg/L, que aunado a las concentraciones para el segundo ciclo de lixiviaciones de 11.21-665.54 mg/L, representan una fracción móvil muy significativa, al menos para este elemento, y que representa una alerta para la población puesto que indica un peligro importante.

El parámetro de pH medido en los lixiviados del ciclo 2 confirma la posibilidad de generación de drenajes ácidos (teniendo en cuenta los resultados de las mediciones de este parámetro en los lixiviados del ciclo 1). La conductividad en general disminuye en todas las columnas debido quizá a la remoción progresiva de especies iónicas de la matriz del residuo (en solución), que es consecuente con la disminución en las concentraciones a medida que transcurren las semanas, y se ve evidenciado con valores de pH que aunque ácidos, tienden a aumentar, es decir que produce menos ácido en el residuo por el consumo de iones H^+ , que a su vez está ligado con las reacciones de oxidación que los liberan, es decir con el potencial redox medido, aunque varía en la semana 5 (pudiendo atribuir esto al rompimiento de la columna 3) la tendencia general es efectivamente de decrecimiento en los valores.

8.6 Caracterización poslixiviación

Los cambios a corto plazo nos muestran los procesos que se dan consecutivamente en los jales durante periodos más largos de tiempo, o simplemente para dilucidar los efectos de eventos puntuales como una lluvia torrencial.

8.6.1 Caracterización química final

Puesto que la duración de los experimentos no es verdaderamente significativa para los jales históricos estudiados, las variaciones no son muy grandes en cuanto a concentraciones totales de elementos; y podemos inferir que se tiene una tendencia de liberación de metales y metaloides general cuyos valores no decrecen de forma drástica debido a que dicha liberación de elementos se refiere únicamente a las fracciones solubles o lixiviables de estos, y no al total que se tiene dentro del jal.

Estas fracciones lixiviables se van generando a medida que se generan reacciones de oxidación-reducción liberando iones H^+ , que posteriormente darán lugar a cambios en el pH que favorecen la liberación de compuestos con metales y metaloides.

8.6.2 Caracterización mineralógica final

Los minerales secundarios característicos de la oxidación de jales ricos en sulfuros como jarosita y yeso siguen presentes en todo el perfil del jal de Xichú, aunque se tiene presencia de mineral primario pirita, indicando que el jal continúa en un proceso redox activo. Así mismo, la aparente ausencia de esfalerita (mineral primario) en el análisis de las muestras trabajadas y la presencia significativa de minerales secundarios cuya estructura tiene Zn, como la sofiita, probablemente indica un alto grado de oxidación de la esfalerita, aunque esta no explica la disminución del pH en las muestras trabajadas. Sin embargo, es posible también, que la esfalerita se encuentre rodeada por jarosita en su superficie, como algunos estudios sobre su cinética sugieren (Zapata, 2007), y este mineral secundario si está relacionado con la generación de drenajes ácidos.

En general se conservan las fases minerales secundarias mientras que las primarias en comparación con la caracterización inicial del material son pocas, lo que probablemente indique una oxidación activa tanto de esfalerita como de pirita, esto quizá debido al acelerado proceso de irrigación-lixiviación en los experimentos realizados, puesto que en condiciones de campo, las temporadas de lluvia y sequía son quienes regulan la oxidación de los minerales dentro del

jal, y además no se tienen en cuenta las probables colonias de microorganismos presentes en el jal, que también pueden intervenir en gran medida en estos procesos, ya que no fueron objeto de este estudio.

8.7 Modelación geoquímica

La modelación realizada mediante PHREEQC a un sistema simple de Fe^{2+} y SO_4^{2-} , en presencia de O_2 , indica una disminución en el pH, lo cual se explica por las altas concentraciones de Fe^{2+} proveniente de minerales de sulfuro como piritita o arsenopiritita, que se encuentran en los jales, el cual se disocia en una solución acuosa dejando libre a su vez el ion SO_4^{2-} y iones H^+ que eventualmente producen H_2SO_4 y que acidifica el medio.

Se debe tener en cuenta que durante los experimentos de lixiviación el pH disminuyó significativamente, por debajo de 3 en casi todos los casos, y en un periodo de tiempo más corto. Sin embargo, el sistema de reacción en los jales es mucho más complejo, e intervienen más especies que influyen en cambios más marcados en los parámetros tanto de pH, como de potencial redox.

Por otro lado no solo la variedad de especies, sino la concentración de éstas en la matriz de los jales interviene en los cambios en los parámetros. Se observa en la modelación una pequeña diferencia en el pH, disminuyendo en las primeras lixivitaciones, como efectivamente ocurre durante los experimentos de laboratorio, pues la concentración de especies en solución es mayor. Hay que tener en cuenta que los cálculos realizados por el PHREEQC son solo aproximaciones, pues como se dijo anteriormente, el sistema considerado es muy básico. A futuro, pudieran considerarse las cinéticas de oxidación de otros elementos, pero se debe tener en cuenta la ecuación respectiva para la tasa de oxidación en solución acuosa, de dicho elemento en cuestión. Por su parte con la modelación mediante GWB, se pudieron determinar los minerales probablemente presentes (en solución acuosa o precipitados) en un sistema determinado, bajo las condiciones que pudieran presentarse en el jal.

Así, para un sistema simple (sistema 1) con $\text{H}_2\text{O} - \text{SO}_4^{2-} - \text{Fe}^{2+} - \text{K}^+$, bajo las condiciones que se tienen en el jal, solo habría presencia de piritita como sulfuro primario, pues éste se encuentra entre un pH 10 y un pH 0, que es el mineral primario que se encontró con el análisis de DRX (sin considerar la esfalerita, puesto que el sistema no considera el Zn).

En fase acuosa el sistema inicial tiene FeSO_4 y el sistema final SO_4^{2-} que estaría generando acidez en el sistema al reaccionar con iones H^+ que se encuentran también en solución.

Se presenta además jarosita-K que se genera a partir de la oxidación de hierro presente en sulfuros como la pirita cuando es expuesta a intemperismo.

En el sistema 1, los diagramas para este sistema indicaron que cuando las reacciones dentro de los jales generan acidez y además se presentan bajo condiciones oxidantes, se tiene los compuestos ubicados hacia la parte superior de los diagramas, con tendencia hacia los valores de pH ácidos. En el caso específico de los jales de Xichú, los lixiviados presentan pH ácido (2-4), y Eh de 0.5 a 0.8, por lo que se encontrarían las especies acuosas FeSO_4 en el sistema inicial, y SO_4^{2-} en el sistema final, con precipitación de jarosita-K.

A medida que se adicionan especies a un sistema (sistema 2), como H_2AsO_4^- , para introducir el As en su estado de oxidación +5, se presenta la arsenopirita como mineral primario. De modo que además del FeSO_4 hay especies con As en solución acuosa: HAsS_2 y AsS_2^- (donde el As tiene estado de oxidación +3). La presencia de estas especies depende del pH al que se encuentra la solución, de pH 0 a 4 predomina HAsS_2 , mientras que de pH 4 a 6 predomina AsS_2^- .

En el sistema 2, considerando las condiciones del jal, se tiene presencia de pirita y arsenopirita en el campo reductor, que bajo condiciones oxidantes provoca la presencia de las especies acuosas FeSO_4 en su mayoría, puesto que se encuentra a valores de Eh de alrededor de 0.5, y HAsS_2 o AsS_2^- dependiendo del pH del medio a valores de Eh entre 0.0 y 0.5. Esta disolución genera acidez, liberando los iones metálicos. Al llegar al punto de saturación se precipitaría la jarosita-K.

Al considerar el ion Ca^{2+} el sistema 3, los diagramas indican la presencia de minerales primarios pirita y arsenopirita, que bajo condiciones oxidantes se transforman en especies en solución, por lo general sulfatos como, FeSO_4^+ y HSO_4^- , y HAsS_2 o AsS_2^- ; de forma similar que en el sistema 2, y que contribuyen al descenso del pH en el sistema. Sin embargo se da la precipitación de yeso como mineral secundario, además de la jarosita-K. El yeso para el sistema inicial empezaría a precipitar por debajo de pH 2, esto debido a las altas concentraciones de calcio en los jales, mientras que para el sistema final el pH debe ser ≥ 2 . La presencia de jarosita y/o yeso depende tanto de las condiciones de pH como de las condiciones redox (representado por la línea oblicua entre ellos).

Es importante destacar la presencia de melanterita en todos los sistemas evaluados, pues aunque no aparece dentro del diagrama, es un compuesto indicador de oxidación parcial, lo cual es

consecuente con los resultados obtenidos para las muestras del jal de Xichú. Así mismo la presencia de H_2SO_4 , por la interacción de SO_4^{2-} y H^+ en solución, y que tendría como consecuencia la generación de drenajes ácidos de roca, proceso que aparentemente se da en mayor proporción en superficie.

Finalmente en un sistema 4 que considera las especies H_2O - SO_4^{2-} - H_2AsO_4^- - Fe^{2+} - K^+ - Ca^{2+} - Cu^{2+} - Zn^{2+} , se tienen calcopirita y calcocita como minerales primarios junto con los otros minerales que se presentan en los sistemas anteriormente descritos, y cuyos procesos redox provocan acidez en el sistema disolviendo metales y sulfatos como FeSO_4^+ y HSO_4^- , y HAsS_2 (dentro de los diagramas) y algunos otros sulfatos de Fe, Ca, Cu y K.

Estos minerales primarios se ubican en la zona denominada como reductora, y a medida que las condiciones en el jal se vuelven más oxidantes (parte superior de estos diagramas), ya sea por efectos de oxígeno atmosférico, agua o presencia de bacterias, como se ha mencionado anteriormente, se presenta disolución de metales y sulfatos, que generan acidez en el medio. Esta acidez generada por la disolución de sulfatos y la presencia de H_2SO_4 , genera posteriormente las condiciones ideales para la precipitación de melanterita, jarosita-K y yeso.

