

03060

14



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

INSTITUTO DE GEOFISICA

POSGRADO EN CIENCIAS DE LA TIERRA

(AGUAS SUBTERRANEAS)

FRACCIONAMIENTO DE ARSENICO EN JALES DE
ZIMAPAN, HGO.

T E S I S

PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRO EN CIENCIAS

P R E S E N T A :

BIOL. MIRIAM MENDEZ RAMIREZ

DIR. DE TESIS DRA. MA. AURORA ARMIENTA HERNANDEZ

2001

2001



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.

Esta tesis fue realizada bajo la dirección de la Dra., Ma. Aurora Armienta Hdez., en el Instituto de Geofísica de la Universidad Nacional Autónoma de México, apoyada por donativos de la Dirección General de Asuntos del Personal Académico DGAPA (INCO4300) y por la Dirección General de Estudios de Posgrado de la UNAM (Of. DGEP/SAP/PBN/439/99) mediante una beca económica para estudiantes de Maestría.

AGRADECIMIENTOS



Manifiesto mi agradecimiento a ;

A la Dra. Ma. Aurora Armienta Hernández por su asesoría, dirección y todo el apoyo que me brindo para la realización de este trabajo de tesis.

A los miembros del jurado examinador, por su comentarios y observaciones.

Dra. Rosa Ma. Prol Ledesma

Dr. Ramiro Rodríguez Castillo

Dra. Ofelia Morton B.

Dr. J. Alejandro Carrillo Chavez.

A la QFB Olivia Cruz Ronquillo, del instituto de Geofísica por su apoyo en el trabajo de laboratorio.

A la M. en C. Ma. Angélica Arias H., del instituto de Geología por su apoyo en el análisis de Difracción de rayos X.

DEDICATORIA



A mi pequeña florecita, Jazmín.

A Paco.

A mis padres y sobrinos.

(Wendy, Israel, Hugo, Berenice, Aarón, Brenda, Paty, Saúl, Belén,
Angélica y Ana).

INDICE

	Página
Introducción	1
Generalidades	1
Impactos ambientales potenciales de la industria minera	2
Ubicación de la zona de estudio	4
Hipotesis	5
Obejetivos	6
Antecedentes	7
Desarrollo minero en la zona de Zimapán	8
Yacimientos mineros	9
Génesis de yacimientos	10
Sistema de minado	10
Plantas de beneficio	11
Procesos de concentrado (Flotación)	11
Minerales sulfurosos	12
Problemática de los minerales sulfurosos	12
Drenaje ácido de mina (AMD)	12
Oxidación de sulfuros	13
Neutralización del AMD	17
Acumulación y dispersión	19
Propiedades físicas y químicas del arsénico	21
Especies químicas del arsénico	22
Usos del arsénico	23
Rutas de exposición	24
Toxicología	24
Especiación Química	26
Importancia del método de fraccionamiento	26
Fracción intercambiable	27
Asociada a carbonatos	28
Asociada a óxidos de fierro y manganeso	28
Asociados a materia orgánica	28
Fracción residual	29
Metodología	30
Trabajo de campo	30
Trabajo de laboratorio	32
pH	32
Potencial óxido-reducción	32
Sulfatos	33
Absorción atómica por horno de grafito	34
Difracción de rayos X	35

Fraccionamiento (diagrama de flujo)	37
Resultados	39
Análisis de resultados	42
Jales "Reforestación Rojo"	42
Jales "Reforestación"	46
Jales "Compañía Minera Zimapán"	50
Jales "San Miguel"	53
Conclusiones	59
Referencias	61

ABSTRACT

Mining activities in Zimapán, Hidalgo, have resulted on the accumulation of mining residual materials in the surroundings of town.

Mineralogy and chemical fractionation of arsenic were determined in samples from three tailing piles at Zimapán, to arsenic mobility.

Presence of sulfide minerals in the tailings, such as arsenopyrite cause high arsenic concentrations. The highest arsenic content, up to 87,464 mg/kg of total As, was found in the sample from the still active tailing pile "San Miguel Nuevo" (SMN1). However, the dissolution of calcite, which was identified as a predominant phase in this sample, helps to neutralize the acid pH provoked by the oxidation of sulfide minerals, resulting on a pH value of 7.6. This basic pH favors As sorption on the Fe and Al hydroxides fraction up to 81 %.

On the other hand, in the SMN2 sample from the bottom of the same tailing pile, 18,308 mg/kg of total As were quantified with a pH value of 7.6. In this sample, the main fraction of As was the residual one with 52.5 %. This high percentage reflects the slight alteration of the material, evidenced by the identification of quartz, which is a primary mineral, as the main phase in this sample.

The samples from the top of the tailings "Reforestación Rojo" and "Reforestación" RR1 and R1, presented a pH value of 7.6, arsenic was found mainly in the Fe and Al hydroxides fraction, with 49.8 % and 59.4 % respectively.

The residual fraction (52.2 % in RR2 and 64.8 % for R2) turned to be the most favored in the samples from the lower parts of the "Reforestación Rojo" and "Reforestación" piles.

It could be observed that oxidation processes are occurring in all the tailings as inferred from the high conductivity, and high sulfate and arsenic concentrations in all the samples. The concentrations of arsenic found in the available fraction, from 120 mg/Kg in R1 up to 695 mg/Kg in SMN1, make tailings a real potential source of arsenic contamination in different ways, such as leaching and wind transport to the near water sources

RESUMEN

Las actividades mineras en Zimapán Hgo., han dado lugar a la acumulación de grandes pilas de residuos mineros en los alrededores de su población. Debido al origen de estos jales, la presencia de metales es evidente y se ha considerado como una de las posibles fuentes de arsénico al agua subterránea (Armienta et al., 1993).

Los procesos de intemperismo y la composición misma de los jales hacen de estos un sistema dinámico en el cual se llevan a cabo procesos de adsorción, absorción, intercambio iónico, precipitación, óxido-reducción y disolución, que controlan la movilidad del arsénico en los jales. Este proyecto de tesis se basó principalmente en los resultados obtenidos de la difracción de rayos X y de la especiación química, ya que no basta con conocer la concentración total de arsénico en los jales para inferir si son o no una fuente potencial de arsénico al ambiente.

La presencia de minerales sulfurosos en los jales, tales como la arsenopirita hacen que el arsénico este presente en altas concentraciones de hasta 87,464 mg/kg de As total en la muestra del jal de San Miguel Nuevo (SMN1). Sin embargo, la disolución de calcita, que se encuentra como fase predominante en esta muestra, ayuda a la neutralización de la acidez provocada por la oxidación de los minerales sulfurosos, dando un pH= 7.6, lo que favorece la adsorción de As en los hidróxidos de Fe y Al en un 81 %.

Por otra parte, en la muestra SMN2 se cuantificaron 18,308 mg/kg de As total, a un pH de 7.6. En esta muestra la principal fracción de As es la residual con 52.5 %, debido a que el material ha sido poco alterado, lo que se hizo evidente en el análisis de difracción de rayos X que proporcionó como principal fase al cuarzo, el cual es un mineral primario.

Las muestras de jales RR1 y R1, ambos presentaron pH= 7.6, el As se encontró principalmente en hidróxidos de Fe y Al con un 49.82 % y 59.38 % respectivamente. Para las partes bajas de la ladera, la fracción residual (52.23 %

en RR2 y 64.8 % para R2) resultó ser la mas favorecida en condiciones de pH ligeramente ácidas.

Los procesos de oxidación que se describen en este trabajo hacen de los jales de la Compañía Minera Zimapán (CMZ) una fuente importante de aguas ácidas, ya que presentan pH de 3.3, altas concentraciones de sólidos disueltos (2580 $\mu\text{S}/\text{cm}$) y de arsénico (8299 ppm). Sin embargo, la presencia de minerales secundarios como la jarosita y el yeso como cementantes, favorecen a las fracciones de hidróxidos de Fe y Al (41.65 % de As) y a la residual (45.93 % de As).

Se pudo observar que los procesos de oxidación tales como: altas concentraciones de sulfatos, altas conductividades y altas concentraciones de arsénico disuelto están presentes en las muestras. Las concentraciones encontradas en la fracción disponible (soluble e intercambiable, ver cuadro 3), que van de 120 mg/kg en R1 hasta 6954 mg/kg de As en SMN1, hacen de estos jales efectivamente una fuente potencial de contaminación de arsénico tanto por lixiviación como por transporte eólico a las fuentes de agua cercanas a ellos. La influencia de los jales se ha encontrado en el pozo 25 con concentraciones de 0.203 mg/l de As localizado al pie de los jales de San Miguel Nuevo y el pozo 24 con 0.437 mg/l de As cercano a los jales de Reforestación (Armienta et al., 1993).

INTRODUCCIÓN

Generalidades.

La explotación y molienda (concentración) de minerales ha sido una actividad fundamental para la raza humana, proveyendo los metales, no metales y minerales necesarios para nuestro progreso (Gray et al., 1996). Sin embargo, los procesos que son usados para extraer el material deseado generan una gran cantidad de residuos los cuales necesitan un manejo apropiado para su depositación (Yong et al 1992), ya que los constituyentes básicos de la roca madre o de la mena está constituida principalmente por metales pesados y otros elementos tóxicos tales como el arsénico (As). Este elemento es mutagénico y tiene efectos acumulativos hasta causar la muerte del individuo.

Por otra parte, debido al incremento de la población y de los avances en los procesos industriales, cada día se depositan residuos en el suelo y en el agua como resultado de las actividades mineras (Fergusson, 1990), alterando las condiciones naturales de los sitios de deposito, tal es el caso de la zona de Zimapán, Hgo., en donde se cuenta con 7 plantas de beneficio y una gran cantidad de residuos sólidos (jales) que son expuestos al ambiente.

Las actividades mineras son fenómenos locales, sin embargo, su contaminación pueden llegar a tener impactos regionales y globales en ecosistemas terrestres y acuáticos. Entre los principales resultados en términos de contaminación se encuentran los metales pesados en las áreas de tierra de producción o de "crianza" y la producción de drenaje ácido, dando un efluente rico en metales que provienen de lugares con pilas de "colas" que conllevan a la contaminación de suelos, lagos, ríos y áreas costeras aledañas

A través de los años, la minería y las industrias de beneficencia de metales han desarrollado operaciones sofisticadas, pero aún las causas básicas de contaminación persisten (Salomons, 1995).

Los elementos contaminantes predominantes, de origen antropogénico y sus principales estados de oxidación incluyen a los siguientes elementos, ordenados según su número atómico y no a su importancia, Be^{2+} , F^- , $\text{Cr}^{3+,6+}$, $\text{Ni}^{2+,3+}$, Zn^{2+} , $\text{As}^{3+,4+}$, Cd^{2+} , $\text{Hg}^{+,2+}$ y $\text{Pb}^{2+,4+}$ (Fassbender, 1987).

Impactos ambientales potenciales de la industria minera

La actividad minera se ha realizado a grandes escalas a fin de obtener sustancias del subsuelo con un contenido de mineral rentable. La utilización posterior de éstas, ya sea en su estado natural, o bien liberadas de otras sustancias mediante procesos de concentración o de enriquecimiento del mineral de interés, conllevan a la producción de diferentes desechos que afectan al ambiente.

Para el año 2000 se tenía contemplado un área de aproximadamente 240,000 km^2 de superficie terrestre con disturbios ambientales por actividades mineras (Alloway, 1990).

Las operaciones mineras pueden tener efectos químicos (variaciones de pH, sólidos disueltos, conductividad, condiciones redox, entre otros), físicos (color, porosidad, estructura, textura, etc.) y biológicos (transformación de la biota original o muerte) en el ambiente (Salomons, 1995).

La minería está considerada como una de las principales fuentes de contaminación por metales al ambiente, ya que durante la extracción y procesamiento de minerales, especialmente minerales metálicos que producen grandes cantidades de desperdicios sólidos; residuos de roca y generación de polvo, emisión de gases y vapores, formación de aerosoles de compuestos de minerales metálicos tales como mercurio, manganeso y arsénico así como una gran cantidad de aguas residuales provenientes del drenaje superficial y subterráneo de la mina y las del procesamiento de minerales. También causa efectos en el paisaje ya que hay eliminación de la vegetación.

Por otro lado, dependiendo de la eficiencia en el reciclado durante el procesamiento de los metales al ser liberados por las actividades mineras, pueden terminar años después en diferentes compartimientos en las láminas de la superficie de la tierra. Cuando ellos han sido liberados directamente a la atmósfera o a las corrientes de agua, estas terminan por difundir los contaminantes al suelo y sedimento y solo unos pocos residuos de metales terminan en sitios de disposición de residuos peligrosos (EDUNAT III, 1991).

Los minerales metálicos raramente se encuentran en depósitos homogéneos, casi siempre están asociados con otros minerales; de ahí que para su extracción sea necesario remover grandes cantidades de material con la generación de desechos sólidos en forma de polvo fino, que generalmente tiende a ser depositado en la vecindad de la boca de la mina o es acumulado en las cercanías. Los minerales son frecuentemente sujetos a algún método de concentración, purificación, molienda y/o fundición, en donde se produce una gran cantidad de desperdicios que son depositados en la superficie formando una colina de materiales llamados frecuentemente "jales" los cuales tienen la apariencia y textura de sedimentos y/o arcillas, en estos el drenaje es rápido, reteniéndose poca agua en la superficie, provocando la erosión y lixiviación de elementos tóxicos.

Dependiendo de la naturaleza del proceso al que se haya sometido dicho material puede estar compuesto de (1) minerales sólidos que a veces es tierra de grano fino y procesada con agentes químicos, (2) precipitados químicos y excesos de sólidos químicos de los procesos de molido y (3) agua con sólidos disueltos derivados de la roca - mineral y de los procesos químicos (Salomons, 1995).

En la actualidad, debido a las operaciones eficientes en minería la pérdida de metales en el ambiente es menor. Sin embargo impactos localizados pueden encontrarse hasta en unos cientos de kilómetros debido a su dispersión.

Ubicación de la zona de estudio

La zona de estudio del presente trabajo, se ubica en el distrito minero Zimapán que se localiza en la parte occidental del estado de Hidalgo, entre las siguientes coordenadas geográficas:

Latitud Norte 20° 40' a 20° 55' y longitud oeste 99° 15' a 99° 30'

La región Zimapán se ha denominado con este nombre, a una franja de rumbo NE-SW, que se extiende al NNE y SSW de la población de Zimapán. En esta región se tienen extensos y potentes yacimientos de mármol y calizas, obteniéndose como subproductos marmolina y carbonato de calcio.

El régimen climático en la región de Zimapán es de tipo subcálido con una precipitación media de 325 a 400 mm en el periodo mayo-octubre con una frecuencia de lluvias de 30 a 59 días y una temperatura promedio de 27°C (INEGI, 1980, escala 1 :250 000).

En lo que se refiere a la hidrogeología, el Valle de Zimapán se encuentra localizado en la cuenca del Río Pánuco que pertenece fisiográficamente a la provincia del Eje Neovolcánico. A nivel regional existe un sistema acuífero definido geológicamente al norte de Zimapán por los detritos del Fanglomerado el Morro, calizas cretácicas, tobas riolíticas fracturadas y hacia el sur por las rocas volcánicas.