Las zonas reductoras y oxidadas se pueden observar según Lottermoser (2010) por los cambios en la coloración del residuo, con material rojo-pardo-amarillento en la zona oxidada y color gris en el material reducido. Los minerales secundarios precipitan típicamente por debajo de la zona de oxidación y pueden generar capas cementadas al acumularse y secarse, como se presenta en Xichú.

Los procesos en campo, generalmente son controlados por la temporada de lluvia y de sequía, esta última condición que contribuye a la evaporación de agua, saturación de elementos y especies en la matriz del sistema de jales y posterior precipitación de minerales secundarios.

9 CONCLUSIONES

El jal 4 de Xichú revela altas concentraciones de elementos metálicos y metaloides, que suelen estar concentrados en la parte inferior de este, contribuyendo a la formación de capas rojo-marrón cementadas posiblemente constituidas por oxo (hidróxidos) de Fe (III).

El elemento más abundante en el jal es el Fe, así como se tienen altas concentraciones de As, Zn, Pb y Cu, que corresponden a valores totales (de las muestras), más no necesariamente indica que sean lixiviables. Estas concentraciones de estos elementos, son consecuentes con la mineralogía primaria que se conoce del yacimiento, constituida por piritita, y otros sulfuros de Fe como arsenopiritita y calcopiritita, así como esfalerita (ZnS), y que se pudieron determinar mediante DRX; por lo que su presencia aunado a la presencia de minerales secundarios como la jarosita, además de la presencia de sales eflorescentes (melanterita, rozenita y copiapita) que indican además de procesos de oxidación parcial o total, condiciones de potencial acidez, que puede ser corroborado con observaciones de rocas alteradas con típicas coloraciones amarillas y rojas provocadas por drenajes ácidos.

El análisis de agua de la canal de riego y del río, arroja bajas concentraciones, lo que indica una especie de retención de estos en el jal, que pudiera atribuirse a las capas cementadas observadas, sin embargo se recomienda analizar el factor de bioacumulación de EPT para esta zona. Así mismo aunque el análisis de agua de la canal que atraviesa el jal y del río tienden a tener pH alcalinos (esto influenciado por la cantidad de materia orgánica determinada), los valores de pH medidos a los extractos de los experimentos en batch indican que si se presentan drenajes ácidos y además la movilización de algunos elementos como As y Cd en su fase soluble tienen concentraciones que exceden los límites máximos permitidos por las NOM, además, es importante inferir que las capas en las que se obtuvieron altas concentraciones de As y Cd son también quienes arrojan pH más ácidos, lo que podemos relacionar con una dependencia del pH sobre la movilidad de estos elementos.

La movilidad de los metales en el ciclo 1 de lixiviación procede con una liberación masiva en la primera descarga después de un periodo de sequía, que es casi independiente del pH del agua con que es irrigado el material. Extendiendo a las condiciones de campo, en una zona semiárida, es posible que se produzca una liberación similar con concentraciones elevadas de elementos en las primeras precipitaciones de la temporada de lluvias, con probable generación de drenajes ácidos.

Por otra parte, las altas concentraciones de As, metales pesados y sulfatos en los lixiviados sugieren que los sulfuros metálicos contienen As móvil (sobre todo en las capas inferiores del perfil) y metales pesados que están activamente oxidándose, lo cual es consecuente con las concentraciones obtenidas también en los experimentos batch.

En el ciclo 2, los lixiviados de la columna 4 representan la saturación completa de elementos proveniente de todas las secciones del jal. La tendencia es un decrecimiento paulatino de las concentraciones de elementos con el transcurso de las semanas, pero que al comparar las concentraciones en las columnas 1, 2 y 3, la diferencia con la 4 es bastante marcada, con cargas de metales y metaloides muy altas, lo que corrobora nuevamente que los metales se concentran en las capas inferiores del perfil, y se retienen probablemente por la presencia de las capas cementadas, provocando una liberación lenta de ellos al ambiente, como ocurre en los experimentos donde se presenta un descenso de la concentración de elementos con el paso de las semanas manifestado a su vez en la caída de los valores de conductividad, dada por la remoción paulatina de especies iónicas de la matriz del jal.

En la modelación realizada con PHREEQC, para evaluar la cinética de oxidación del Fe^{2+} a Fe^{3+} en un sistema simple compuesto por Fe^{2+} y SO_4^{2-} , la concentración de Fe^{2+} va decreciendo en la medida que la reacción de oxidación se produce, evidenciado por el aumento en la concentración de Fe^{3+} ; mientras que el pH se va acidificando por la eventual reacción de iones SO_4^{2-} con iones H^+ que producen H_2SO_4 . Sin embargo hay que tener en cuenta que esta modelación representa una aproximación puesto que en el sistema trabajado solo se considera la oxidación en presencia de iones SO_4^{2-} sin considerar la reacción de oxidación de sulfuros previa que se presenta en la naturaleza. Además el sistema real se tiene más componentes, por lo que hay más reacciones, y puede ser evidente por ejemplo en la disminución de pH a nivel de experimentos de laboratorio, donde va de pH 5 a valores entre 2 y 3, mientras que en la modelación únicamente alcanza valores de 4.4- 4-5.

Los diagramas de Pourbaix generados con GBW, permitieron advertir algunos procesos que se generan, por ejemplo, en el sistema $\text{H}_2\text{O} - \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{AsO}_4^- - \text{Fe}^{2+} - \text{K}^+ - \text{Ca}^{2+} - \text{Cu}^{2+} - \text{Zn}^{2+}$ (sistema más complejo considerado), la presencia de minerales primarios como pirita, arsenopirita, calcocita y esfalerita, se ubica en la zona denominada como reductora. A medida que las condiciones en el jal se vuelven más oxidantes (parte superior de estos diagramas), ya sea por efectos de oxígeno atmosférico, agua o presencia de bacterias, como se ha mencionado anteriormente, se presenta disolución de metales y sulfatos, que generan acidez en el medio.

Cuando la temperatura se eleva, y se llevan a cabo procesos de evaporación, pueden precipitar sales eflorescentes, como melanterita, cuyos resultados de la modelación indican su presencia aunque no se muestren en los diagramas, que bajo continua sequedad alcanzan la saturación en el sistema y bajo ambiente ácido, donde también precipitan minerales secundarios como jarosita-K y yeso, encontrados con DRX en la mineralogía de todo el jal.

Es posible que estos procesos se lleven a cabo solamente en superficie, puesto que la oxidación de los sulfuros genera capas cementadas en el jal. Al hallar mineral primario por DRX, se supone la conservación de este gracias a algún tipo de “aislamiento” del intemperismo, gracias a la capa cementada, e implica la liberación de elementos de forma lenta, mientras la capa se conserve.

REFERENCIAS

- Aduvire, O. (2006) Drenaje Ácido de Mina: Generación y tratamiento. Instituto Geológico y Minero de España, Dirección de Recursos Minerales y Geoambiente, 60.
- Akcil, A. y Koldas, S. (2006) Acid Mine Drainage (AMD): causes, treatment and case studies. *Journal of Cleaner Production*, 14, 1139-1145.
- Armienta, M. A.; Talavera, O.; Morton-Bermea, O. y Barrera, M. (2003) Geochemistry of metals from mine tailings in Taxco Mexico. *Bulletin Environmental Contaminant Toxicology*, 71, 387-393.
- Borch, T.; Kretzschmar, R.; Kappler, A.; Van Cappellen, P.; Ginder-Vogel, M.; Voegelin, A.; Campbell, K. (2010) Biogeochemical Redox Processes and their Impact on Contaminant Dynamics. *Environmental Science Technology*, 44, 15-23.
- Bourg, A. C. M.; Loch, J. P. G. (1995) Biogeochemistry of Pollutants in Soils and Sediments, Capítulo 4: Mobilization of Heavy Metals as Affected by pH and Redox Conditions. *W. Salomons y W. M. Stigliani Eds.* 87-100.
- Blowes, D. W.; Jambor, J.L.; Hanton-Fong, C.J.; Lortie, L.; Gould, W. D. (1998) Geochemical, mineralogical and microbiological characterization of a sulphide-bearing carbonate-rich gold-mine tailings impoundment, Joutel, Quebec. *Applied Geochemistry*, 13 (6), 687-705.
- Campa, M. F. y Coney, P. J. (1983) Tectonostratigraphic terranes and mineral resource distribution in Mexico. *Canadian Journal of Earth Science*, 20, 1040-1051.
- Castañeda-Ovando, E.; Ortega-Guerrero, A.; Carrillo-Chávez, A. (2005) Lixiviación de metales pesados de jales mineros del distrito minero de Pachuca- Real del Monte: Experimentos de laboratorio. *AIMMGM XXVI Convención Internacional de Minería, Veracruz*. 241-244.
- Choo LP, Yanful EK (2000) Water flow through cover soils using modeling and experimental methods. *ASCE J. Geotech. Geoenviron. Eng.* 126, 324–334.
- Clarke, L. B. (1995) Coal Mining and Water Quality. *London: IEA Coal Research*, 9.
- Morin, A. K.; Hutt, N. M. (1998) Kinetic tests and risk assessment for ARD. *5th annual BC metal leaching and ARD workshop*, Diciembre 9-10, Vancouver, Canada, 1-10.
- Consejo de Recursos Minerales (COREMI) (1978) Estudio geológico – geoquímico de detalle del área de Xichú, Guanajuato. Gerencia de estudios especiales. Departamento de estudios especiales. Archivo técnico.

- Consejo de Recursos Minerales (COREMI) (2003) Inventario físico de los recursos minerales del municipio de Xichú, Guanajuato. Dirección de minas Guanajuato.
- Craw, D.; Chappell, D.; Nelson, M.; Walrond, M. (1999) Consolidation and incipient oxidation of alkaline arsenopyrite-bearing mine tailings, Macreas Mine, New Zealand. *Appl. Geochem.* 14, 485-498.
- Cukrowska, E. M.; Govender, K.; Viljoen, M. (2004) Ion mobility based on column leaching of South African gold tailings dam with chemometric evaluation. *Chemosphere*, 56, 39-50.
- Diz, H. R. (1997) Chemical and biological treatment of acid mine drainage for the removal of heavy metals and acidity, Ph.D. Tesis, Virginia Polytechnic Institute and State University, USA.
- Dold, B. y Fontboté, L. (2001) Element cycling and secondary mineralogy in porphyry copper tailings as a function of climate, primary mineralogy, and mineral processing. *J Geochem Explor.* 74, 3–55.
- Dold, B. y Fontboté, L. (2002) A mineralogical and geochemical study of element mobility in sulfide tailings of Fe oxide Cu-Au deposits from the Punta Del Cobre belt, northern Chile. *Chem. Geol.* 189,135–163.
- Evangelou, V. P.; Huang, X. (1994) Infrared spectroscopy evidence of an iron (II) – carbonate complex on the Surface of pyrite. *Spectrochimica Acta*, 50 (A), 1333.
- Galbraith, J. H.; Williams, R. E. y Siems, P. L. (1972) Migration and Leaching of Metals from Old Mine Tailings Deposits. *Groundwater*, 10 (3), 33-44.
- García-Arreola, M. E.; Soriano-Pérez, S. H.; Flores-Vélez, L. M.; Cano-Rodríguez, I.; Alonso-Dávila, P. A. (2015) Comparación de ensayos de lixiviación estáticos de elementos tóxicos en residuos mineros. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, 14 (1), 109-117.
- Hammarstrom, J. M.; Seal, R. R.; Meier, A. L.; Kornfeld, J. M. (2005) Secondary sulfate minerals associated with acid drainage in the eastern US: recycling of metals and acidity in surficial environments, *Chemical Geology*, 215, 407 – 431.
- Hernán, L., González, L.M., Espinosa, A. (2008) Modelación de elementos traza en el horizonte A de suelos, plancha 170 (Vélez, departamentos de Santander y Boyacá). *DYNA*, 156, 157164,
- Hoffert, J. R. (1947) Industrial Wastes... Acid mine drainage. *Industrial and Engineering Chemistry.* 39 (5) 642-646.
- Holmstrom, H.; Ljungberg, J.; Ohlander, B. (1999) Role of carbonates in mitigation of metal release from mining waste. Evidence from humidity cells test. *Environ Geol.*, 37 (4) 267-280.

- Johnson, D. B. (2000) Biological removal of sulfurous compounds from inorganic wastewaters. Lens P, Hulshoff Pol L, editors. Environmental Technologies to Treat Sulfur Pollution: Principles and Engineering. *International Association on Water Quality*, 175– 206.
- Johnson, D. B.; Hallberg, K. B. (2005). Acid mine drainage remediation options: a review. *Science of the Total Environment*. 338, 3 – 14.
- Kielland, J. (1937) Individual Activity Coefficients of Ions in Aqueous Solutions. *Journal of the American Chemical Society*. 59 (9), 1675-1678.
- Kim, H. J., Kim, Y. y Choo, C. O. (2014) The effect of mineralogy on the mobility of the heavy metals in mine tailings: a case study in the Samsanjeil mine, Korea. *Environ. Earth Sci.* 71, 3429–3441.
- Lal, R., Gagliano, W. B., Bigham, J. M. (2006) Encyclopedia of Soil Science. The Ohio State University. CRC Press. 2th Edition, (1) 2.
- Lapakko, K.A., Antonson, D .A. Wagner, J.R. (1997) Mixing of limestone with finely-crushed acid producing rock. In Proceedings of the Fourth International Conference on Acid Rock Drainage, Vancouver, B.C., Canada. 3, 1345-1360.
- Lin, Z. (1997) Mobilization and retention of heavy metals in mill-tailings from Garpenberg sulfide mines, Sweden. *Sci. Tot. Environ.* 198, 13-31.
- Lottermoser, B. G. (2010) Mine Wastes: Characterization, Treatment and Environmental Impacts. 3ra Edición. *Springer*. Capítulo 2, 78.
- Manz, M.; Castro, J. (1997) The Environmental Hazard caused by smelter slags from the Sta. Maria de la Paz mining district Mexico. *Environ. Pollut.* 98, 7-13.
- Martín-Romero F., Armienta M.A., Gutiérrez M.E. y Villaseñor G. (2008). Factores geológicos y climáticos que determinan la peligrosidad y el Impacto ambiental de jales mineros. *Rev. Int. Contam. Ambient.* 24, 43-54.
- Medel, A.; Ramos, S.; Avelar, F. J.; Godínez, L. A.; Rodríguez, F. (2008) Caracterización de Jales Mineros y Evaluación de su peligrosidad con base en su potencial de lixiviación. *Conciencia Tecnológica*, 35, 32-35.
- Megchún-Salas, E. (2014) Geoquímica y mineralogía de jales en Mina Aurora, Xichú, Guanajuato. *Trabajo de grado maestría*. Universidad Nacional Autónoma de México.
- Méndez-Ortiz, B. A.; Carrillo-Chávez, A.; Monroy- Fernández, M. G. y Levresse, G. (2012) Influencia del pH y la alcalinidad en la adsorción de As y metales pesados por oxihidróxidos de

Fe en jales mineros de tipo skarn de Pb-Zn-Ag. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, 29 (3), 639-648.

Mendoza- Amézquita, E.; Armienta-Hernández, M. A.; Ayora, C.; Soler, A. y Ramos-Ramírez, E. (2006) Potencial lixiviación de elementos traza en jales de las minas La Asunción y Las Torres, en el Distrito Minero de Guanajuato, México. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, 23 (1), 75-83.

Miranda-Gasca, M. A. (1978) Estudio Geológico-Geoquímico Regional del Área de Xichú, Estado de Guanajuato. *Bol. Soc. Geol. Mexicana*, TOMO XXXIX (2), 101-106.

Mishra, S.; Bhalke, S.; Manikandan, S. T.; Sunny, F.; Nair, R. N.; Pandit, G. G. y Puranik, V. D. (2008) Migration of metals into groundwater from uranium tailings pond. *Environmental Assessment Division: Sixteenth National Symposium on Environment (NSE-16)*.

Morrissey, C. (2003) Mining's malignant menace. *Review Magazine*, St James' Square, London: Rio Tinto, 68, 1-8.

Morton-Bermea, O.; Carrillo-Chávez, A.; Hernández, E.; González-Partida, E. (2004) Determination of metals for leaching experiments of mine tailings: Evaluation of the potential environmental hazard in Guanajuato Mining District, Mexico. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 73, 770-776.

Navarro-Flores A. y Martínez-Sola F. (2008). Effect of sewage sludge application on heavy metal leaching from mine tailings impoundments. *Bioresour. Technol.* 99, 7521-7530.

Nordstrom, D. K. (1982) Aqueous Pyrite Oxidation and the Consequent Formation of Secondary Iron Minerals, Capítulo 3, 37-56.

Norma Oficial Mexicana 001 (1996) Límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales. *SEMARNAT*.

Norma Oficial Mexicana 021 (2000) Especificaciones de fertilidad, salinidad y clasificación de suelos. Estudios, muestreo y análisis. *SEMARNAT*.

Norma Oficial Mexicana 141 (2003) Caracterización de jales, especificaciones y criterios para la caracterización y preparación del sitio, proyecto, construcción, operación y postoperación de presas de jales. *SEMARNAT*.

Olson, G. J. (1991) Rate of pyrite bioleaching by *Thiobacillus ferrooxidans*: Results of an interlaboratory comparison. *Applied and Environmental Microbiology*, 57, 642-644.

Ortega-Gutiérrez, F. (1991) Provincias Geológicas de México. Capítulo VI, 5ta Edición. *Texto Explicativo de la Carta Geológica de la República Mexicana*, UNAM, 74.

- Ramos-Arroyo, Y. R.; Prol-Ledesma, R. M. y Siebe-Grabach, C. (2004) Características geológicas y mineralógicas e historia de extracción del Distrito de Guanajuato, México. Posibles escenarios geoquímicos para los residuos mineros. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, 21 (2), 268-284.
- Ramos-Arroyo J.R. y Siebe-Grabach D. (2006). Estrategia para identificar jales con potencial de riesgo ambiental en un distrito minero: estudio de caso en el Distrito de Guanajuato México. *Rev. Mex. Cienc. Geol.* 23, 54-74.
- Ramos-Gómez, M.; Avelar, J.; Medel-Reyes, A.; Yamamoto, L.; Godínez, L.; Ramírez, M.; Guerra, R.; Rodríguez, F. (2012) Movilidad de metales en jales procedentes del Distrito Minero de Guanajuato, México. *Rev. Int. Contam. Ambie.* 28 (1) 49-59.
- Rodríguez L., Ruiz E., Alonso-Azcárate J. y Rincón J. (2009). Heavy metal distribution and chemical speciation in tailings and soils around a Pb-Zn mine in Spain. *J. Environ. Manage.* 90, 1106-1116.
- Servicio Geológico Mexicano (SGM) (2011) Panorama Minero del Estado de Guanajuato.
- Servicio Geológico Mexicano (SGM) (2014) Panorama Minero del Estado de Guanajuato.
- Siddiqui, I.; Tahir-Shah, M. y Khan, M. (2000) Environmental geochemistry of acid mine drainage water at indus coal mine at Lakhra, Sindh-Pakistan, *J. Eng. and Appl. Sci.* 19 (2) 100-106.
- Sillen, L. G. (1967) Master variables and activity scales, in Equilibrium Concepts in Natural Water Systems, *Adv. Chem. Ser.*, 67, 45-56.
- USEPA. (1994) Technical document of acid mine drainage prediction. Office of Solid Waste, Washington, USA, 48.
- Wiertz, J. V. y Marinkovic, F. A. (2005) Dissolved pollutant transport in tailings pond. *Environmental Geology.* 47 (2), 237-240.
- Wuing Liu, C.; Narasimhan, T. N. (1989) Redox-Controlled Multiple-Species Reactive Chemical Transport I. Model Developed. *Water Resources Research*, 25 (5), 869-882.
- Zapata, D.M.; Ossa, D. M. y Márquez, M. A. (2007) Caracterización mineralógica de los productos de oxidación del sistema pirita-esfalerita por bacterias nativas oxidantes de Fe. *DYNA*, 154, 59-64.
- Zhang, D.; Yuan, Z.; Wang, S.; Jia, Y. y Demopoulos, G. P. (2015) Incorporation of arsenic into gypsum: Relevant to arsenic removal and immobilization process in hydrometallurgical industry. *Journal of Hazardous Materials.* 300, 272-280.