El marco geológico define el tipo de sistema del acuífero local prevaleciente en el Valle integrado por acuíferos colgados en los Fanglomerados Zimapán y Daxhi, algunos de ellos interconectados entre sí y con el acuífero regional. Su explotación se da por medio de norias de profundidad entre 5 a 15 m. La mayoría de los manantiales están asociados a ellos. A nivel regional existe un acuífero definido geológicamente al norte de Zimapán por los detritos del Fanglomerado El Morro, calizas cretácicas, tobas riolíticas fracturadas y hacia el sur por las rocas volcánicas (Armienta et al , 1993).

La dirección del flujo a nivel regional es noroeste-suroeste y localmente noreste-suroeste (Armienta et al., 1993).

HIPÓTESIS

Debido a la gran cantidad y al manejo inapropiado de los residuos mineros "Jales" en el municipio de Zimapán, se espera encontrar altas concentraciones de As disponible, que pueden constituir una de las fuentes importantes de arsénico a las aguas subterráneas.

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

Evaluar el posible impacto de los jales como fuente de arsénico hacia el sistema acuífero mediante la determinación de características químicas y extracción secuencial selectiva.

OBJETIVOS PARTICULARES

- * Evaluar las características físicas y químicas de los jales.
- * Determinar las concentraciones de As en las diferentes fracciones sólidas de los jales
- * Determinar las principales fases minerales presentes en los diferentes jales.
- * De acuerdo a la forma química en que esté presente el As en las diferentes fracciones sólidas de los jales, evaluar el riesgo potencial que implicaría.

Antecedentes

En el siglo pasado la minería se centró en la extracción de metales necesarios para el desarrollo económico de la sociedad, tales como el oro (Au), la plata (Ag), el fierro (Fe), cobre (Cu), plomo (Pb), zinc (Zn), cromo (Cr), mercurio (Hg), titanio (Ti), cobalto (Co), molibdeno (Mo), níquel (Ni) y uranio (U). Otros metales, tales como el arsénico (As), cadmio (Cd) y selenio (Se), son frecuentemente enriquecidos en los depósitos de minerales y recuperados como subproductos; muchos de estos metales pueden ser tóxicos para las plantas, animales y humanos por lo que es de interés mundial su interacción con el medio ambiente (Gray, et al., 1996).

Se han suscitado diferentes impactos ambientales en el mundo asociados a jales "sulfurosos" tal es el caso de Wait Amulet, Canadá donde uno de los principales problemas ambientales es la generación de drenaje ácido y el incremento de la movilidad del Cu, Pb, Zn, Cd y Co que bajo condiciones de pH ácidos se encuentran solubles, seguido de la degradación de la calidad de agua superficial a finales de los 60' (Blowes & Jambor, 1990).

En México, el caso de la Comarca Lagunera, Coahuila, donde se cuenta con antecedentes sobre la toxicidad y grado de afectación por la ingestión de agua contaminada por arsénico desde 1970 (Durazo, 1988), estudios recientes por Rosas et al., (1999) en esta zona, reportan altas concentraciones de arsénico en agua, suelo y aire asociada a los residuos industriales y a procesos naturales.

En el valle de Zimapán estado de Hidalgo, la presencia de compuestos de arsénico, se hizo evidente en el año de 1993 (Armienta & Rodríguez, 1993), al realizar determinaciones analíticas de muestra de agua potable. Para 1995 Armienta & Rodríguez, determinaron tres fuentes potenciales de Arsénico; los jales mineros urbanos; los procesos de fundición, principalmente los humos acarreados por los vientos y finalmente las rocas con contenidos importantes de minerales de arsénico como la arsenopirita, en dicho estudio, se reportan valores superiores a los recomendados por la OPS (20 mg/kg) de arsénico en suelos

cercanos a los jales así como en el agua de pozo y norias que rebasan los 0.05 mg/l que sugiere la norma para agua potable.

García (1997), hace referencia a los jales Reforestación y San Miguel Viejo del municipio de Zimapán con concentraciones de As total 7129.98 y 14125.74 ppm a pH 5.56 y 7.27 respectivamente ubicándolos como una de las fuentes de contaminación al río Tolimán.

Desarrollo minero en la zona.

La historia minera del distrito se inicia con el descubrimiento del afloramiento de minerales oxidados en el área "El Carrizal" en el sitio en que fue descubierta la Mina Lomo de Toro en el año de 1632, siendo el personaje central don Lorenzo de Labra. Los trabajos de explotación se desarrollaron ininterrumpidamente desde su descubrimiento hasta 1810 y se reiniciaron en 1860. En 1910 las actividades mineras se suspendieron a causa del movimiento de revolución y una vez estabilizada la situación política y social del país, se reanudó la producción de minerales.

En la década de los veintes, estaban en operación un total de 18 minas, cuya producción era fundida en los hornos de la región, iniciando la Hidalgo Mining & Smelting Co., los trabajos de exploración en el área de El Monte. En esta misma década la Compañía Fresnillo, S.A. inició sus actividades de exploración y explotación de óxidos y sulfuros a pequeña escala en el área de El Monte.

En 1945 fueron descubiertos nuevos cuerpos de óxidos y a partir de 1975 la Compañía Fresnillo instaló su propia planta de concentrados en el poblado de San Francisco, beneficiándose en ésta los minerales tanto de la unidad El Carrizal como El Monte con una capacidad de 750 ton/día.

Dentro del distrito Zimapán operan varias compañías mineras. La Compañía Peñoles, tiene los niveles de producción más altos; en segundo término la Compañía Metalúrgica San Miguel y de menor importancia la Compañía Minera Lomo de Toro y Compañía El Espíritu. La producción del distrito de 1975 a 1985 empleando únicamente lo extraído por Peñoles, el promedio mensual de concentrado de plomo es de 900 ton secas, las cuales registran las siguientes

leyes Ag 3 820 g/ton; Pb 40.34%; Zn 3.91%; Cu 6.70% y Fe 14.70%. La producción de concentrado de Zinc es de 950 ton con el registro de las siguientes leyes: Ag 144 g/ton; Pb 0.73%, Zn 50.22%, Cu 1.06% y Fe 11.50%. En lo que se refiere a los minerales no metálicos se cuenta con yacimientos de mármol y de calizas, siendo Zimapán el principal productor de carbonato de calcio y de Ag, Au, Pb y Zn del estado (INEGI, 1992).

TABLA 1. Principales minerales de As reportados en Zimapán

Mineral	Metal	Composición
Adamita	Zinc	$Zn_2(AsO_4)(OH)$
Arsenopirita	Hierro	$FeAsS$
Lolingita	Hierro	$FeAs_2$
Mimetita	Plomo	$Pb_5(AsO_4)(OH)$
Olivinita	Cobre	$Cu_2(AsO_4)(OH)$
Escorodita	Hierro	$FeAsO_4 \cdot 2H_2O$
Hidalgoita	Plomo	$PbAl_3(AsO_4)(SO_4)(OH)_6$
Fenantita	Cobre	$(Cu,Fe)_{12}As_4 \cdot Si_{13}$

Armienta et al., 1993

Yacimientos mineros

Unidad El Carrizal: Su composición mineralógica es de sulfuros con textura variable de grano fino a grueso, se caracteriza por el alto contenido de Fe, evidenciado por la presencia de pirrotita, pirita y algo de magnetita, el resto la componen esfalerita, galena, calcopirita y sulfosales de plomo y antimonio.

Unidad El Monte: Los yacimientos minerales del Monte son de tipo metasomático y presenta wollastonita, granates, cuarzo, calcita, dolomita, calcopirita, arsenopirita y pirrotita (INEGI, 1992).

Génesis de los yacimientos.

La génesis de los yacimientos minerales del distrito Zimapán son de tipo skarn o metasomáticos, producto de las interacciones de soluciones hidrotermales con rocas ígneas y calizas encajonantes de las formaciones La Negra y el Doctor. Las alteraciones hidrotermales asociadas a los cuerpos de mena son: silicificación, piritización, propilitización y argilización. La mineralogía de los skarns es: wollastonita, granates (andradita y losularita) y cuarzo, con cantidades menores de calcita, clorita, dolomita y sericita. Generalmente reemplazando a las anteriores se encuentran las fases del grupo sulfuros que en orden de importancia son: pirita, esfalerita, arsenopirita, galena, calcopirita y cantidades menores de bornita, argentita, tetrahedrita y boulangerita. La scheelita es otra fase presente de importancia económica. Estos diques así como el skarn metasomático producido por el fenómeno hidrotermal consecuente fue la preparación del terreno para el emplazamiento de grandes y pequeños cuerpos mineralizados.

Existieron varios episodios de mineralización, unos casi simultáneos al skarn pero la mayoría posteriores a él. El evento mineralizante es muy joven comparado con las rocas que encajonan y es típicamente epigenético. Los yacimientos en general se pueden clasificar en el rango de mesotermiales, aunque en ocasiones son epitermales. La profundidad de mineralización se calcula que varía entre los -1300 m y la paleosuperficie del Plioceno temprano, época en la que se piensa fue la mineralización (INEGI, 1992).

Sistema de minado

La explotación de los cuerpos minerales en la unidad El Carrizal y El Monte se lleva a efecto con el método de barrenación larga por subniveles (INEGI, 1992).

Plantas de beneficio

La planta instalada en San Francisco utiliza el método de flotación y tiene una capacidad de tratamiento de mineral de 27 000 ton/mes la cual es abastecida por la dos unidades minerales.

En total existen 7 plantas de beneficio de minerales metálicos y el sistema de tratamiento es por flotación, los minerales beneficiados son: Ag, Au, Pb, Zn y Cu.

Mientras para minerales no metálicos se cuenta con 9 plantas de beneficio, el sistema de tratamiento que se efectúa es molienda y clasificación de minerales, el principal mineral beneficiado es la calcita y en segundo término; arcilla y yeso (INEGI, 1992).

Procesos de concentrado (Flotación)

Los procesos de concentración mas importantes son: entresacado, separación por gravedad, flotación, separación magnética y electrostática.

El principal proceso de concentrado en el distrito minero de Zimapán es el método de flotación; es óptimo para concentrar minerales con sulfuros metálicos, ya sea para concentrar en una sola etapa todos los sulfuros o en varias etapas para obtener concentrados de cada mineral específico. Este proceso distingue claramente a los minerales de acuerdo a sus características y propiedades químicas superficiales, basándose específicamente en la mojabilidad de las partículas de mineral con el agua u otro líquido; estas partículas se separan del mineral que no es útil con mayor facilidad, al adicionar una serie de reactivos químicos como colectores, modificadores y espumantes, que proporcionan un revestimiento hidrofóbico en el mineral que se desea flotar. Luego se forma una espuma estable de concentrado, que con la ayuda de la dispersión de burbujas de aire se transportara hacia la superficie del sistema. El concentrado así obtenido puede pasar a una nueva flotación llamada de limpieza, finalmente pasa a fundición y/o refinación (INEGI, 1992).

MINERALES SULFUROSOS

Problemática de los minerales sulfurosos.

Los jales contienen sulfuros y otros minerales de ganga (cuarzo, clorita, muscovita, feldespasto y piroxeno) que son considerados como remanentes de los procesos de recuperación de metales, la textura de los jales va de arena fina a sedimento. Estos jales son ricos en sulfuros ferrosos tales como; la pirita (FeS_2) y la pirrotita (Fe_{1-x}S) que son desechados durante los procesos de concentración. Sin embargo, debido a su manejo inadecuado, este tipo de minerales tienden a oxidarse generando aguas de pH bajos que contienen altas concentraciones de SO_4^{2-} , Fe^{2+} y otros metales. Estas aguas ácidas tiene un alto contenido en sólidos disueltos totales que gradualmente se filtran del a través de los jales hacia los sistemas de flujo de agua subterránea y superficial adyacentes alterando sus condiciones físicas y químicas (Blowes et al., 1991).

Drenaje ácido de mina (AMD)

Uno de los residuos líquidos de las operaciones mineras es el agua del drenaje ácido que generalmente constituye un problema de contaminación, ya que incrementan la solubilidad y movilidad de muchos metales pesados y otros elementos no deseables.

La mayor parte de la base del metal, metales preciosos y minas de uranio, contienen productos de mineralización que son combinados con diferentes metales y azufre. Estos minerales sulfurosos (ejem. plomo, cobre, níquel, zinc y plata) son inestables y se oxidan cuando son expuestos al oxígeno y al agua en la superficie. Estas reacciones producen ácido sulfúrico el cual incrementa la concentración de H^+

En las primeras etapas, la velocidad de reacción es relativamente moderada: sin embargo la reacción procede proporcionalmente al incremento de temperatura y acidez (Yong & Mohamed, 1992).

El drenaje ácido de mina es generado por reacciones químicas de los procesos oxidativos bacterianos, en los depósitos de compuestos de azufre y de hierro que son nichos ecológicos para *Thiobacillus ferrooxidans*, que oxida a compuestos de fierro y azufre obteniendo energía para su desarrollo, otras especies con necesidades y habilidades similares son *ferrobacillus sulphoxidans* y *T. Thiooxidans* (Henry, 1996).

A niveles de pH 2 a 4, las bacterias catalizan la reacción y la velocidad de reacción puede incrementar de dos a tres órdenes de magnitud (Yong & Mohamed, 1992).

La producción de AMD es controlada por aspectos físicos de los materiales de los jales que influyen en la producción de ácidos, migración y consumo. Las características de los residuos de las minas y factores hidrológicos en un sitio determinan la intensidad de la generación de ácidos, por ejemplo; la difusión del oxígeno a través de grano grueso da una alta producción de ácidos mientras que el material de grano fino que contiene una superficie de mayor contacto reduce la disponibilidad de oxígeno y de humedad, por lo tanto disminuyen los procesos de oxidación.

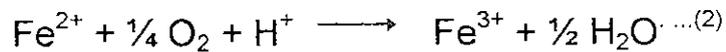
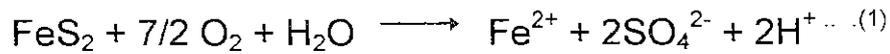
El comportamiento del AMD depende del tiempo, de la cantidad y naturaleza de los desechos minerales. Sin embargo la iniciación del AMD puede ser rápida en condiciones de alta precipitación como es el caso de los trópicos (Salomons, 1995)

Oxidación de sulfuros

La reacción de oxidación de minerales sulfurosos es un proceso benéfico en algunos casos y perjudicial en otros, ya que implica la aportación de metales como el arsénico al medio ambiente. Este proceso es responsable del enriquecimiento secundario de muchos minerales, por otra parte, los procesos de oxidación natural

han sido adaptados para la recuperación de metales a través de procesos hidrometalúrgicos. Sin embargo la oxidación natural es poco frecuente debido a las actividades mineras que aceleran estas reacciones provocando serios problemas de contaminación.

Cuando la pirita o la pirrotita se oxidan estas liberan Fe (II) en la solución. A pH casi neutros, el Fe(II) es rápidamente oxidado a Fe(III) por el oxígeno disuelto como se observa en las siguientes reacciones (Nordstrom, 1982).



Moses (1988), sugiere que el oxidante principal de la pirita es el Fe (III) a pH cercanos a la neutralidad, aunque es relativamente insoluble bajo estas condiciones.

Mientras que a pH bajos la velocidad de la reacción vía ruta inorgánica es absolutamente lenta, sin embargo *Thiobacillus ferrooxidans* y bacterias relacionadas aceleran la velocidad ya que ellos producen energía metabólica usando O₂ de la oxidación de Fe(II) a Fe(III) (cuadro 2, reacción b y c)

La presencia de drenajes ácidos en los jales es debido precisamente a que durante la oxidación de minerales sulfurosos se producen SO₄²⁻ y H⁺ que al combinarse forman ácido sulfúrico el cual es un ácido fuerte (K_{a2} = 1.2X10⁻²).

La arsenopirita, que comúnmente es considerada como uno de los principales minerales refractarios, experimenta una reacción relativamente rápida en condiciones ácidas (es muy reactiva). La reacción más importante en la oxidación de la arsenopirita es:



Rimstidt, Chermak & Gagen, (1994), encontraron que esta reacción no cumple la proporción estequiométrica experimental, lo que hace pensar que algunas especies sulfurosas como la escorodita (FeAsO₄·2H₂O), pueden ser

producidas además de las que se observan en la reacción 4, sin embargo son metaestables ya que en condiciones ácidas son altamente solubles.

La energía de activación de la arsenopirita varía significativamente de acuerdo a la temperatura de 18 kJ/mol de 0 a 25 °C a -6 kJ/mol de 25 a 60 °C, la velocidad relativamente rápida de oxidación de la arsenopirita en soluciones ácidas de Fe (III) indican que los jales podrían liberar As al ambiente a una velocidad apreciable (Rimstidt, Chermak & Gagen, 1994).

Entre los factores que regulan la velocidad de oxidación de sulfuros, se encuentra la difusión del oxidante ($O_{2(g)}$ o Fe^{3+}) a través del espacio poroso de los jales y de su difusión dentro de las partículas, la reacción de oxidación se lleva a cabo en el borde en la superficie de los minerales sulfurosos (Davis & Richie, 1986). En los jales, generalmente las partículas son relativamente de un tamaño uniforme, el coeficiente de difusión de los jales sin embargo depende del contenido de humedad de los mismos el cual varía y es muy improbable que permanezca constante con la profundidad. Sin embargo, hay una gran penetración de oxígeno cerca de la superficie de los jales. Por otra parte, la difusividad del O_2 en los jales con grano fino y nivel piezométrico superficial conduce a una baja difusión de oxígeno y por lo tanto no existen la zona de oxidación de sulfuros activa (zona caracterizada por la disminución de minerales de sulfuro) ni la intermedia (caracterizada por alteración moderada o débil de los minerales primarios), mientras que los jales con partícula gruesa y nivel de agua profundo presentan una alta difusividad de oxígeno y por lo tanto reacciones de oxidación.

Posteriormente, el Fe^{2+} generado por la oxidación de la pirita puede ser oxidado, hidrolizado y precipitado como hidróxido férrico a través de la siguiente reacción



Generalmente la reacción 1 se presenta cerca de la superficie de los jales (zona de oxidación de sulfuros) y el Fe^{2+} liberado es relativamente móvil en un rango de pH bajos a neutros, es transportado por infiltración del agua de lluvia a

través de los jales hasta las aguas subterráneas. El resultado es la oxidación de Fe^{2+} (reacción 4) y la generación de H^+ en los ríos y lagos adyacentes a la presa de jales.

Por otra parte, la movilidad de los metales liberados por la oxidación de los sulfuros es controlada por reacciones de precipitación-disolución, reacciones de coprecipitación, sustitución de sólidos en la solución y reacciones de adsorción-desorción las cuales pueden estar asociadas a las diferentes fracciones sólidas de los jales (Blowes, 1990).

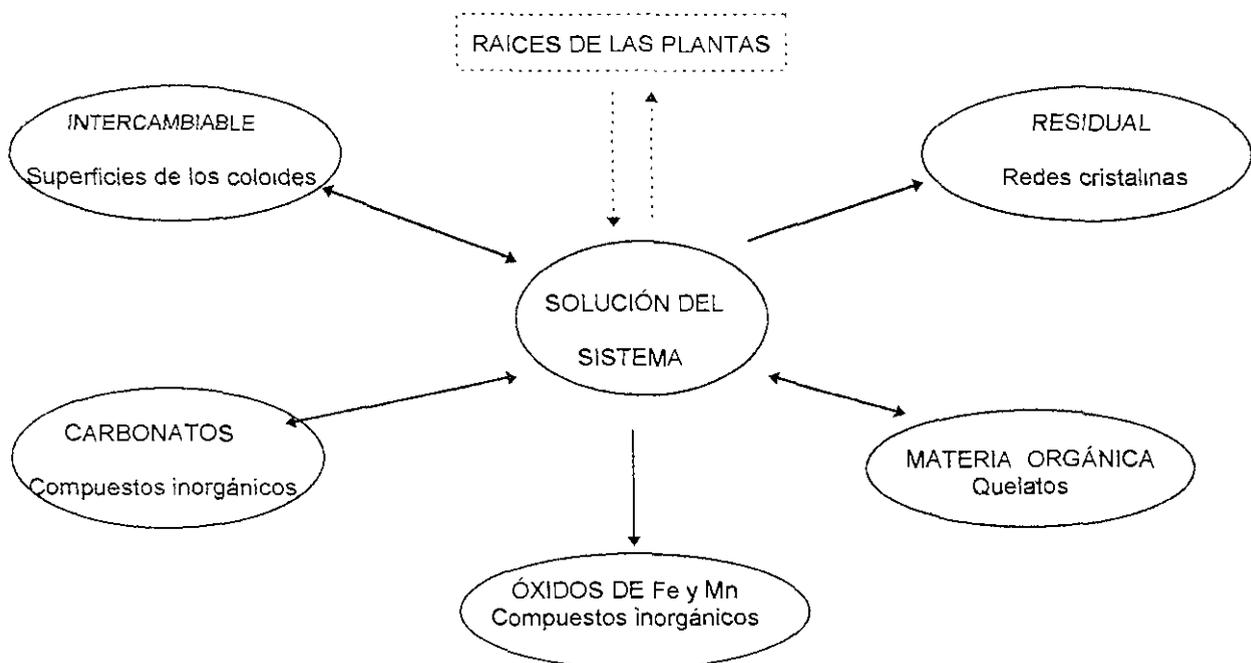


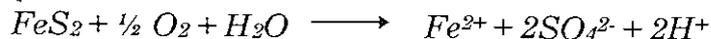
FIGURA 1. Asociación a las diferentes fracciones sólidas

Afortunadamente a través del tiempo disminuye la disponibilidad de los iones agregados al suelo, ya que éste permite que la difusión de iones alcance los sitios de sorción más fuertes e incluso que se incorporen a los sólidos cristalinos y amorfos, contribuye también al envejecimiento de los sólidos provistos de fases pequeñas y reactivas que se vuelven a disolver para formar fases más grandes y menos reactivas (Fassbender, 1987).

Entre las principales reacciones de oxidación de minerales sulfurosos en depósitos de jales se encuentran las siguientes:

TABLA 2. Principales reacciones de oxidación.

a) Oxidación de pirita



b) Oxidación de Fe^{2+}

T. ferrooxidans

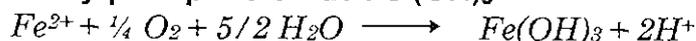


c) Reducción de Fe^{3+} - oxidación de pirita

T. ferrooxidans



d) Oxidación de Fe^{2+} y precipitación de $Fe(OH)_3$

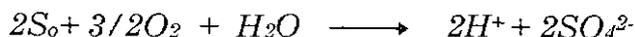


e) Oxidación de pirrotita



f) Oxidación de sulfuros

T. thiooxidans



g) Oxidación de calcopirita



h) Oxidación de esfalerita

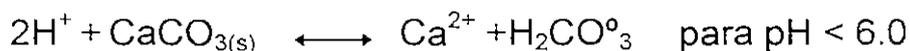


* Tomado de Blowes et al., 1990

Neutralización del AMD

Los mecanismos de consumo de H^+ involucrados en los jales para la neutralización de las aguas de drenaje ácido incluyen reacciones geoquímicas como:

a) la disolución de minerales carbonatados que puede ser representada por la reacción de la calcita



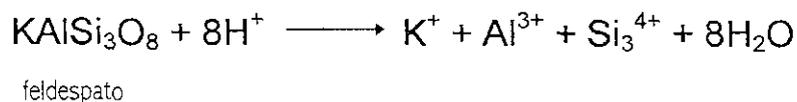
y



Esta reacción se presenta durante la percolación del agua entre los poros incrementando el pH, la concentración de Ca^{2+} y de H_2CO_3 y puede incrementar la concentración de CO_2 de la fase gaseosa cercana al nivel de agua debido a la degasificación del CO_2 generado por la disolución del mineral carbonatado.

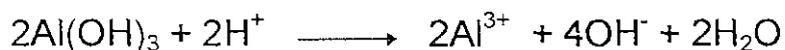
De esta forma se observa que se necesita 1 mol de calcita para neutralizar el H^+ generado por la oxidación de 1 mol de pirita de acuerdo a la reacción 1. (Walder & Chavez, 1995).

b) la disolución de minerales aluminosilicatos; en donde además del amortiguamiento de pH y la liberación de Al y SiO_2 en la solución, la disolución de aluminosilicatos generalmente libera cationes mayores como: Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} y Mn^{2+} que en sitios con altas concentraciones de Fe y SO_4^{2-} juegan un papel importante en la formación de minerales secundarios tales como; K- y Na-jarosita y yeso (Blowes & Jambor, 1990).



Si bien, las reacciones de disolución de aluminosilicatos conducen al incremento del pH, queda una fuente de acidez potencial, debido a que el Al^{3+} puede reprecipitarse formando un hidróxido ($\text{Al}(\text{OH})_3$), este consumiría bases y bajaría nuevamente el pH (Dubrovsky et al., 1984).

c) la disolución de hidróxidos de Fe y Al dada por la siguiente reacción



Los hidróxidos de Al, Fe y Mn están considerados como productos de los constituyentes involucrados en el suelo en la reacción de adsorción. La adsorción específica involucra el intercambio de cationes de metales pesados y la mayor parte de aniones con superficies ligadas formando en parte enlaces covalentes. La adsorción específica depende fuertemente del pH y relaciona la hidrólisis de los metales pesados (Fassbender, 1987).

d) y adsorción de H^+ en las superficies de los minerales (Dubrovsky *et al.*, 1984). Esta se lleva a cabo mediante la densidad de cargas negativas, que permite la adsorción de H^+ en las superficies por atracción electrostática (Jackson, 1982).

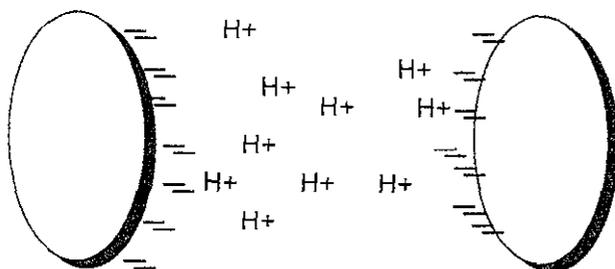


FIGURA 2. Modelo de la doble capa difusa

Acumulación y dispersión de metales.

La acumulación y dispersión de metales pesados está determinada por factores internos del sistema, como son las características químicas del elemento y los compuestos que forma y por factores externos, entre ellos los procesos edáficos y condiciones ambientales.

Con respecto a los factores internos se debe tomar en cuenta la relación carga (z) y el radio del ion hidratado (r) $-z/r =$ potencial iónico, pues se ha comprobado que los elementos que forman iones de gran tamaño y de menor valencia son los más solubles.

Como factores externos se encuentran los procesos edáficos que influyen tanto en la acumulación como en la dispersión de los metales pesados en suelo (Bautista, 1994).

La difusión de los metales generalmente ocurre más allá de cortas distancias dependiendo de las propiedades físicas y químicas de los suelos. Donde, el flujo másico del agua es el principal medio por el cual los metales pesados se mueven a distancias considerables, para que este desplazamiento se efectúe, es necesario que el metal o metaloide se encuentre en la fase soluble o asociado con partículas móviles. La estabilidad de los metales también permite su transporte a distancias considerables tanto por aire como por agua.

Su persistencia en el ambiente presenta dificultades especiales, a diferencia de los contaminantes orgánicos, ya que los inorgánicos no pueden ser degradados biológica ni químicamente, sus compuestos solo pueden alterarse parcialmente persistiendo en la naturaleza los indeseables, y en algunos casos tales reacciones desencadenan formas más tóxicas del metal (Bohn, 1993).

En ciertos niveles de los ecosistemas, la concentración de los metales se puede elevar tanto que llegue a constituir una contaminación, la cual puede ser de origen natural de acuerdo a un ciclo biogeoquímico (Tabla 3 y 4), o bien puede ser una contaminación de origen antropogénico (Tabla 5). La contaminación natural de metales se produce a partir de las actividades volcánicas, procesos de erosión y escapes de depósitos profundos y superficiales, etc. (Vega, 1990).

TABLA 3. Niveles medios de Arsénico en rocas y suelos (ppm)

ELEMENTO	ROCAS IGNEAS		ROCAS SEDIMENTARIAS	EN SUELOS	
	Basalto	Granito		Intervalo	Media
As	1.5	1.5	7.7	0.1-40	6.0

*Tomado de Fergusson, 1990.

Por lo tanto podemos encontrar arsénico tanto en minerales primarios (tabla 4) entendiéndose como minerales primarios a los constituyentes de las rocas, y/o coprecipitados con los minerales secundarios como producto del intemperismo.

TABLA 4. Metales pesados asociados a minerales primarios sulfurosos.

Minerales Primarios Sulfurosos	Metales pesados asociados
Galena (PbS)	Ag, Au, As, Ba, Bi, Cr, Hg y Ni
Arsenopirita (FeAsS)	As, Sb, Sn, Te y Tl
Pirita (FeS ₂)	Ag, As, Au, Co, Cu, Ni, Pb, Ti y Tl

* Tomado de Bautista, 1994.

TABLA 5. Fuentes antrópicas de los elementos pesados

FUENTES	METALES PESADOS
Lodos residuales	Cd, Pb, As , Cr, Zn, Co, B, Ba, Be, Br, Ce, Cu, Mn, Co, F, Ge, Hg, Mo, Ni, Rb, Sn, Sr, V y Zr
Fundidoras	Pb, Cd, Sb, As, Se, In y Hg
Plaguicidas	Pb, As , Hg, Br, Cu, F, V y Zn
Fertilizantes	Cd, Pb, As , B, Ba, Br, Ce, Co, Cr, Cu, F, Mn, Mo, Ni, Sc, Se, Sn, Sr, Te, U, V, Zn y Zr
Minas	Pb, Cd, As y Hg
Abonos	As , Se, Ba, Br, Co, Cr, Cu, F, Ge, Mn, Ni, Pb, Sr, Zn y Zr
Carbonatos	As , B, Ba, Ce, Cr, Cu, F, Mn, Mo, Ni, Pb, Sr, V, Zn y Zr
Combustión de carbón	As , Se, Sb y Pb

*Tomado de Fergusson, 1990.

Propiedades físicas y químicas del arsénico.