ANEXO 1

Modificación del Anexo Normativo 5 de la NOM 141-2004: Prueba para realizar la extracción de metales y metaloides en jales, con agua en equilibrio con CO₂

Procedimiento de extracción:

1. Pesar o tarar el recipiente que se va a utilizar para agitar la muestra
2. Burbujear CO₂ en el agua destilada hasta alcanzar un pH de 5.5 ± 0.2 . En caso de que burbujeando CO₂ no se logre alcanzad fácilmente el pH requerido, adicionar pequeños volúmenes de HCl 0.01 N. Si el pH es < 5.5 no es necesario ajustarlo.
3. Añadir la solución extractante a la muestra de jales en una relación equivalente en mL de solución a 20 veces el peso en gramos de la muestra (20:1). Por ejemplo, para 5 g de muestra se adicionan 100 mL de solución.
4. Agitar la mezcla continuamente por 18 ± 0.25 horas a temperatura ambiente. Los frascos del agitador deben tener capacidad suficiente para contener la muestra y el reactivo de extracción.
5. La velocidad recomendada son 29 ± 2 rpm.
6. Dejar reposar la muestra durante 5 min. Después filtrar la mezcla al vacío utilizando una membrana de $0.45 \mu\text{m}$.
7. Medir el pH del extracto colectado y registrar el valor. Preparar inmediatamente las soluciones para el análisis de cuantificación de MM. Los extractos preparados (en 6.), se pueden preservar en refrigeración a 4°C por un periodo máximo de 14 días, sin embargo es recomendable realizar la cuantificación de MM lo más pronto posible.
8. Las alícuotas para metales deben acidificarse con HNO₃, hasta un pH menor a 2. Preliminarmente a la acidificación se deben agregar unas gotas de HNO₃ a una pequeña porción del extracto, y si se observa cualquier indicio de precipitación, no se acidifica el resto del extracto.
9. Cuantificar los MM.

ANEXO 2

Caracterización mineralógica

La capa superior M1 contiene como minerales primarios: calcita, cuarzo, pirrotita, magnetita; y como minerales secundarios: jarosita, yeso, beudantita y brushita.

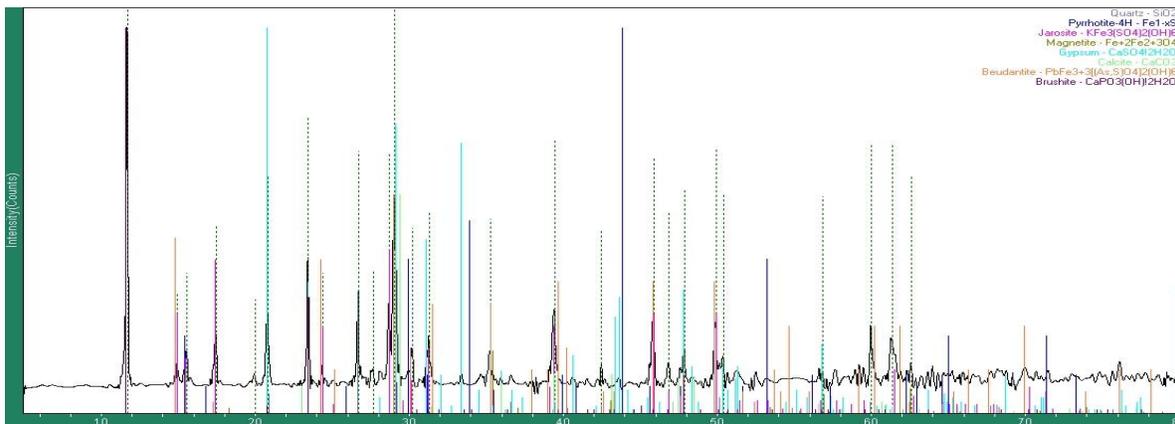


Figura 32. Diffractograma de la muestra M1 del perfil del jal 4 de Xichú.

Y en los EDS-SEM se observan elementos como Ca, K, Al, Si, Fe, S y As. Mientras que las micrografías muestran algunas estructuras de tipo “escamas” con bordes redondeados. Los espectros de EDS-SEM muestran una relación de elementos Fe>S>Si>K>Ca>Al>As, que es consecuente con los DRX.

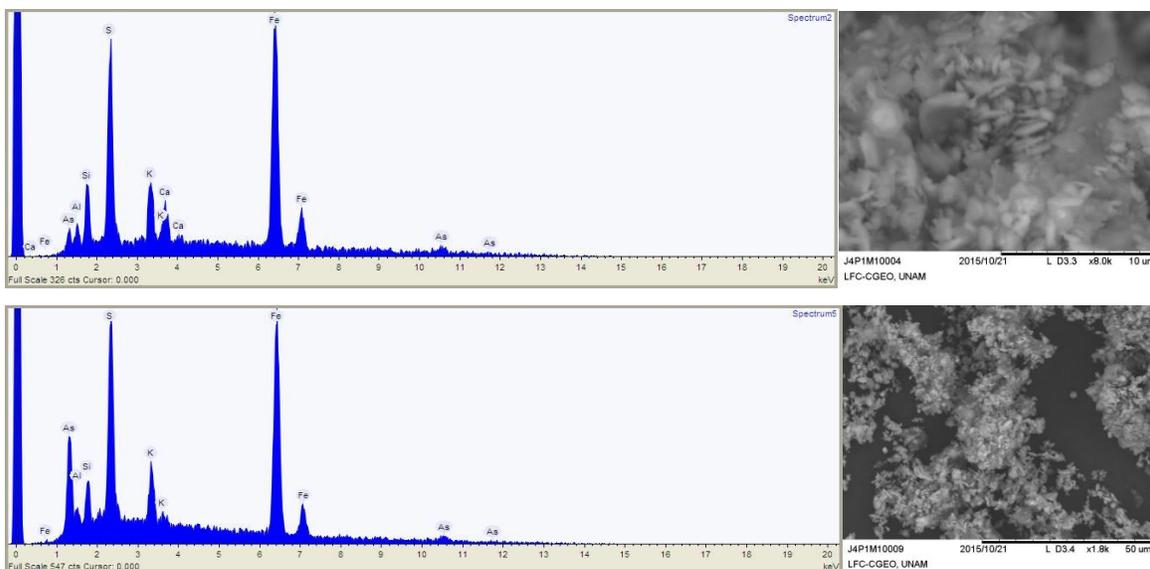


Figura 33. Imágenes y espectros de SEM de la muestra M1 del perfil del jal 4 de Xichú.

La capa con la muestra M2 contiene como mineral primario cuarzo y como minerales secundarios brushita, jarosita, yeso, beudantita y brandita.

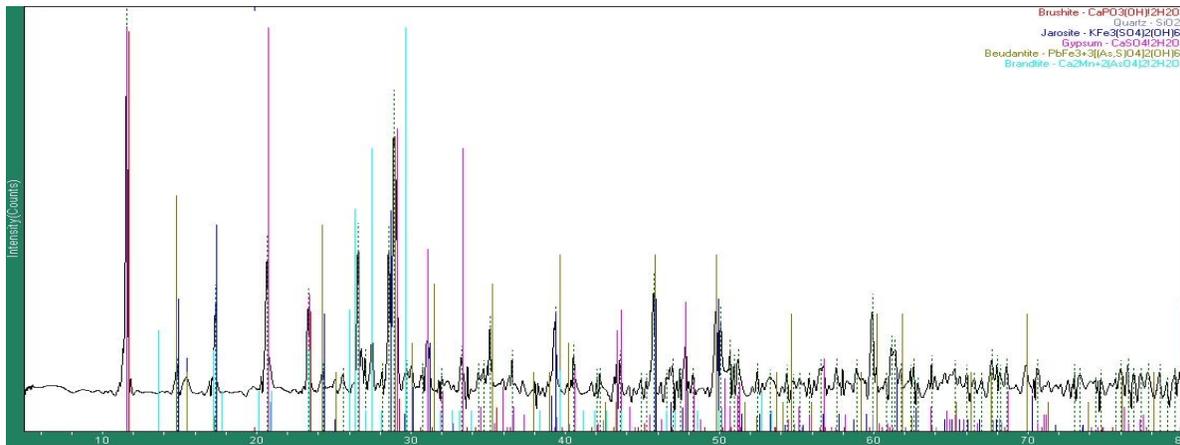


Figura 34. Difractograma de la muestra M2 del perfil del jal 4 de Xichú

Los EDS-SEM muestran composición elemental mayoritaria con K, Ca, Mg, Al, S, Fe, Si y As, e imágenes de estructuras laminadas y con bordes rectos.

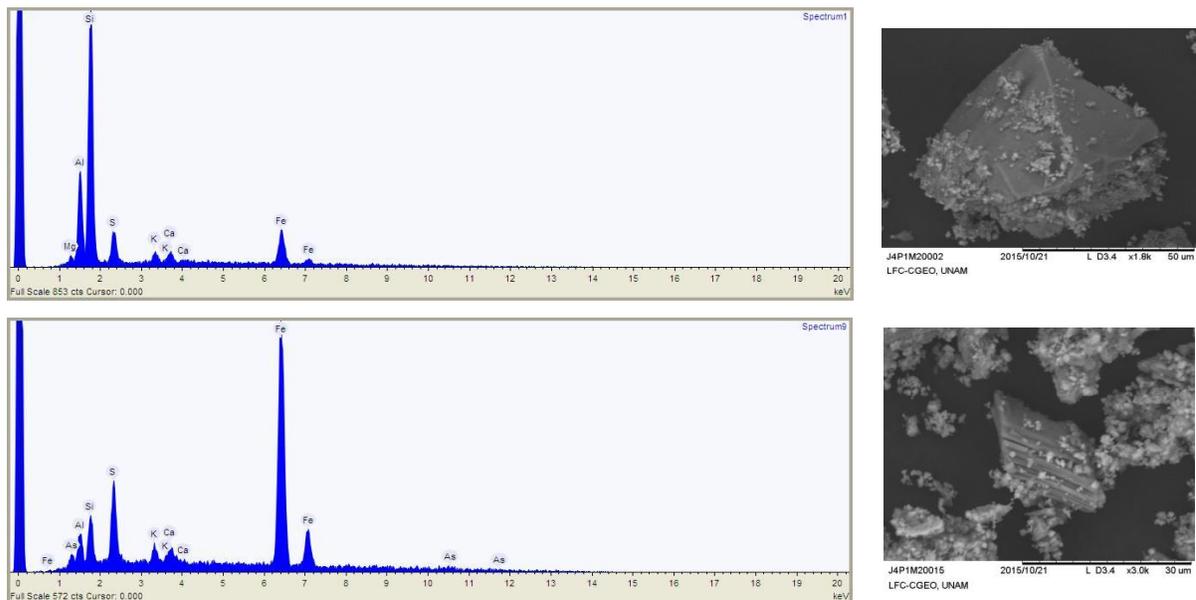


Figura 35. Imágenes y espectros de SEM de la muestra M2 del perfil del jal 4 de Xichú

La capa con la muestra M3 del perfil indica una composición con minerales secundarios como brushita, yeso, meixnerita, sofitita, jarosita y algunos carbonatos de Cu y Al, además de cuarzo.

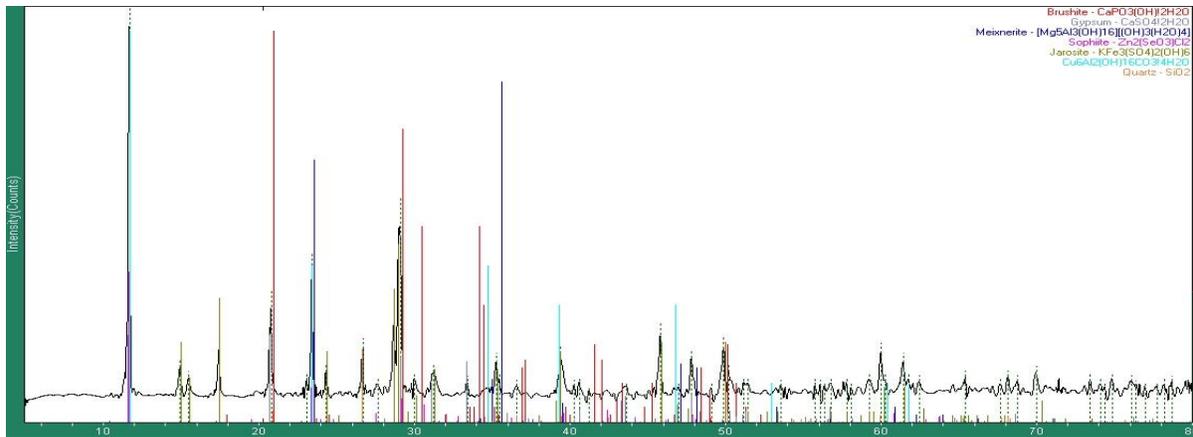


Figura 36. Difractograma de la muestra M3 del perfil del jal 4 de Xichú

La composición elemental de los EDS-SEM indica que hay igualmente K, Ca, Al, Mg, Si, Fe, S y As, y las estructuras son similares a las de las muestras M1 y M2, unas laminadas y con bordes rectos y algunas como escamas aglomeradas con bordes más redondeados.

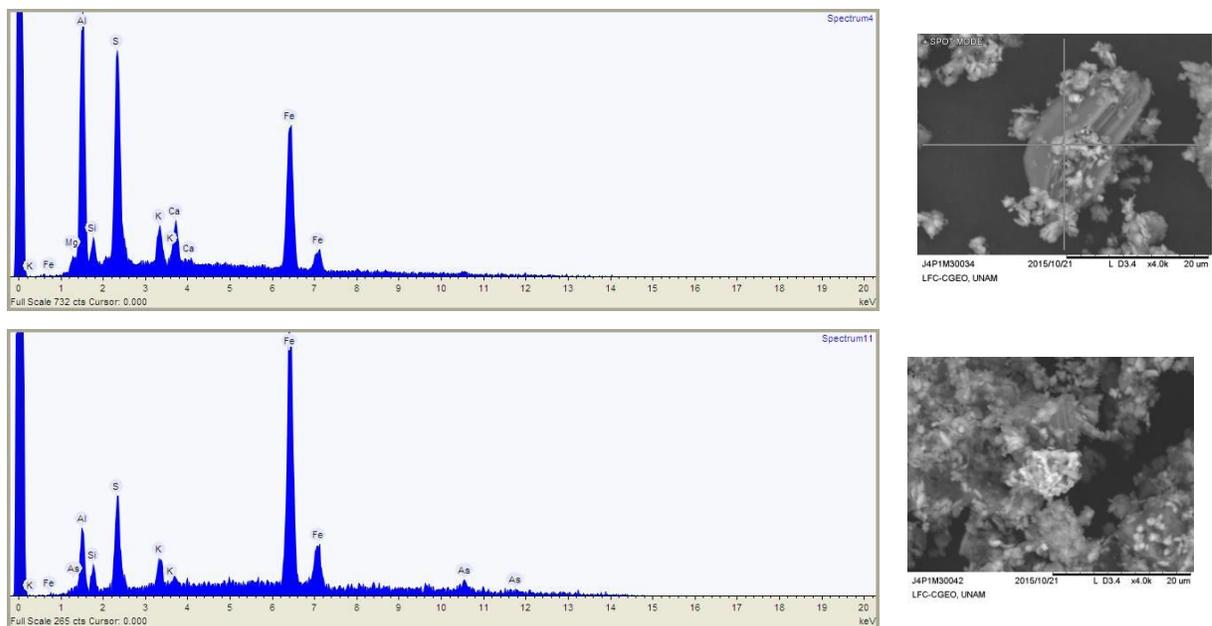


Figura 37. Imágenes y espectros de SEM de la muestra M3 del perfil del jal 4 de Xichú

La capa con la muestra M4 tiene minerales secundarios como brushita, jarosita y yeso y aparecen como minerales primarios cuarzo y esfalerita.

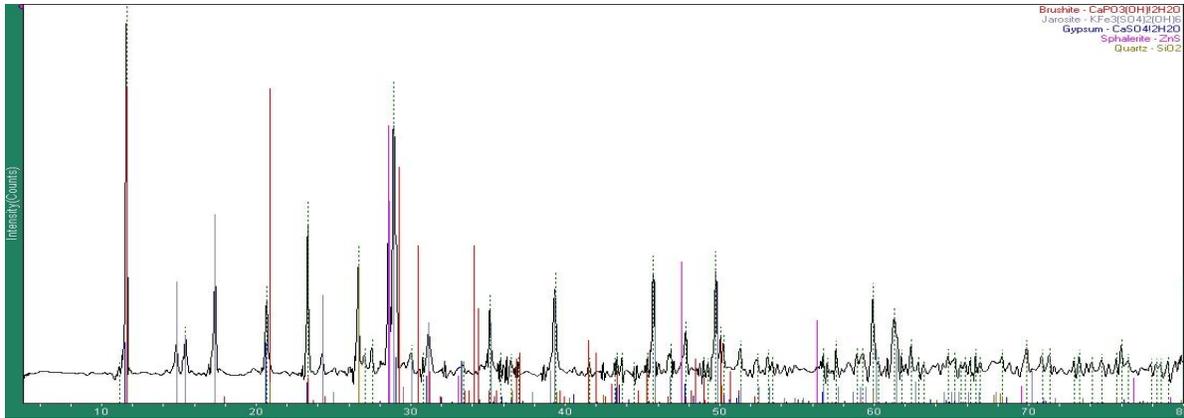


Figura 38. Difractograma de la muestra M4 del perfil del jal 4 de Xichú

Los EDS-SEM indican una composición elemental con K, Ca, Mg, Al, Fe, Si y As; se presentan además estructuras como “astillas” con aglomeración de estructuras redondeadas en su superficie.