Aunque los metales tienen muchas propiedades físicas en común, su reactividad química es muy diversa y todavía lo son más sus efectos tóxicos sobre los sistemas biológicos, debido a ello tienen importancia desde el punto de vista ambiental (Alloway, 1990).

El arsénico (As) aunque no es un metal pesado presenta características químicas similares por lo que se considera como un metaloide, tiene un número atómico 33, masa atómica 74.9216, densidad de 5.78 g/cm³, electronegatividad de 2.18, presenta varios isótopos, de los cuales solo el isótopo natural 75 es estable, trabaja con valencias -3, +3 y +5 y se presenta en forma catiónica y aniónica (Merian, 1991).

En cuanto a su abundancia a nivel global le corresponde el número 20, está asociado a rocas ígneas y sedimentarias, particularmente a menas de sulfuros y actividad hidrotermal (Cullen & Reimir, 1989).

TABLA 5. Fuentes antrópicas de los elementos pesados

FUENTES	METALES PESADOS
Lodos residuales	Cd, Pb, As , Cr, Zn, Co, B, Ba, Be, Br, Ce, Cu, Mn, Co, F, Ge, Hg, Mo, Ni, Rb, Sn, Sr, V y Zr
Fundidoras	Pb, Cd, Sb, As, Se, In y Hg
Plaguicidas	Pb, As , Hg, Br, Cu, F, V y Zn
Fertilizantes	Cd, Pb, As , B, Ba, Br, Ce, Co, Cr, Cu, F, Mn, Mo, Ni, Sc, Se, Sn, Sr, Te, U, V, Zn y Zr
Minas	Pb, Cd, As y Hg
Abonos	As , Se, Ba, Br, Co, Cr, Cu, F, Ge, Mn, Ni, Pb, Sr, Zn y Zr
Carbonatos	As , B, Ba, Ce, Cr, Cu, F, Mn, Mo, Ni, Pb, Sr, V, Zn y Zr
Combustión de carbón	As , Se, Sb y Pb

*Tomado de Fergusson, 1990.

Propiedades físicas y químicas del arsénico.

Aunque los metales tienen muchas propiedades físicas en común, su reactividad química es muy diversa y todavía lo son más sus efectos tóxicos sobre los sistemas biológicos, debido a ello tienen importancia desde el punto de vista ambiental (Alloway, 1990).

El arsénico (As) aunque no es un metal pesado presenta características químicas similares por lo que se considera como un metaloide, tiene un número atómico 33, masa atómica 74.9216, densidad de 5.78 g/cm³, electronegatividad de 2.18, presenta varios isótopos, de los cuales solo el isótopo natural 75 es estable, trabaja con valencias -3, +3 y +5 y se presenta en forma catiónica y aniónica (Merian, 1991).

En cuanto a su abundancia a nivel global le corresponde el número 20, está asociado a rocas ígneas y sedimentarias, particularmente a menas de sulfuros y actividad hidrotermal (Cullen & Reimir, 1989).

Especies químicas del arsénico .

La especiación es de gran importancia en los compuestos de arsénico, debido a que sus formas orgánicas e inorgánicas coexisten en el ambiente y difieren grandemente con respecto a su toxicidad. Derivados inorgánicos y orgánicos del arsénico son generalmente clasificados en dos grandes categorías.

Categoría I: R_3As , R_2AsX , $RAsX_2$, AsX_3

Categoría II: R_3AsX_2 , R_2AsX_3 , $RAsX_4$, AsX_5

Donde R representa átomos de hidrogeno o radicales alifáticos o aromáticos y X un átomo electronegativo o un radical (F, Cl, Br, I, OH) (Merian, 1991).

En ambientes naturales es raro encontrar al arsénico como elemento libre, es más frecuente encontrarlo asociado a menas de sulfuros como un arsenuro metálico, entre los que se encuentran el diarsenuro de níquel ($NiAs_2$), de cobalto ($CoAs_2$) y de fierro ($FeAs_2$) entre otros, o como producto de la alteración de los arsenuros por ejemplo, el trióxido de arsénico (As_2O_3). Entre los sulfuros de arsénico de ocurrencia natural esta el rejalgar (As_4S_4) y el oropimente (As_2S_3) (Cullen & Reimer, 1989).

También se presenta como trihidruro de arsénico (Arsina, AsH_3) que es un gas incoloro y extremadamente venenoso (Merian, 1991).

Las formas químicas del arsénico son importantes de considerar debido a la toxicidad de sus elementos ya que disminuye en el siguiente orden $As(III) > As(V) > \text{organoarsénicos}$ (Fergusson, 1990).

Los principales compuestos que forma el As son; oxianiones, arsenatos y arsenitos, que son compuestos de enlace entre el As y el O, con cationes monovalentes o polivalentes (MH_2AsO_3 , M_2HAsO_3 y M_3AsO_3) y para arsenatos ($(MH_2AsO_4$, M_2HAsO_4 y $M_3AsO_4)$), en donde M representa al catión que puede ser un elemento alcalino, alcalinotérreo o un metal. En general los compuestos de As no son muy solubles (Merian, 1991)

Por otra parte forma ácidos (H_3AsO_4 , H_2AsO_4^- , HAsO_4^{2-} y AsO_4^{3-}), en condiciones oxigenadas con el As (V) mientras que bajo condiciones reductoras y pH bajo, el ácido arsenioso As(III) es un ácido débil y estable principalmente como (H_3AsO_3). El As en presencia de azufre disuelto, en condiciones ácidas y reductoras se precipita en forma de sulfuros de arsénico. Los compuestos sulfurosos del As presentan baja solubilidad en medios acuosos anaerobios y en medios sedimentarios reductores con presencia de sulfuro de hidrógeno (Fergusson, 1990).

Las especies orgánicas de As están ampliamente distribuidas producidas por metanobacterias y hongos principalmente. Los compuestos de importancia ambiental son MMA (monometilarsénico) CH_3AsH_2 y el DMA (Dimetilarsénico) $(\text{CH}_3)_2\text{AsH}$, así como formas oxidadas a pH natural MMAA (ácido metilarsénico) $\text{CH}_3\text{AsO}_3\text{H}_2$ y DMAA (ácido dimetilarsénico) $(\text{CH}_3)_2\text{AsO}(\text{OH})$, producidos bajo el proceso de biometilación. Ambas especies son estables en aire y agua (Merian, 1991).

Usos del arsénico

Los compuestos arsenicales han sido usados terapéuticamente desde hace 2000 años, ya que es un estimulante en la producción de hemoglobina e influye en el metabolismo de la arginina, zinc y manganeso, se utilizó en el tratamiento de la anemia, reumatismo, artritis, asma, malaria, infecciones por tripanosomas, tuberculosis y diabetes.

Algunos compuestos de arsénico son utilizados en la industria textil y de bronceado, en la industria metalúrgica, en aplicaciones electrónicas, en cosméticos como agentes depilatorios y en la manufactura de fuegos artificiales (As_4S_4).

Las sales de arsénico son usadas en la preparación de insecticidas, herbicidas, fungicidas, alguicidas (principalmente arsenato de plomo y con menor frecuencia como arsenato de calcio y arsenito) y como conservadores de madera. Los óxidos se utilizan en la industria del vidrio y de la cerámica (As_2O_3 , As_2O_5 , AsO_5 o arsénico metálico) (Merian, 1991).

Rutas de exposición

Existen tres maneras de entrada de material externo al cuerpo; inhalación, ingestión de comida y agua y la transferencia a través de la piel. Sin embargo, existen numerosos factores que influyen en los procesos de absorción, estos incluyen la química del metal y especialmente la especiación del metal, el tiempo de absorción y la solubilidad de las especies del metal.

Se sabe que en ambientes no contaminados alrededor de 5 $\mu\text{g}/\text{día}$ de arsénico pueden ser tomados por inhalación y/o bebidos. A través de la comida la concentración típica de arsénico es de 10-40 $\mu\text{g}/\text{día}$ para adulto y de 1-5 $\mu\text{g}/\text{día}$ para bebés. Por otro lado, la depositación de arsénico en pulmones es alrededor de 32-62 % dependiendo del tamaño de partícula, mientras que la absorción de compuestos orgánicos en el intestino es subjetiva de acuerdo a su solubilidad y varía de 5-25 % y hasta un 100 %, a diferencia de los compuestos organoarsénicos como el que se encuentra en el pescado que son probablemente completamente absorbidos en el tracto gastrointestinal. La absorción del arsénico es rápidamente distribuida en el cuerpo y es fácilmente excretada del mismo, la vida media del arsénico en el humano es de 10 a 30 h. y su LD_{50} en mamíferos es de 5 a 60 mg/kg (Fergusson, 1990).

Toxicología

La toxicidad de un metal depende de su vía de administración y del compuesto químico al que esté ligado, ya que la combinación de un metal con un compuesto orgánico puede aumentar o disminuir sus efectos tóxicos sobre las células.

El arsénico afecta principalmente a los tejidos ricos en sistemas de enzimas oxidativos, dando lugar a envenenamiento. Los síntomas de envenenamiento por As inorgánico son un intenso dolor abdominal, vomito, diarrea, debilidad, temblor, hipotermia y muerte. Un envenenamiento agudo puede también conducir a la necrosis y perforación del estómago y/o del intestino. Mientras que un exposición cutánea produce ampollas y edemas El arsénico es un agente inespecífico,

aunque afecta principalmente la piel, pero además afecta otros órganos o tejidos, tales como; sistema nervioso periférico, sistema renal (causando una disfunción tubular), al hígado (cirrosis), sistema sanguíneo (anemia), órgano nasal (úlceras), el tracto respiratorio (enfisema y fibrosis), al sistema cardiovascular, al sistema reproductivo (aborto espontáneo), en la piel y pulmón (cáncer) y aberraciones cromosomales.

Los signos de toxicidad de arsénico en piel, son la hiperpigmentación especialmente en áreas no expuestas al sol y una hiperqueratosis en las palmas de las manos y en las plantas de los pies. La enfermedad del pie negro (arteriosclerosis periférica y gangrena) es el resultado de largos tiempos de exposición (exposición crónica) (Fergusson, 1990).

ESPECIACION QUIMICA

Importancia del método de fraccionamiento.

Los estudios de la evaluación de los metales pesados en concentraciones totales, hacen referencia únicamente de las cantidades de estos elementos, que comparados con las tablas reportadas en la literatura sobre las concentraciones en que aparecen los mismos naturalmente sobre la corteza terrestre, indican si dichos valores caen dentro de los criterios considerados como normales o no, en lo que se refiere a jales no hay algún dato de referencia puesto que no es un sistema natural sino una pila de desperdicios de roca.

Sin embargo, las concentraciones totales, no nos indican en que proporción hay un riesgo de toxicidad y/o magnificación, que dependiendo de su esencialidad o no esencialidad del elemento en estudio y concentración pudiesen causar un problema.

Debido a lo anterior, se ha estado aplicando con más frecuencia el método de fraccionamiento del suelo, el cual aún no ha sido estandarizado, y cada tipo de investigación posee un esquema o una modificación según los intereses que requiera el trabajo a realizar, este método se apoya en la utilización de la técnica de extracción secuencial, la que usualmente conduce a determinar como los contaminantes inorgánicos son retenidos en las diferentes fracciones del suelo (Figura 1), fue inicialmente usada por Tessier *et al.* (1979).

Este procedimiento no se puede considerar como altamente selectivo, ya que a pesar de usar agentes extractantes para cada fracción, dos o mas fracciones de los constituyentes pueden liberarse.

El uso de extractantes selectivos para cuantificar el contenido de elementos en una fase en particular es ilustrado por el concepto de formación de "charcos" en el suelo, conociendo las solubilidades y movilidades de los elementos a evaluar, pueden ser selectivamente muestreados y extraídos mediante extractantes de diferente poder (Bautista F., 1994).

De los diferentes extractantes empleados en esta técnica, se ha comprobado que muchos de ellos son no específicos de una sola fase o una forma

particular de un elemento, por esto se ha determinado el uso de una serie de extracciones secuenciales con reactivos de mayor poder (Alloway, 1990).

Los agentes químicos son empleados para liberar diferentes metales pesados de las fracciones de los sólidos y para destruir los agentes o los mecanismos enlazantes, estos extractantes son clasificados como: electrolitos inertes concentrados, ácidos débiles, agentes reductores, agentes complejantes, agentes oxidantes y ácidos fuertes (Tessier et al , 1979).

Las fracciones del suelo más comunes a las que pueden estar ligados los metales y que se cuantifican por este método son:

Fracción intercambiable

Los iones retenidos de forma intercambiable, son generalmente la fracción más disponible. Es el grupo de metales considerados como adsorbidos no-específicamente, retenidos únicamente como iones intercambiables en las superficies de las arcillas, compuestos orgánicos y materiales amorfos. Estos iones metálicos pueden ser reemplazados por competencia de cationes en sitios activos de materiales adsorbentes.

La mayor parte de los metales pesados se encuentran como cationes en la solución y son adsorbidos por medio de la densidad de las cargas negativas de las superficies de los coloides del suelo (figura 2). La capacidad de intercambio catiónico tiene las siguientes características; es un proceso estequiométrico, reversible, de difusión controlada y hay preferencia de algún ion por el adsorbente.

La selectividad aumenta en el orden de reemplazo entre los cationes, determinada por su valencia y el grado de hidratación. La más alta valencia de un ion aumenta el poder de reemplazo y tiene un alto grado de hidratación

La adsorción por intercambio de cationes puede también ser descrita como la formación de complejos con grupos funcionales en la superficie de los agregados, arcillas o materia orgánica, los cuales se forman mediante uniones electrostáticas.

El intercambio de aniones es diferente del cambio de cationes, donde la mayoría de los suelos posee una carga negativa permanente; por ello muestran un cambio de cationes razonablemente cuantitativo sobre un amplio rango de pH pero no poseen una carga positiva permanentemente, y así el fenómeno de cambio de aniones depende en gran medida del pH (Russell, 1986).

Asociados a carbonatos

A este grupo pertenecen los metales que son precipitados o co-precipitados con los grupos carbonatos y que pueden ser liberados a cambios de pH. La Calcita es uno de los minerales carbonatados más comunes encontrados en los suelos principalmente en las regiones áridas y semi-áridas. Los carbonatos tienen la característica de tener una solubilidad relativamente alta comparada con las laminas de silicatos y de óxidos, hidróxidos y oxihidróxidos de Fe y Al (Yong, 1992).

Asociados a óxidos de hierro y manganeso

Los metales considerados en este grupo son aquellos metales los cuales son adsorbidos u ocluidos en amorfos o en óxidos de Fe y Mn pobremente cristalizados. Los oxihidróxidos de Fe, Mn, y Al, bajo condiciones oxidantes constituyen el principal sustrato de captura del arsénico disuelto en sistema acuáticos, bajo condiciones reductoras el arsénico retenido por los oxihidróxidos de Fe/Mn se moviliza hacia la fase acuosa del sistema, mientras que en presencia de sulfuros cuando el nivel de oxígeno es bajo se formarán minerales sulfurosos como la arsenopirita, oropimente y rejalgar (Ferguson & Gavis, 1972).

Asociados a materia orgánica

La asociación de los metales con la materia orgánica es mediante la formación de complejos orgánicos o quelatos, esta unión regula la movilidad de los compuestos

formados y dependiendo de su estabilidad pueden estar o no disponibles para las plantas.