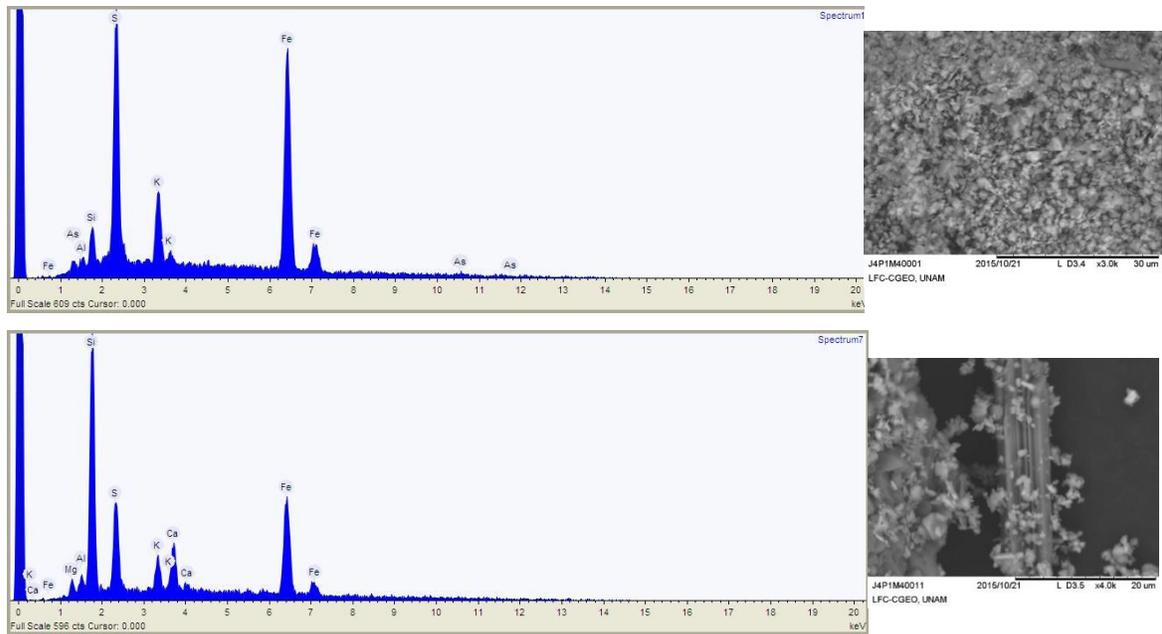


Figura 39. Imágenes y espectros de SEM de la muestra M4 del perfil del jal 4 de Xichú

La capa con la muestra M7 contiene yeso, sulfuro de Pb, sofitá, carbonatos hidratados de Fe, brushita, jarosita y cuarzo.

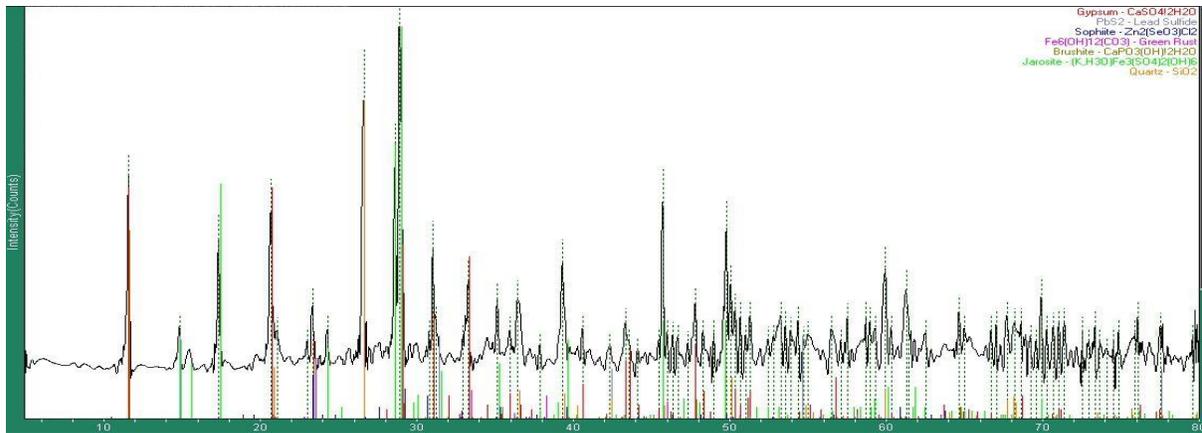


Figura 40. Difractograma de la muestra M7 del perfil del jal 4 de Xichú

Y los EDS-SEM muestran una composición con: Ca, K, Mg, Si, Fe y S.

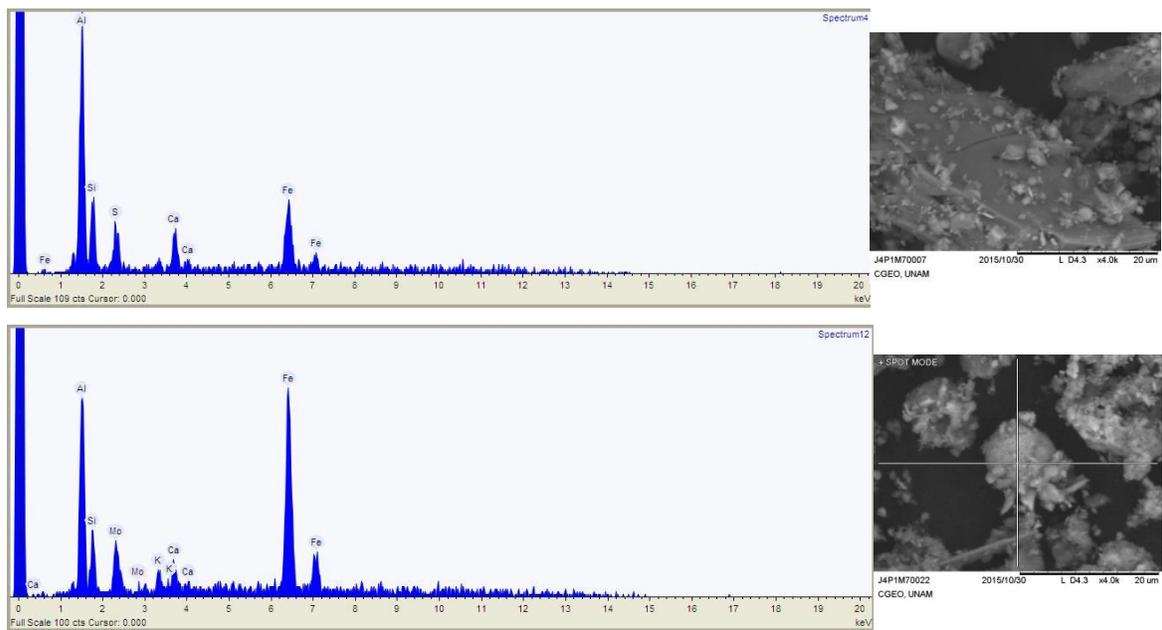


Figura 41. Imágenes y espectros de SEM de la muestra M7 del perfil del jal 4 de Xichú

La capa con la muestra M8A contiene jarosita, carbonatos hidratados de Fe, carbonatos de Cu y Al, brushita, piroaurita, beudantita y esfalerita.

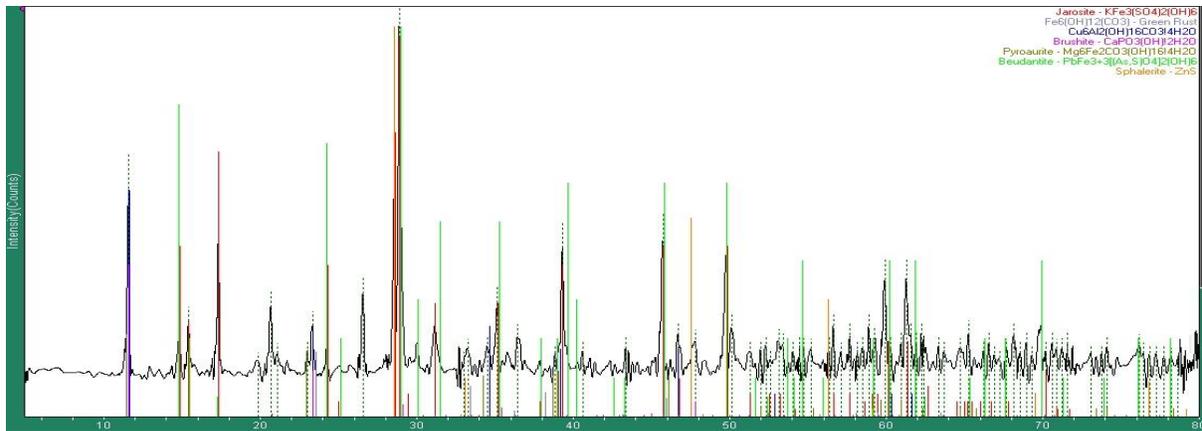


Figura 42. Difractograma de la muestra M8A del perfil del jal 4 de Xichú

Y los EDS-SEM presentan K, Ca, Si, Al, S, Fe y As.

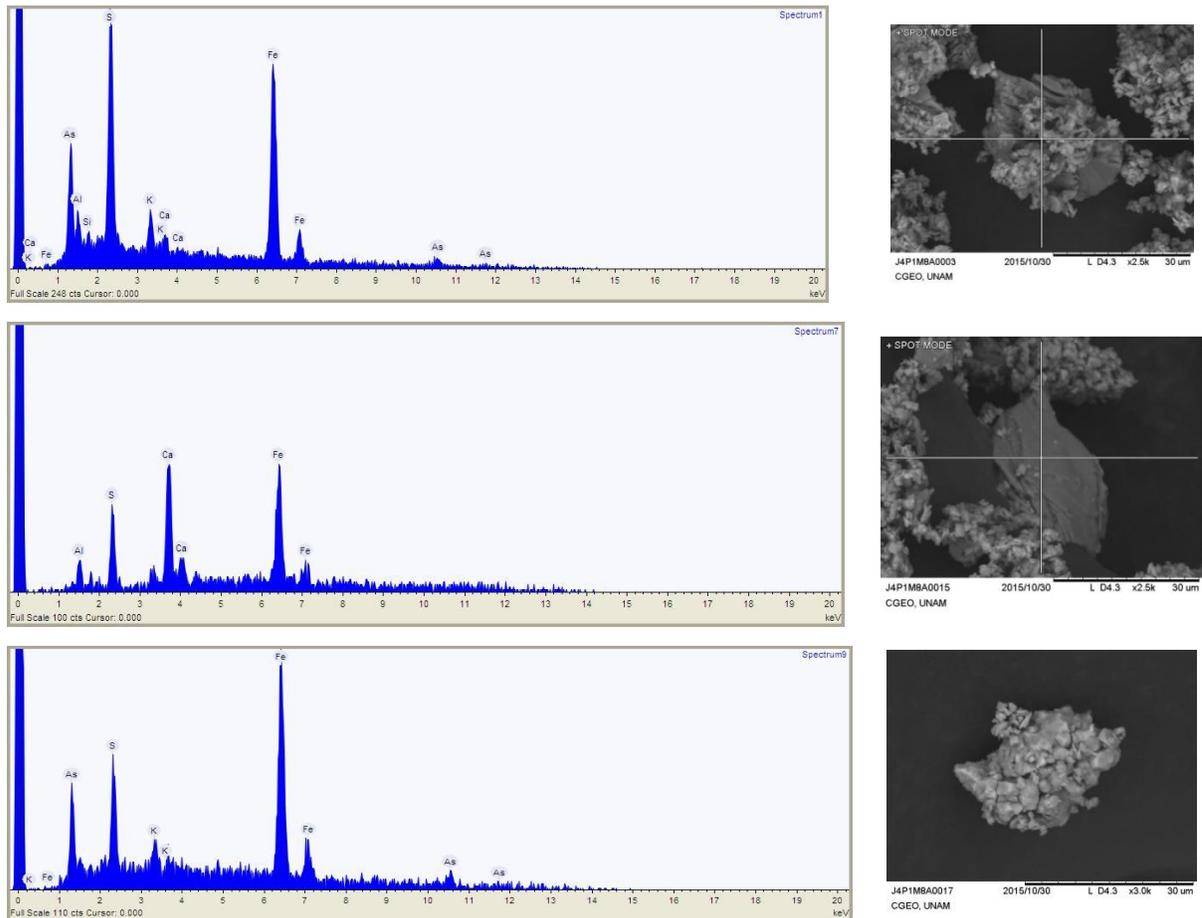


Figura 43. Imágenes y espectros de SEM de la muestra M8A del perfil del jal 4 de Xichú

ANEXO 3

Tabla 24. Concentración pos-lixiviación de elementos traza de cada una de las capas del perfil del jal 4

<i>Muestra</i>	<i>Concentraciones (mg/Kg)</i>											
	As	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Se	V	Zn
<i>1 (M1)</i>	26565.1	19.9	0.7	13.5	348.0	96632.6	24.0	2.0	6689.2	96.7	25.5	504.9
<i>2 (M2)</i>	13214.5	26.4	1.0	15.4	406.0	83478.2	34.0	3.5	2660.5	21.1	86.4	1531.1
<i>3 (M3)</i>	18112.8	26.3	2.2	11.2	1023.2	92085.6	42.8	4.3	14114.4	125.4	60.2	2138.6
<i>4 (M4)</i>	13435.2	28.5	1.8	12.1	483.0	97180.7	49.4	3.2	6833.3	54.6	58.4	1359.9
<i>5 (M5)</i>	7482.7	19.9	1.1	14.5	505.5	88105.7	26.5	3.5	4315.5	28.9	65.1	906.4
<i>6 (M6)</i>	16402.7	17.3	0.6	7.2	212.2	72380.7	92.4	3.8	5047.5	78.3	33.0	1076.1
<i>7 (M7)</i>	8912.7	15.3	0.1	5.7	115.0	84505.7	77.1	1.3	2807.5	23.7	27.7	1951.1
<i>8 (M8A)</i>	16797.7	19.6	0.0	9.5	115.1	102480.7	54.7	1.3	3763.3	26.1	36.5	1509.9
<i>9 (M8V)</i>	9750.2	18.1	0.5	12.4	116.8	101105.7	39.7	2.1	3499.8	18.5	39.5	1199.1
<i>10 (M8R)</i>	49947.7	61.6	13.2	14.6	1084.2	98455.7	105.2	21.9	9053.3	131.0	50.2	4038.9
<i>LD</i>	0.0065	0.0002	0.0004	0.0004	0.0032	0.0022	0.0002	0.0005	0.0071	0.0035	0.0010	0.0001
<i>LC</i>	0.0217	0.0007	0.0013	0.0013	0.0107	0.0073	0.0007	0.0017	0.0237	0.0117	0.0033	0.0003

Tabla 25. Concentración pos-lixiviación de elementos mayores de cada una de las capas del perfil del jal 4

<i>Muestra</i>	<i>Concentraciones (mg/Kg)</i>			
	Ca	K	Mg	Na
<i>1 (M1)</i>	7441.9	21239.7	29.3	413.7
<i>2 (M2)</i>	45432.2	12186.1	79.2	453.6
<i>3 (M3)</i>	30972.1	15010.0	68.5	511.9
<i>4 (M4)</i>	30970.8	17892.0	45.4	441.5
<i>5 (M5)</i>	31850.8	18459.5	46.6	428.6
<i>6 (M6)</i>	33910.8	6214.5	190.5	234.9
<i>7 (M7)</i>	33095.8	12039.5	271.6	544.1
<i>8 (M8A)</i>	10530.8	15182.0	217.4	503.9
<i>9 (M8V)</i>	9298.3	12094.5	172.2	324.5
<i>10 (M8R)</i>	30335.8	2459.0	183.4	132.7
<i>LD</i>	0.0026	0.1591	0.0001	0.0096
<i>LC</i>	0.0087	0.5303	0.0003	0.0320

ANEXO 4

M1 final, tiene posible presencia de cuarzo, brushita, jarosita y yeso.

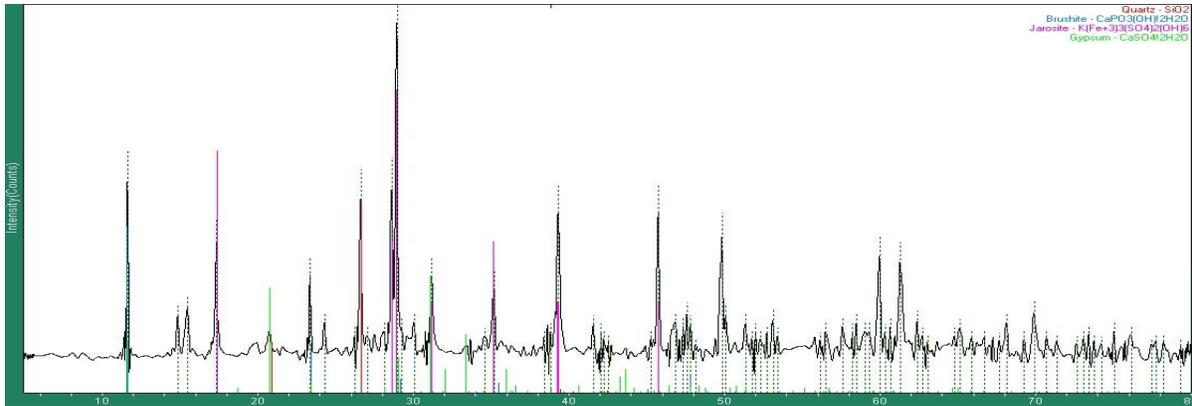


Figura 44. Difractograma final de la muestra M1 del perfil del jal 4 de Xichú

La muestra M2 final contiene yeso, brushita, sofiita, $\text{Cu}_4\text{Fe}_5\text{S}_8$, Cuarzo y jarosita.

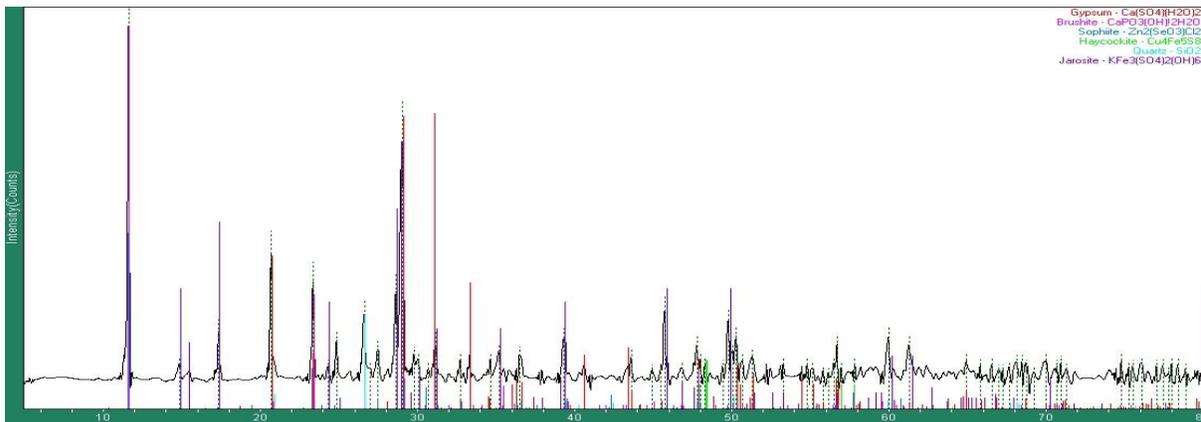


Figura 45. Difractograma final de la muestra M2 del perfil del jal 4 de Xichú

M3 final tiene minerales secundarios como jarosita, brushita, “green rust” $[\text{Fe}_6 \text{OH}]_2(\text{CO}_3)_2$ y yeso.