Fracción residual

Esta fracción es considerada como la que retiene a los elementos metálicos dentro de las redes cristalinas de los minerales, así como la retención de los metales a otros materiales resistentes a la extracción de las fracciones anteriores (Yong, 1992).

Los resultados obtenidos de la extracción secuencial pueden ser usados cualitativamente para obtener una mejor apreciación de los roles relativos y la importancia de los diferentes constituyentes sólidos en la retención de los metales pesados.

METODOLOGÍA

Trabajo de campo.

Se llevó a cabo un reconocimiento de la zona en el mes de Septiembre y se tomaron muestras de jales (Mapa 2) en distintas zonas del jal;

- San Miguel Nuevo (SMN1 y SMN2); jales nuevos grises de partículas finas limo-arcillosos, actualmente activos sin presencia de flora. Se encuentran depositados en la Formación Espinas; compuesta de lavas, tobas y aglomerados andesito-básalticos (Armienta & Rodríguez, 1995).
- Reforestación (R1 y R2) y Reforestación rojo (RR1 y RR2); son jales paralelos entre si separados a no mas de 10 m con flora alrededor en las partes bajas, el jal de reforestación se encontraba encañado en el momento de la toma de muestra. Estos jales se sitúan en el Fanglomerado Zimapán; compuesto de clastos angulares y subangulares de calizas, cementados por caliche con 15 m de espesor (Carrillo & Suter, 1982; Armienta & Rodríguez, 1995).
- Compañía Minera Zimapán (CMZ); pertenece a jales viejos café- rojizos, cercados, con ausencia de flora. Se encuentra depositado en un aluvión con 12 m de profundidad compuesto de gravas, arenas, limos, arcillas de composición sedimentaria y volcánica (Carrillo & Suter, 1982; Armienta & Rodríguez, 1995).

Las muestras se colectaron en bolsa de plástico y fueron debidamente etiquetadas y transportadas al laboratorio.

Trabajo de laboratorio.

Se considero importante determinar el pH y los sulfatos como indicadores de los procesos químicos que se pueden llevar a cabo en los jales.

pH

El pH de una solución acuosa se define como el logaritmo negativo de la actividad del ion hidrógeno en la solución o bien, es la concentración de ion hidrógeno si la solución es muy diluida. Por consiguiente el concepto de pH en una suspensión, solo se puede discutir en relación a algunas propiedades de la atmósfera iónica que rodea a las partículas.

El pH es un factor importante en la conducta química de los metales y muchos otros procesos en el sistema. En general, los cationes de los metales pesados son más móviles bajo condiciones ácidas y al incrementar el pH usualmente se reduce su disponibilidad (Alloway, 1990).

La carga total de las partículas del suelo frecuentemente varía con el pH, la carga positiva se desarrolla a pH bajos y el exceso de cargas negativas se desarrolla a pH altos (Cepeda, 1991).

El pH se determino en una solución 1:10 (jal-agua), la cual se agito durante 1 hora, se sumergió el electrodo y al minuto se tomo la lectura. La medida de pH se efectuó con un potenciómetro de campo Conductronic PC 18. Para la calibración del equipo se utilizaron soluciones buffer de pH 7, 4 y 9.

Potencial Óxido - Reducción

Los jales están sujetos a variaciones en el estado óxido-reducción y esto mayormente afecta a los elementos C, N, O, S, Fe y Mn, pero Ag, As, Cr, Cu, Hg y Pb también pueden ser afectados.

El equilibrio redox está controlado por la actividad del electrón libre en la fase acuosa, la cual puede ser expresada como pE (el Log negativo de la actividad del electrón) o en Eh.

Grandes valores positivos de pE (o Eh) favorecen la existencia de especies oxidadas, y un valor bajo o negativo de pE son asociados con especies reducidas.

El color del suelo o del material de estudio puede indicar un buen estado de óxido-reducción, rojo y café indican condiciones oxidadas y azul-verde y gris indican condiciones reductoras.

Las reacciones redox son lentas pero son catalizadas por los microorganismos del suelo, las cuales viven en un amplio rango de pE y pH (Alloway, 1990).

Si el oxígeno en una zona del sistema quedara exhausto como pasa en los jales inundados o compactados, los microorganismos con respiración anaeróbica predominarían y los elementos susceptibles (Mn, Cr, Hg, Fe, Cu y Mo) son gradualmente reducidos.

Por otra parte, pequeños cambios en el pH o pE pueden dar surgimiento a una extensiva disolución o precipitación de óxidos de Hierro.

Sulfatos

El contenido de sulfatos es importante ya que como se ha mencionado es uno de los principales productos de la oxidación de los sulfuros junto con el H^+ y el Fe^{2+} que generalmente son desplazados hacia abajo a través de la zona vadosa por infiltración. (Blowe & Jambor, 1990).

Los sulfatos son reducidos a sulfuros por debajo de pE -2.0, los cuales pueden precipitar metales como sulfuros, tales como FeS, HgS, CdS, CuS, MnS, ZnS. Cuando las condiciones son reductoras causan la disolución de hidróxidos de Mn y óxidos de Fe, los metales co-precipitados son liberados en la solución del jal (Alloway, 1990)

Las muestras fueron secadas a temperatura ambiente, molidas y tamizadas en una malla de 1.70 mm., posteriormente fueron cuarteadas y se tomaron dos alícuotas que fueron sometidas a diferentes procedimientos analíticos.

Se determinaron los principales parámetros fisicoquímicos para cada muestra. La conductividad se midió por el método potenciométrico en relación

(1:10) jal-agua y los sulfatos se determinaron por el método turbidimétrico (APHA, 1992) en la misma solución. La cuantificación de arsénico se realizó por espectrofotometría de absorción atómica (con un instrumento marca GBC modelo 903 con horno de grafito GBC modelo GF 2000). La identificación de minerales se efectuó por Difracción de rayos X en el Instituto de Geología. Todos los análisis se efectuaron por duplicado.

Absorción atómica por horno de grafito.

El análisis de absorción atómica ha favorecido la elección del método para el análisis de muchos metales. La técnica esta basada en la absorción de una luz monocromática por una nube de átomos de un analito del metal. La luz monocromada es producida por una fuente de los mismos átomos analizados (lámpara de catodo hueco). La fuente produce una intensa radiación electromagnética con una longitud de onda exactamente igual a la absorbida por los átomos, por lo que es una técnica altamente selectiva.

La ley de Lambert y Beer, es la relación que convierte la intensidad de la luz en concentración. Esta ley establece que: $A = abc = kc$, donde; A = absorbancia, a = absorbitividad molar, b = camino óptico, c = concentración y k = constante. Si a y b se consideran constantes se puede establecer una relación lineal entre la absorbancia y la concentración. La concentración de la muestra se obtiene a partir de una curva de calibración con las absorbancias medidas para una serie de estándares (Varian Co, 1990).

La modalidad de horno de grafito, se refiere al tipo de celda que corresponde a un cilindro de grafito hueco por donde pasa el rayo de luz (fig. 3) Una pequeña muestra (25uL) es insertada en el tubo a través del agujero superior del cilindro. Una corriente eléctrica pasa a través del tubo calentando suavemente hasta secar la muestra, luego rápidamente es incandescente y la absorción por los átomos es registrada en un detector en forma de señales de pico.

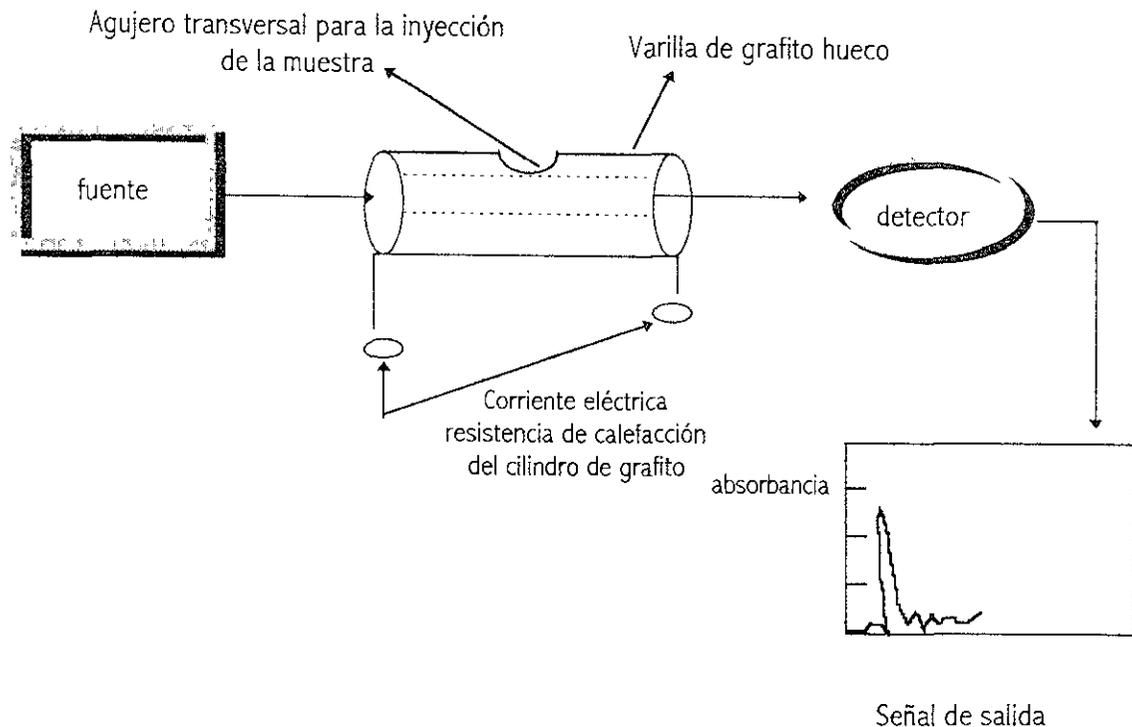


Figura 3. Horno de grafito de absorción atómica.

Las principales ventajas del atomizador por horno de grafito sobre las técnicas comunes de flama, es el bajo límite de detección para muchos metales, tal es el caso del arsénico que en horno de grafito tenemos un límite de detección de 0.003 mg/L, mientras que en flama es de 0.1 mg/L.

Difracción de rayos X.

La cristalografía de rayos estudia la estructura atómica de la materia. Aunque comúnmente la cristalografía es asociada al estudio de los cristales, en esta disciplina científica también estudia los sólidos amorfos, películas, membranas, fibras, vidrios, líquidos y gases.

La técnica de difracción de rayos X es especialmente adecuada para el análisis de materiales en el estado sólido cristalino. La rapidez con que cristalizan tan diversos materiales como los minerales, hacen única y de gran aplicación la

técnica de difracción de rayos X, proporcionando el conocimiento total, preciso y definitivo, de las estructuras tridimensionales de las moléculas.

La técnica de difracción de rayos X se basa en que al hacer incidir una onda sobre un objeto, cada uno de los puntos que forman el objeto producen la difusión de la onda; en otras palabras, cada uno de los puntos actúa como un centro emisor de ondas secundarias. Si existe regularidad en el objeto y las distancias que separan los diferentes puntos del objeto son comparables a la longitud de onda de la radiación incidente, si se cumplen ambas condiciones, se producen interferencias entre las ondas secundarias, fenómeno que se conoce como difracción de ondas por el objeto (Walls, 1984).

En 1912. W. L. Bragg trató la difracción de rayos X por cristales como se representa la siguiente figura.

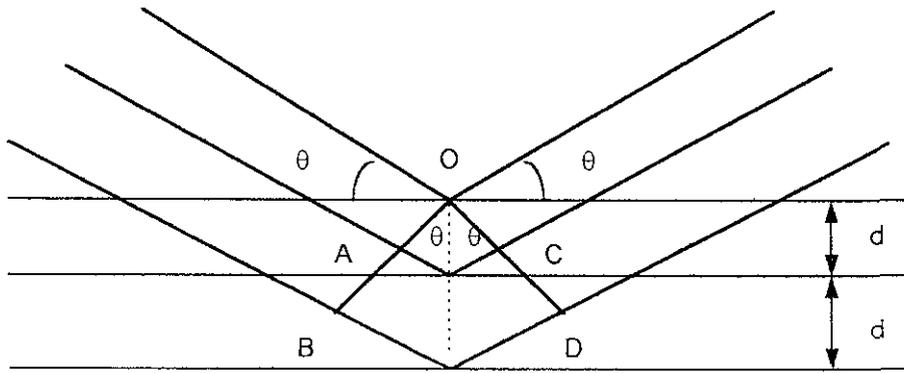


Figura 4. Difracción de rayos X por un cristal.

En ella, un haz estrecho incide en la superficie del cristal con un ángulo θ ; hay dispersión como consecuencia de la interacción de la radiación con los átomos situados en O , P y R . Si la distancia

$$AP + PC = n\lambda$$

donde n es un entero, la radiación dispersada estará en fase en OCD , y el cristal reflejará la radiación X. Pero se que

$$AP = PC = d \sin \theta$$

donde d es la distancia interplanar del cristal. Dando lugar a la ecuación de Bragg

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

Es importante señalar que los rayos X son reflejados del cristal sólo si el ángulo de incidencia satisface la condición que

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

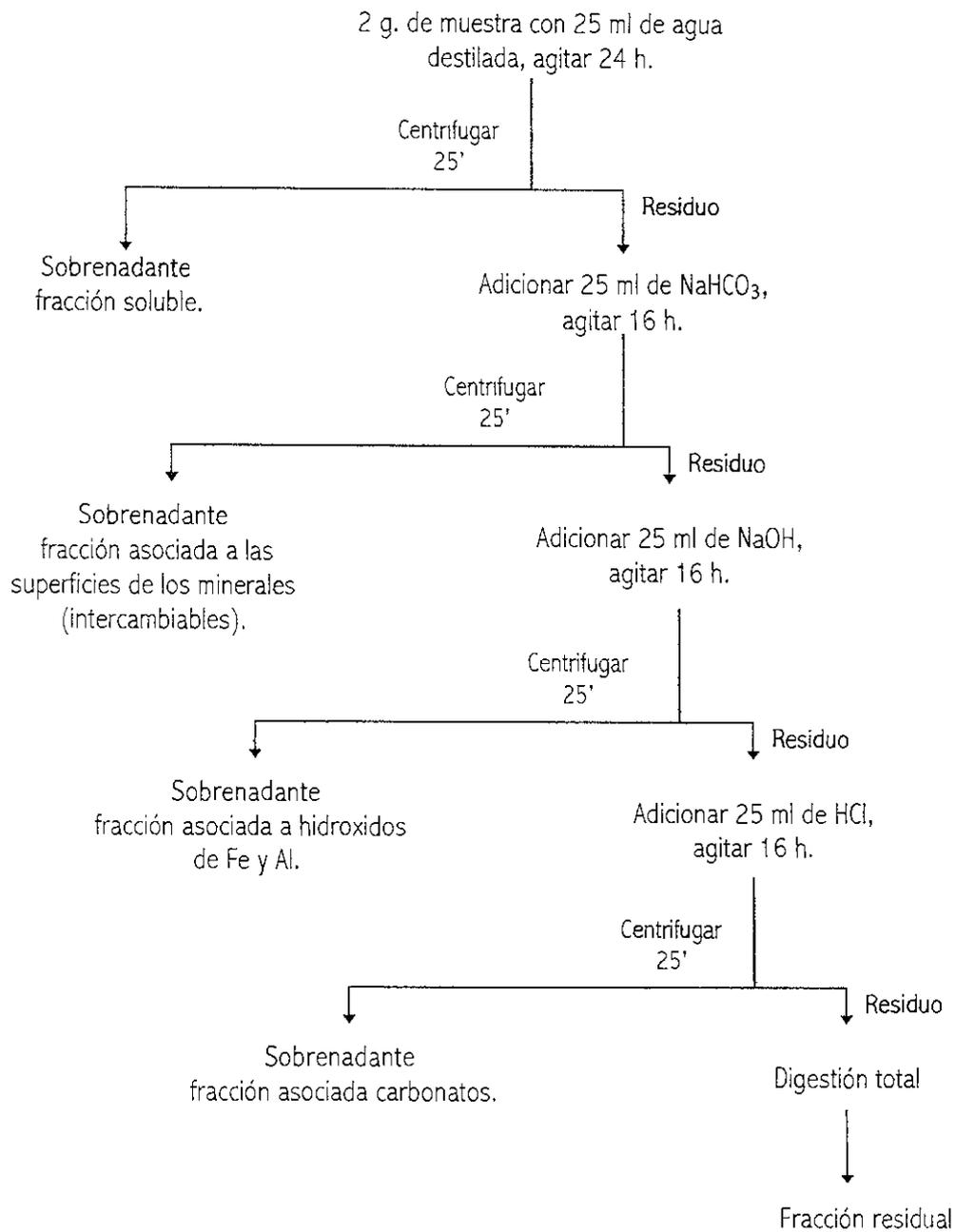
En todos los demás ángulos hay interferencia destructiva (Skoog, 1992).