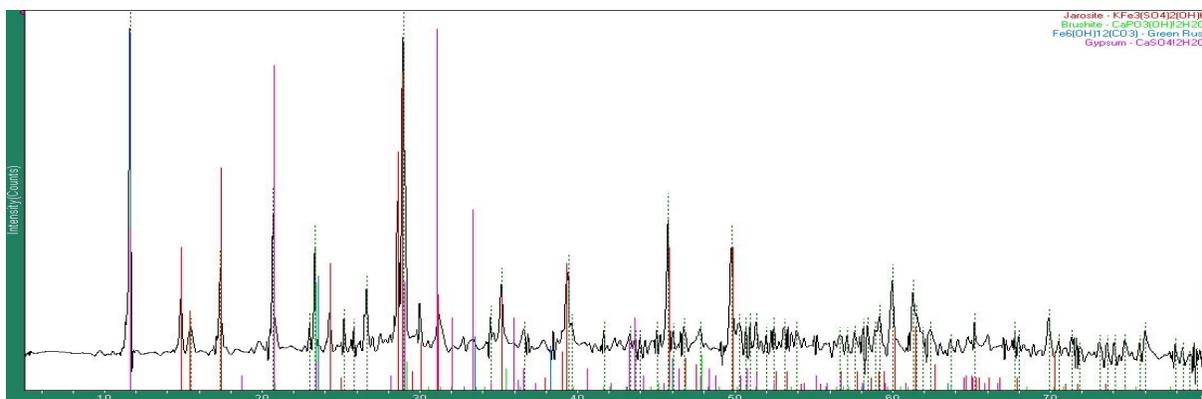


Figura 46. Difractograma final de la muestra M3 del perfil del jal 4 de Xichú

La muestra M4 final exhibe presencia de “green rust”, jarosita, sofiita, brushita y $Cu_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$.

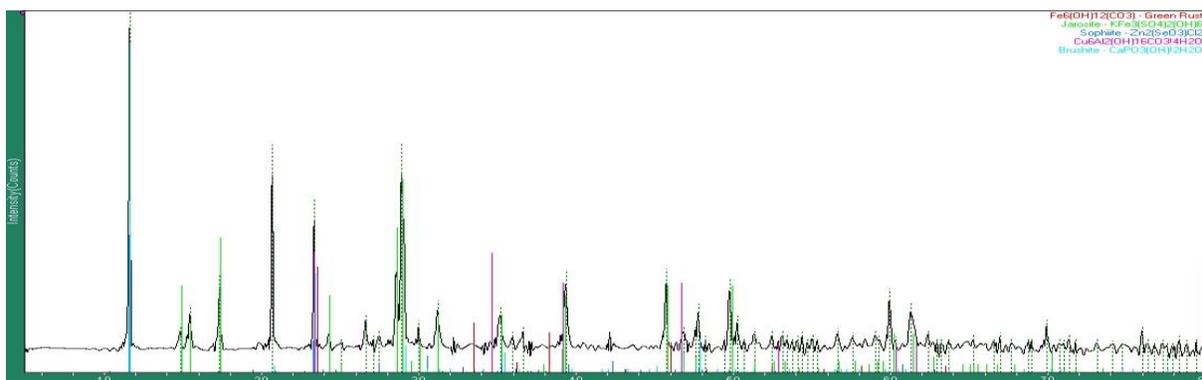


Figura 47. Difractograma final de la muestra M4 del perfil del jal 4 de Xichú

Las muestras M5 final y M6 contienen brushita, yeso, jarosita, “green rust” y sofiita.

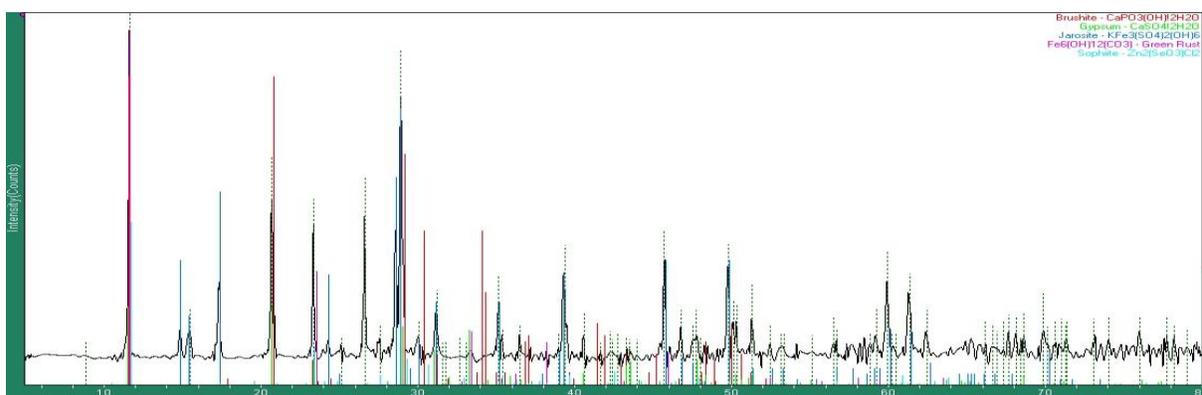


Figura 48. Difractograma final de la muestra M5 del perfil del jal 4 de Xichú

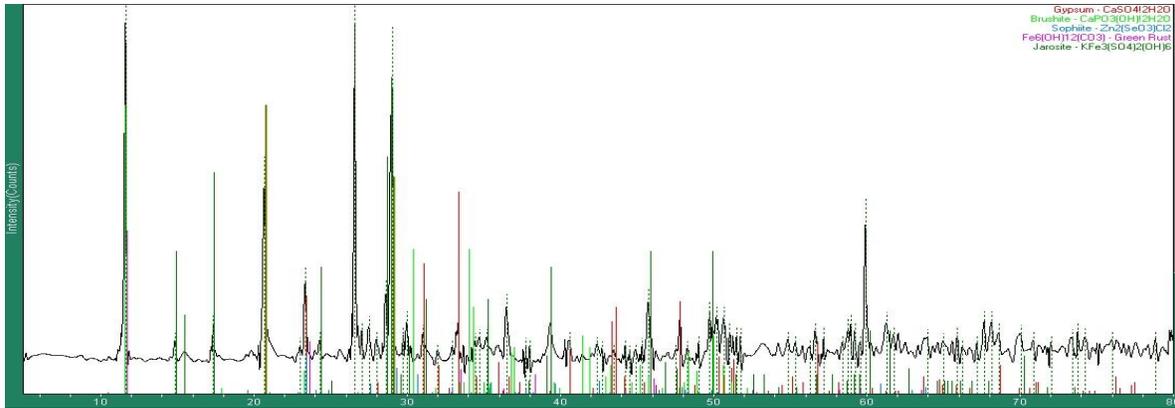


Figura 49. Difractograma final de la muestra M6 del perfil del jal 4 de Xichú

La muestras M7 final y M8A final contienen yeso, jarosita, brushita y cuarzo.

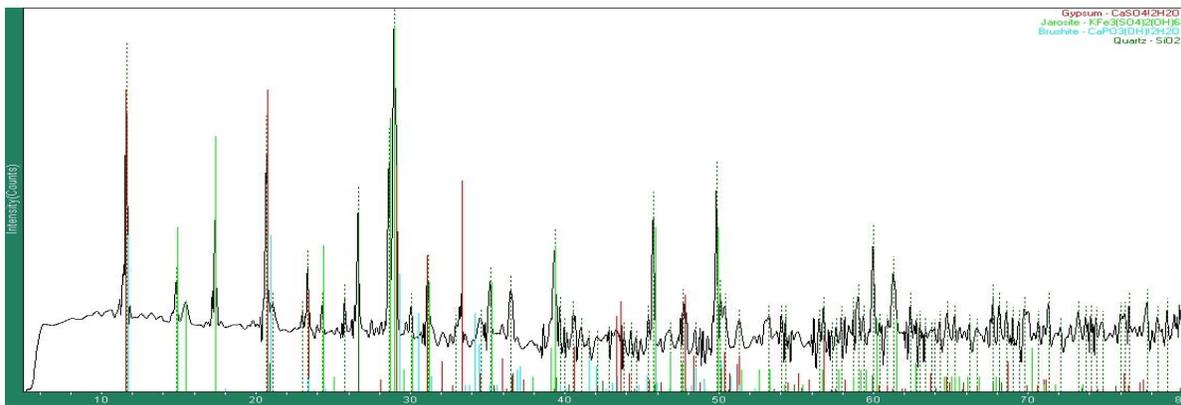


Figura 50. Difractograma final de la muestra M7 del perfil del jal 4 de Xichú

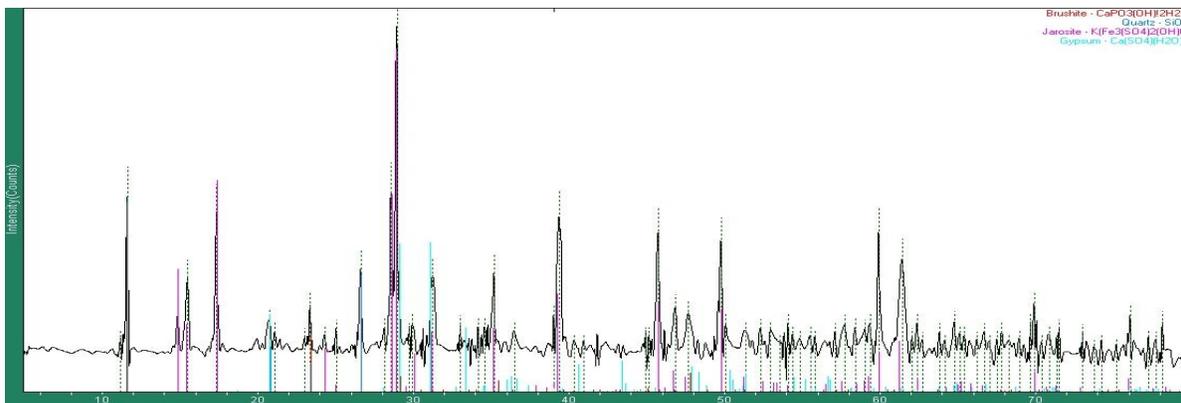


Figura 51. Difractograma final de la muestra M8A del perfil del jal 4 de Xichú