Fraccionamiento.

Debido a que el contenido total de arsénico no es un buen indicador de biodisponibilidad o movilidad, la extracción secuencial es una alternativa para conocer la dinámica del arsénico en los jales; su posible biodisponibilidad a las vegetación, en el caso de los jales de "Reforestación", y su lixiviación a las aguas subterráneas.

Los resultados obtenidos de la extracción secuencial pueden ser usados cualitativamente para obtener una mejor apreciación de los roles relativos y la importancia de los diferentes fracciones sólidas en la retención de arsénico (diagrama de flujo). Por otra parte, la digestión total se realizó con una mezcla de ácidos (5 :1) fluorhídrico (HF) y perclorico (HClO₄). Se agregaron 2 ml de HClO₄ y 10 de HF hasta evaporarse, enseguida 1 ml de HClO₄ y 10 de HF hasta evaporarse, por ultimo, 1 ml de HClO₄ hasta la aparición de humos blancos, el residuo se disolvió en HCl y se diluyó a 25 ml con agua bidestilada. Todas las fracciones fueron cuantificadas por absorción atómica en horno de grafito por duplicado.

Figura 5. Diagrama de flujo del fraccionamiento (Mc Lauren, 1998)



RESULTADOS

CUADRO 1. Resultados de análisis químicos

Jales	pH	Sulfatos ppm	Conductividad uS/cm
Reforestación Rojo (RR1)	7.6	1638.65	2320
Reforestación Rojo (RR2)	6.4	2207.45	2750
Reforestación (R1)	7.5	1572.40	2290
Reforestación (R2)	6.5	1670.55	2380
Compañía Minera Zimapán	3.3	1736.4	2580
Sn. Miguel Nuevo (SMN1)	7.6	512.25	2280
San Miguel Nuevo (SMN2)	7.6	1462.6	2230

CUADRO 2. Resultados del análisis de difracción de rayos X

Muestra	Especies mineralógicas identificadas
Reforestación Rojo (RR1)	calcita (P) yeso (A)
Reforestación Rojo (RR2)	yeso (P) arsenopirita ?
Reforestación (R1)	yeso (P) arsenopirita (s)
Reforestación (R2)	yeso (P) calcita ? cuarzo ? jarosita ?
Compañía Minera Zimapán (CMZ)	yeso (P) jarosita ? cuarzo ?
Sn. Miguel Nuevo (SMN1)	calcita (P) cuarzo (A) yeso (b) arsenopirita ?
San Miguel Nuevo (SMN2)	calcita (P) cuarzo (A) yeso (s)

*** Leyenda**

P = Fase predominante

s = Fase en concentración muy baja

A = Fase abundante

b = Fase en concentración baja

(* Anexo A)

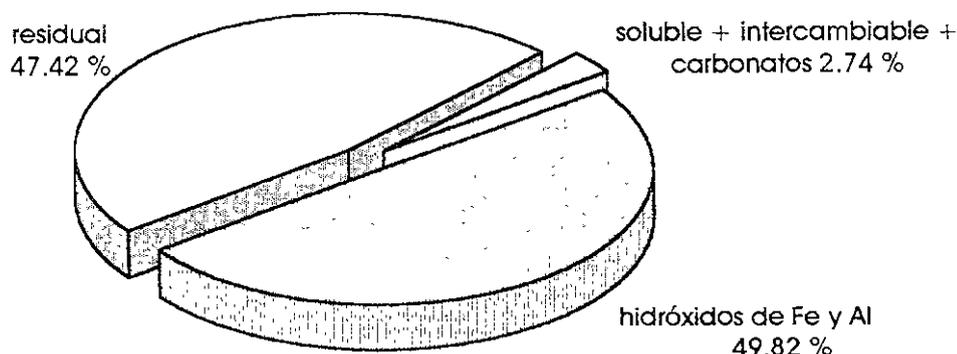
CUADRO 3. Resultados de la extracción secuencial de arsénico

Jales	Soluble ppm	Intercambiable ppm	Hidróxidos de Fe y Al ppm	Carbonatos ppm	Residual ppm	Total ppm
Reforestación Rojo (RR1)	1.96 0.01 %	378.6 2.59 %	7275 49.82 %	21.9 0.14 %	6925 47.42 %	14602.46
Reforestación Rojo (RR2)	3.47 0.08 %	1344.75 33.64 %	437.4 10.94 %	123.45 3.08	2087.5 52.23 %	3996.57
Reforestación (R1)	1.53 0.02 %	118.5 1.92 %	3648.75 59.38 %	50.55 0.82 %	2325 37.83 %	6144.33
Reforestación (R2)	2.75 0.10 %	158.1 6.20 %	667.275 26.20 %	67.95 2.66 %	1650 64.80 %	2546.075
Compañía Minera Zimapán	16.54 0.19 %	418.425 5.04 %	3457.5 41.65 %	594.825 7.16 %	3812.5 45.93 %	8299.79
San. Miguel Nuevo (SMN1)	24.82 0.02 %	6930 7.92 %	71550 81.80 %	159.45 0.18 %	8800 10.06 %	87464.27
San. Miguel Nuevo (SMN2)	14.17 0.07 %	1560.9 8.52 %	5055 27.61 %	2065.8 11.28 %	9612.5 52.50 %	18308.37

ANALISIS DE RESULTADOS

Jales Reforestación Rojo.

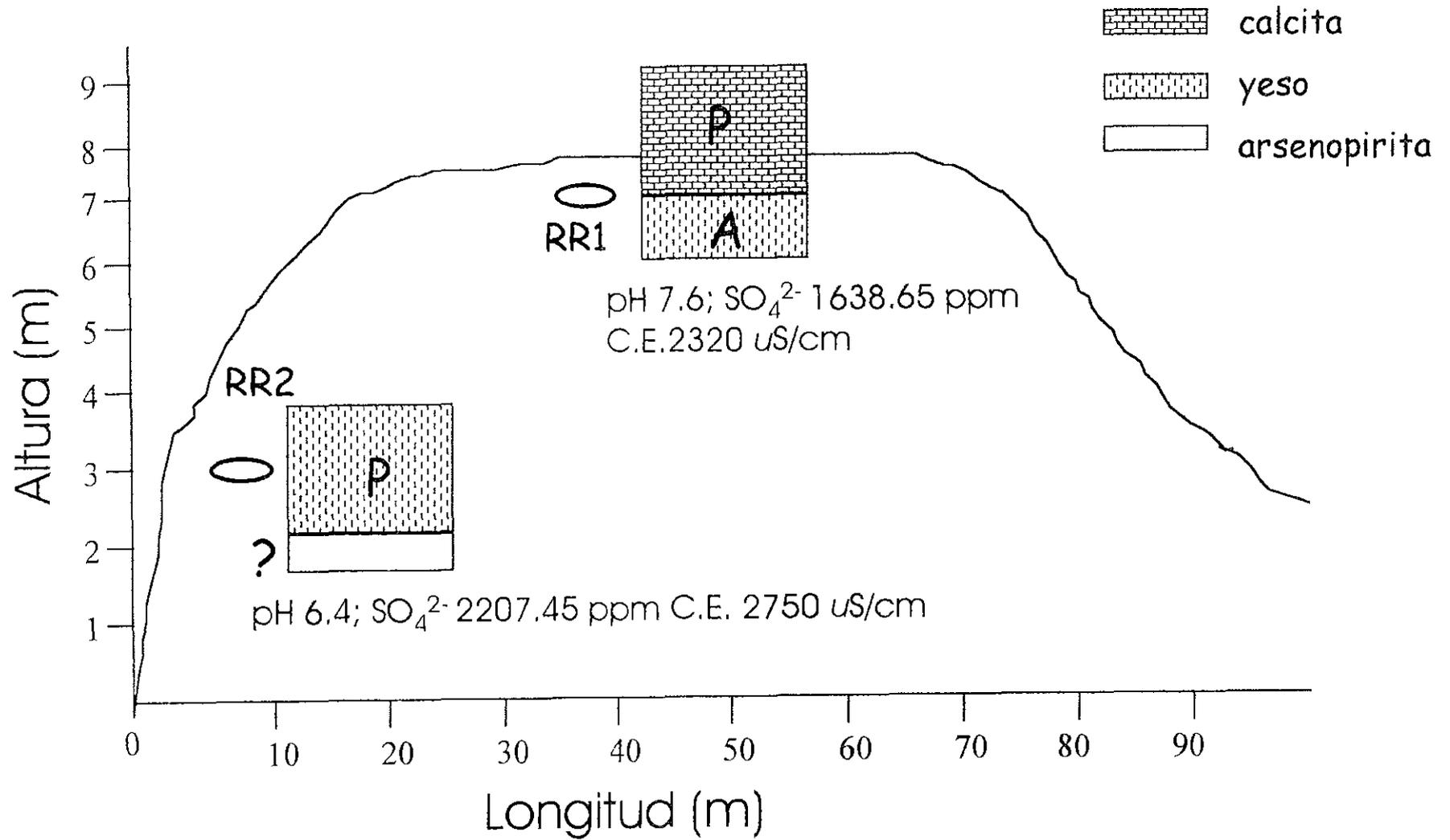
Estos jales se localizan a las orillas del poblado de Zimapán. De acuerdo a los estudios de difracción de rayos X en el punto RR1, la calcita y el yeso son las principales fases mineralógicas, las cuales actúan como cementantes en estos jales, ya que son compuestos insolubles en condiciones normales formando una lamina dura que evita la difusión de oxígeno y por lo tanto limita los procesos de oxidación, tal es, que tan solo una pequeño porcentaje de arsénico se encuentra en las fracciones mas labiles (soluble, intercambiable y carbonatos) como se puede observar el la gráfica 1.



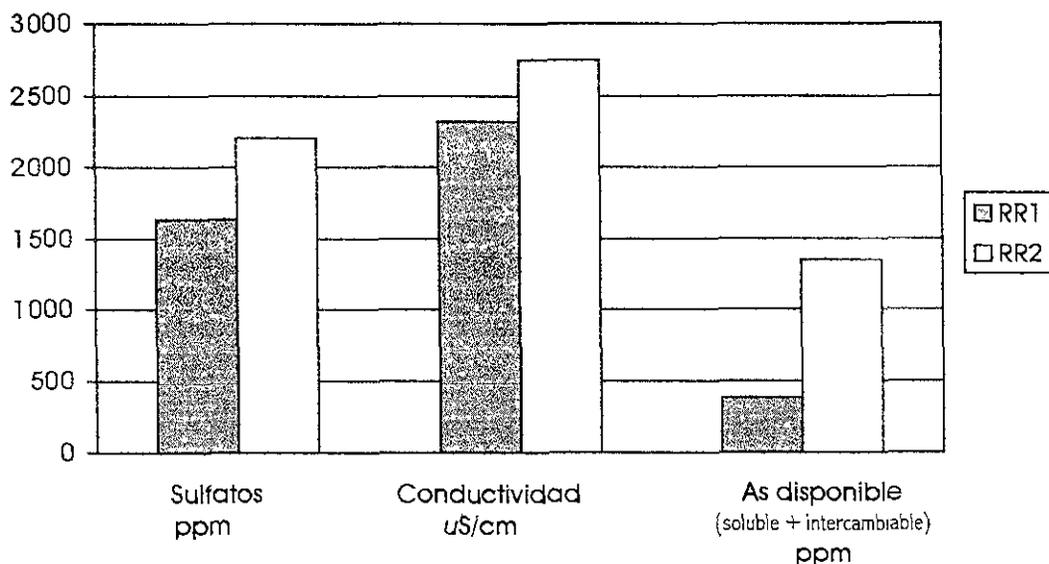
Gráfica 1. Proporción de As en "jales RR1"

Si bien uno de los productos de la oxidación de minerales sulfurosos es la liberación de metales tales como el arsénico, este proceso se ha minimizado en parte a la presencia de cementantes y al pH 7.6 ligeramente alcalino de acuerdo a la clasificación de Bohn, (1993), sin embargo se encontró una alta concentración de sulfatos y de sólidos disueltos en ambos puntos RR1 y RR2 (gráfica 2)

Fig. 6. Jales Reforestación Rojo

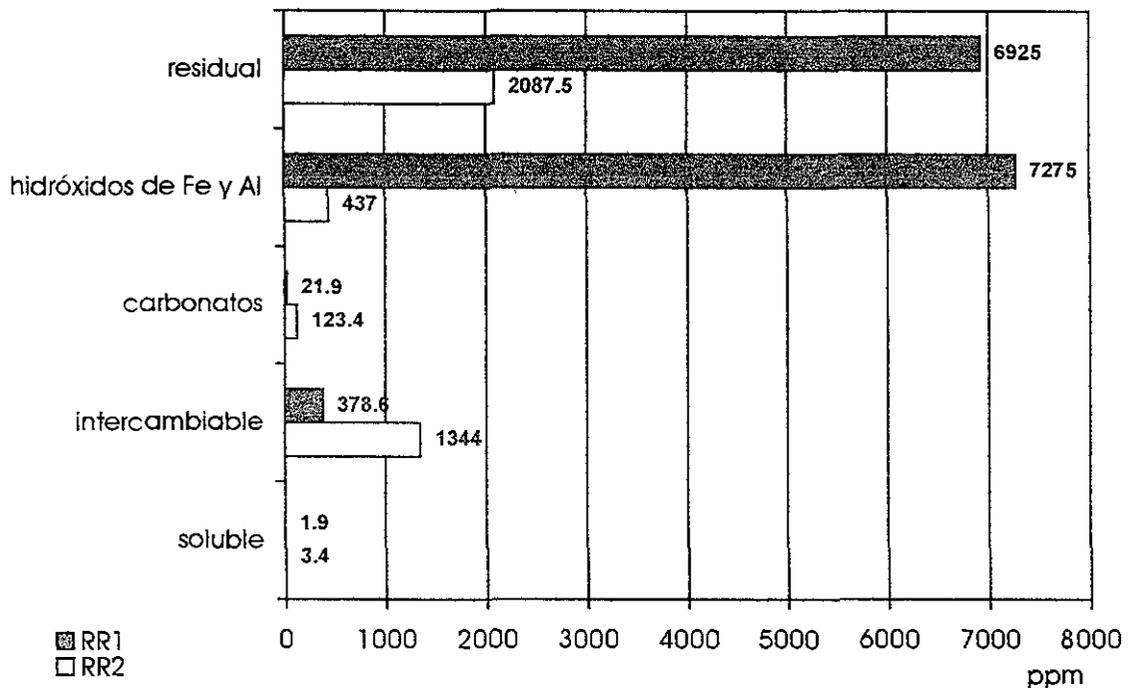


(P) predominante, (a) abundante (?) incertidumbre



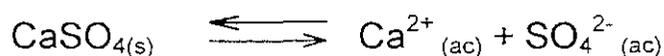
Gráfica 2. Productos de oxidación en jales "Reforestación Rojo".

Debido al origen de los jales, el arsénico (total) está presente en altas concentraciones como se puede apreciar en la cuadro 3 (14602.46 ppm para RR1 y 3996.5 ppm en RR2). Sin embargo debido a las condiciones físicas y químicas que se presentan en estos jales, el arsénico en RR1, se encuentra principalmente en las fracciones residual y ligado a hidróxidos de Fe y Al. La presencia de arsénico en esta última fase implica su inmovilización parcial al adsorberse en minerales amorfos (gráfica 3), ya que bajo las condiciones de pH 7.6 y alto contenido de calcita los hidróxidos de Fe, Mn, y Al constituyen el principal adsorbente de arsénico disuelto (Carrillo & Drever, 1997).

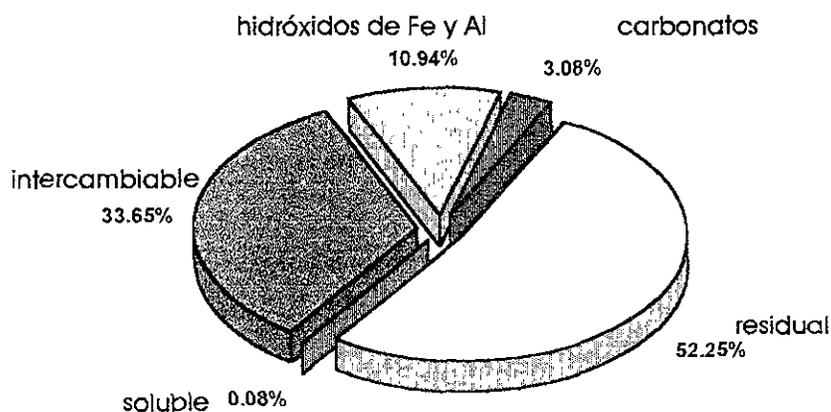


Gráfica 3. Fraccionamiento químico de Arsénico.

Se puede apreciar una mayor cantidad de sulfatos en el punto RR2 (gráfica 2), esto es debido a la presencia del yeso (CaSO_4) como fase predominante. Este mineral a pesar de que es una sal poco soluble ($K_{ps}=9.1 \times 10^{-6}$ a 25°C) incrementa su solubilidad conforme aumenta la concentración de iones (H^+) (pH 6.4 en RR2) liberando iones sulfato a la solución como se observa en la siguiente ecuación.



Por otra parte el arsénico en RR2 presenta un riesgo potencial de contaminación por arsénico, ya que un 33.64% de As se encuentra en la fracción intercambiable (gráfica 4), la cual se considera como una fracción disponible puesto que el As solo está retenido electrostáticamente a las superficies de los minerales, por lo que puede ser fácilmente reemplazado por otros iones quedando en la solución y ser lixiviado. Este proceso es muy factible debido a la constante disolución de las sales presentes en este jal.



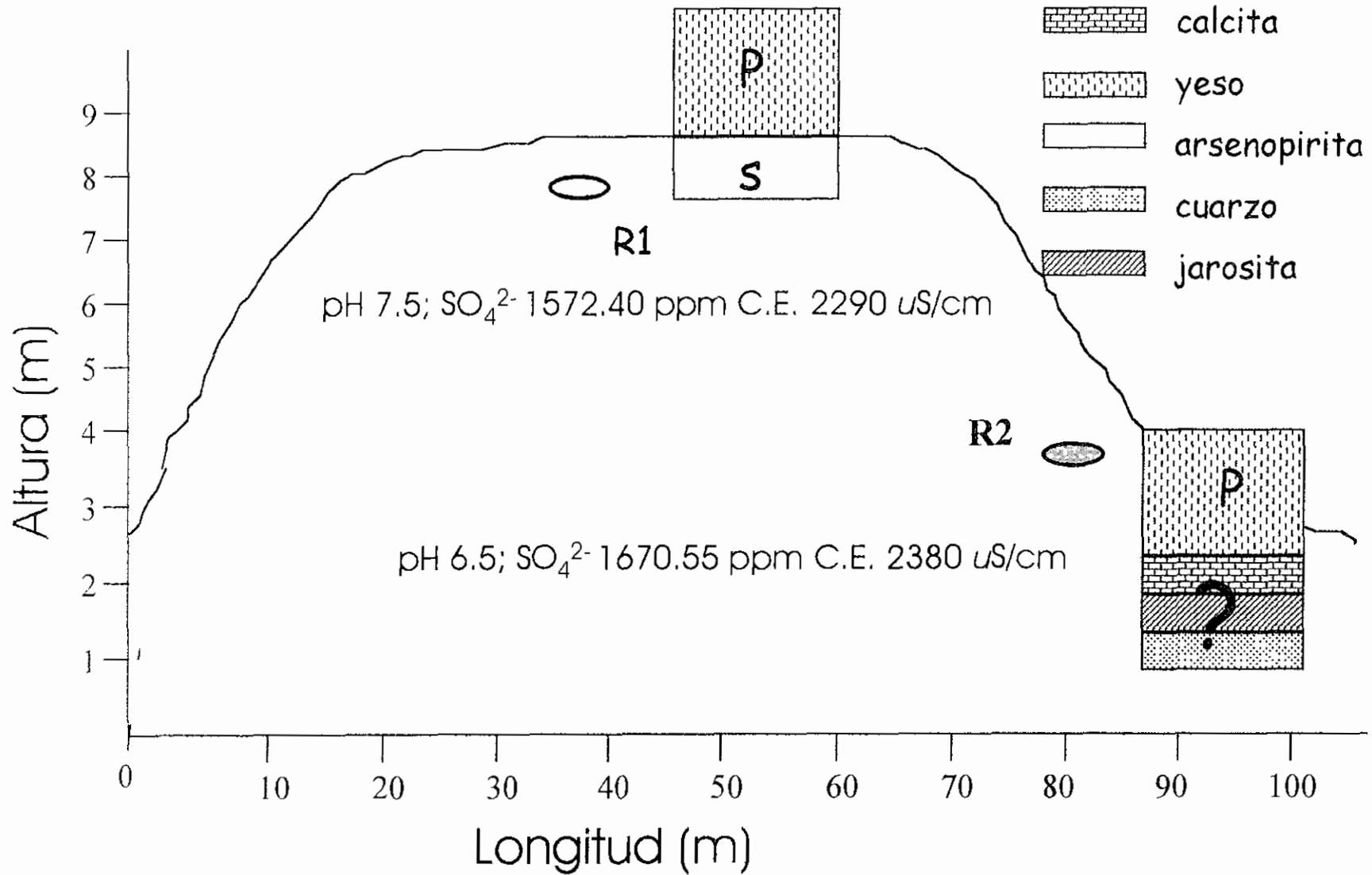
Gráfica 4. Proporción de As en RR2

Sin embargo, aun existe un reservorio de arsénico (52.23 %) en las redes cristalinas de los minerales, lo cual es un riesgo por las condiciones de pH, sulfatos y conductividad eléctrica que se presentan en estos sistemas (jales), ya que dentro de los principales productos de oxidación de los minerales sulfurosos es la producción de drenaje ácido y de acuerdo a los datos obtenidos en este trabajo, nos muestran que los procesos de oxidación se están llevando a cabo y que en determinado momento el arsénico retenido en la fracción residual va a quedar libre si no se toman medidas de precaución.

Jales “Reforestación”

Como ya se indicó estos jales se encuentran a escasos 10 metros de distancia de los anteriores. Sin embargo, su composición mineralógica es distinta aunque parecida, probablemente debido a los procesos de extracción utilizados y al tiempo de deposición (figura B), ya que se encuentran minerales de ganga como el cuarzo y calcita en concentraciones muy bajas. Al parecer estos jales son más antiguos que los primeros ya que presentan minerales secundarios como la jarosita en el punto R2 así como una concentración muy baja de minerales sulfurosos (arsenopirita)

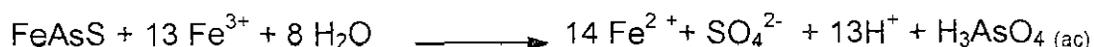
Fig. 7. Jales Reforestación



(P) predominante, (s)muy baja, (?) incertidumbre

En la muestra R1 el yeso es la fase predominante la cual se ve favorecida por las practicas de encalado que actualmente se desarrollan en estos jales con el fin de amortiguar la acidez producida por la oxidación de los minerales sulfurosos resultado de esto es el pH (7.5) obtenido en esta muestra. También se encontró arsenopirita en concentraciones muy bajas, siendo este uno de los principales minerales aportadores de arsénico en la zona (Armienta et al., 1993).

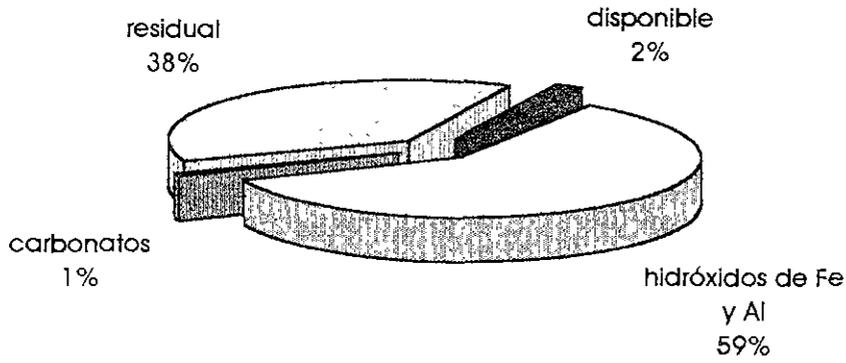
Es sabido que el fierro es uno de los principales componentes en la oxidación de minerales sulfurosos. El Fe^{2+} a pH neutros ya que es rápidamente oxidado a Fe^{3+} el cual participa activamente en la oxidación de la arsenopirita liberando arsénico al medio mediante la siguiente reacción (Rimstidt et al., 1994),



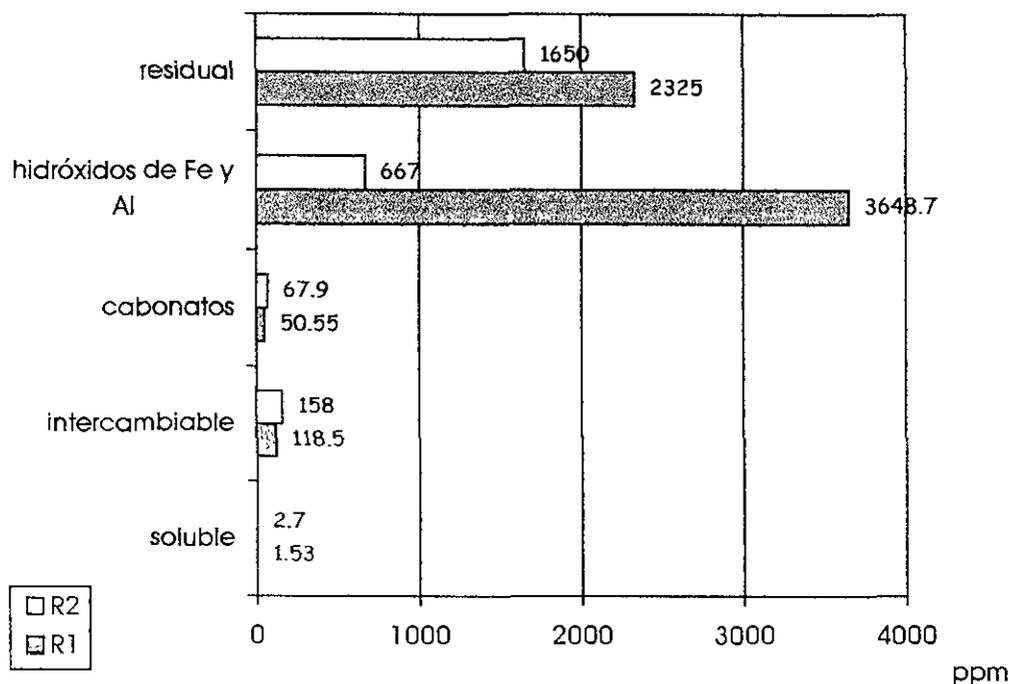
Como ya se ha mencionado anteriormente los productos de oxidación de los minerales sulfurosos son una gran cantidad de sólidos disueltos y un alto contenido de sulfatos como lo refleja el cuadro 1, pese a las prácticas de encalado que actualmente se llevan a cabo para minimizar los problemas que ocasiona el drenaje ácido, los datos obtenidos (conductividad eléctrica, sulfatos y especiación de arsénico) muestran que los procesos de oxidación se siguen llevando a cabo.

Resultado de lo anterior, se puede observar en los datos de la especiación pues muestran como el arsénico se ha ido liberando de los minerales y este ha sido adsorbido, absorbido, precipitado y/o coprecipitado, distribuyéndose en las diferentes fracciones sólidas de los jales (gráfica 5). La principal fracción que contiene arsénico, son los hidróxidos de Fe y Al (59.38 %) como es de esperarse bajo condiciones oxidantes.

Sin embargo, se presenta arsénico en altas cantidades en las fracciones solubles e intercambiables (1.53 y 118.5 mg / Kg. respectivamente), ya que si bien, no son porcentajes importantes debido a las altas concentraciones totales de arsénico en R1 a las que se hace referencia, si son concentraciones altas como para que se encuentren de forma libre o disponible (gráfica 6)



Gráfica 5. Proporción de Arsénico en la muestra R1 de "Jales Reforestación"

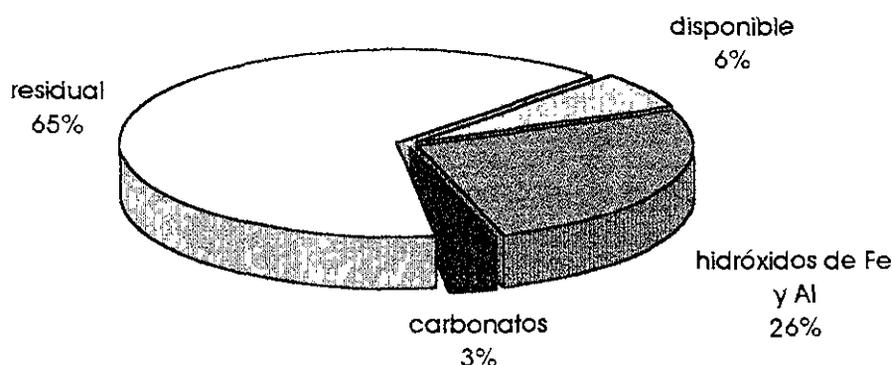


Gráfica 6. Fraccionamiento químico de Arsénico .

Como se puede observar en la gráfica anterior otra fracción importante en el control de arsénico es la residual, en donde el arsénico se encuentra ocluido en las estructuras cristalinas de los minerales los cuales son muy difíciles de remover en condiciones normales.

En lo que respecta a la muestra de jales R2 la fracción con un mayor contenido de arsénico es la residual (gráfica 7) ya que la finura del material y la presencia de jarosita, calcita y yeso (figura 2), que son considerados como cementantes primarios, provocan una disminución en el transporte de oxígeno

evitando así la oxidación de arsenopirita mineral que se encontró en esta muestra (fig. B). Sin embargo, hay una cantidad considerable de arsénico disponible (161 ppm) el cual puede ser lixiviado al manto freático o bien, si se continua con el aporte de cal llegar a precipitar o adsorberse.



Gráfica 7. Proporción de arsénico en R2

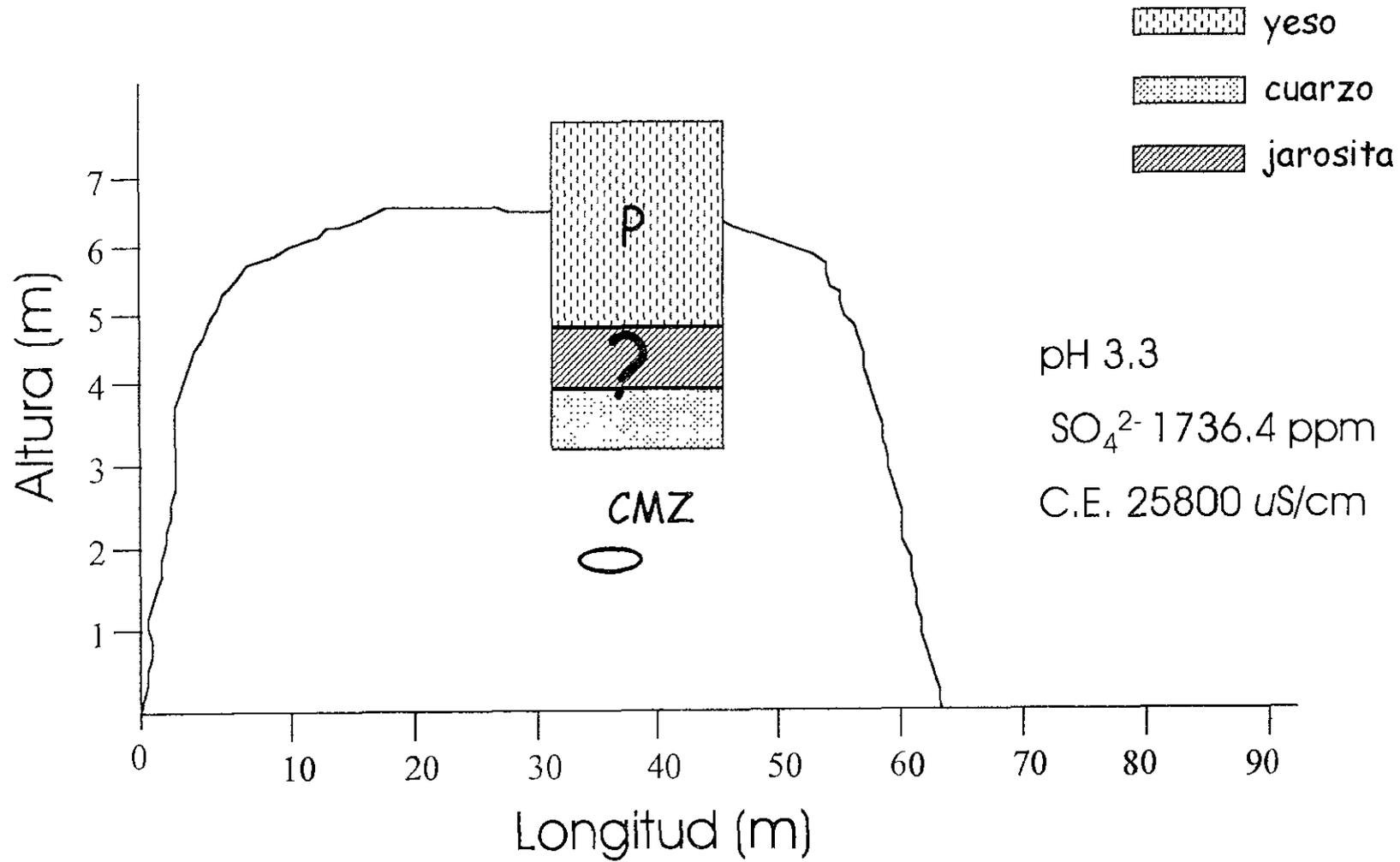
Por otra parte, es sabido que minerales tales como el yeso y la jarosita controlan la concentración de iones mayores (Fe^{2+} , SO_4^{2-} , Ca^{2+} , Na^+ , K^+) en el agua de los poros (Blowes, 1990) es por eso la alta conductividad y concentración de sulfatos en esta muestra (Cuadro 1).

Jales “Compañía Minera Zimapán”

Estos jales son los más viejos (más de 50 años), no presentan ningún tipo de protección (vegetación, material particulado u otro), por lo que están sometidos a los procesos de intemperismo que favorecen la transformación de los minerales de sulfuros a sulfatos y la solubilización de arsénico (tabla 2). El color oxidado (café-rojizo) de estos jales es el resultado de la hidrólisis y precipitación de fierro III generado en la ecuación b (tabla 2).

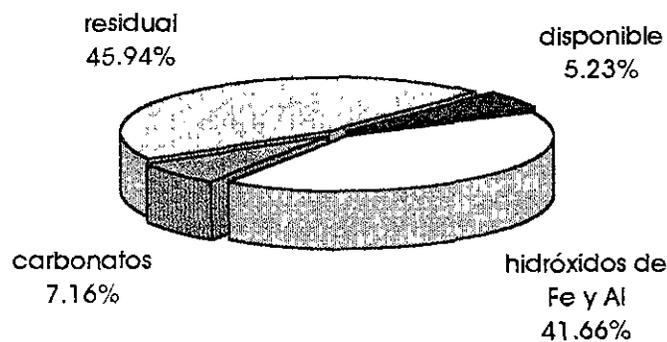
Las condiciones oxidantes presentes en estos jales se hacen evidentes por el bajo valor del pH (3.3) y la alta conductividad (2580 $\mu\text{S}/\text{cm}$). La disolución y reemplazamiento de minerales primarios es favorecida, liberando elementos

Fig. 8. Jales Compañía Minera Zimapan



(P) predominante, (?) incertidumbre

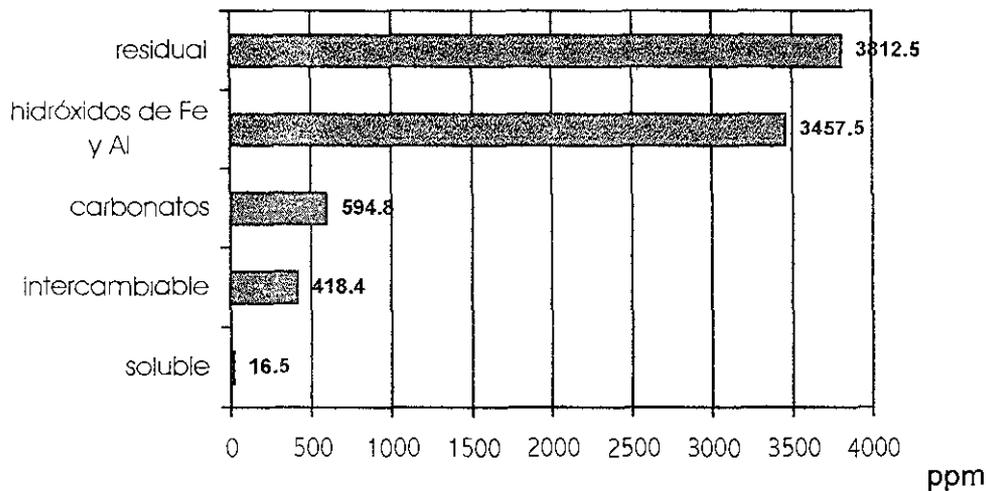
contaminantes como el arsénico que se encuentra en una alta concentración en las fracciones soluble e intercambiable (gráfica 8) y la formación de minerales secundarios como la jarosita. Además, debido a las condiciones presentes (pH ácido), la jarosita es muy inestable al igual que el yeso que son las fases mineralógicas identificadas (cuadro 2). Estos minerales son los responsables de aportar un alto contenido de sulfatos al medio.



Gráfica 8. Proporción de arsénico en la Compañía Minera Zimapán (CMZ).

Las fracciones con un alto contenido de As son la asociada a hidróxidos y la residual con un 41.6 y 45.9 % respectivamente (gráfica 8), lo cual indica que se han llevado a cabo los procesos de oxidación y parte del arsénico liberado, ya ha sido adsorbido a los hidróxidos de Fe y Al y en menor proporción a carbonatos. El arsénico ligado a carbonatos es menos estable que el presente en las anteriores fracciones ya que a pH bajos los carbonatos se disuelven dejando en solución al arsénico. Este proceso se observa en la gráfica 9 con 435 ppm de arsénico disponible (soluble + intercambiable), que bajo estas condiciones de pH (3.3) representan un problema potencial de contaminación al flujo subterráneo ya que aunado al que se encuentra en carbonatos y a la inestabilidad de esta fase el arsénico puede ser fácilmente liberado. Este jal se encuentra sobre un aluvión con 12 m de profundidad constituido principalmente por gravas, arenas, limos, arcillas de composición sedimentaria y volcánica (Carrillo & Suter, 1982, Armienta & Rodríguez, 1995), lo que permite una alta permeabilidad en el terreno, que concuerda con las altas concentraciones de As en norias cercanas de hasta 0.437

mg/L de As (Armienta, 1993) que sobre pasan los 0.05 mg/L (NOM, 1981) que corresponden al limite permisible de arsénico.



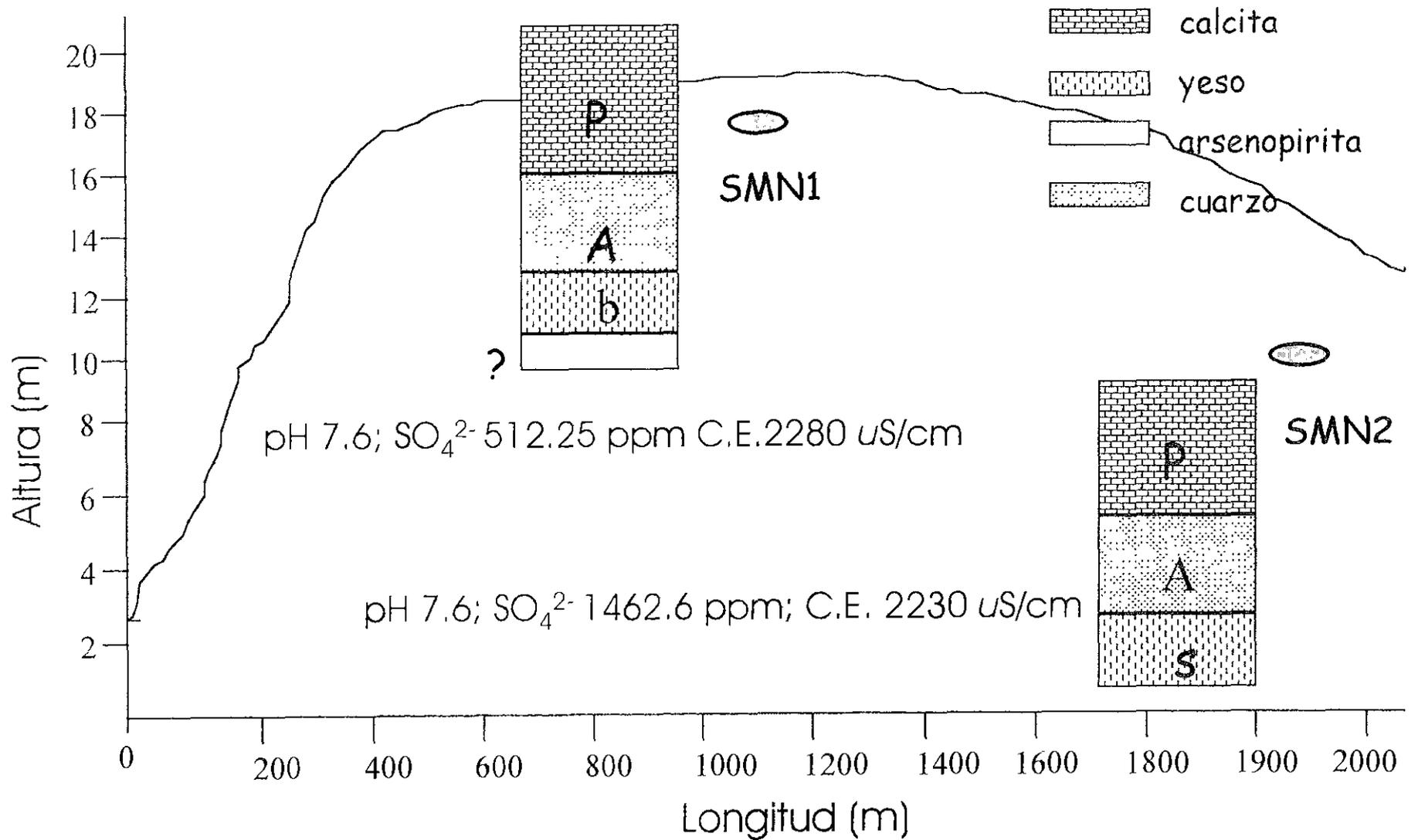
Gráfica 9. Fraccionamiento químico de arsénico en CMZ

Otra fracción muy importante en estos jales, es la adsorbida a los minerales (3812.5 ppm). La cual es una fracción muy recalcitrante. Sin embargo, el estar formada principalmente por minerales como el yeso y jarosita (minerales secundarios formados por sulfatos), los cuales son solubles a pH ácidos como los que encontramos en esta muestra, hacen importante tomar medidas que minimicen la disolución de esta fracción.

Jales San Miguel Nuevo

Este jal corresponde a un material finamente particulado y es uno de los más jóvenes. La depositación continúa de material, hacen de él una fuente de contaminación importante, ya que su área aumenta aceleradamente siendo el de mayor extensión. Al no tener recubrimiento alguno el material puede ser transportado en todas direcciones, aunado a esta situación se encuentra un pozo al pie del montículo el cual presenta altas concentraciones de arsénico (Armienta et al, 1995)

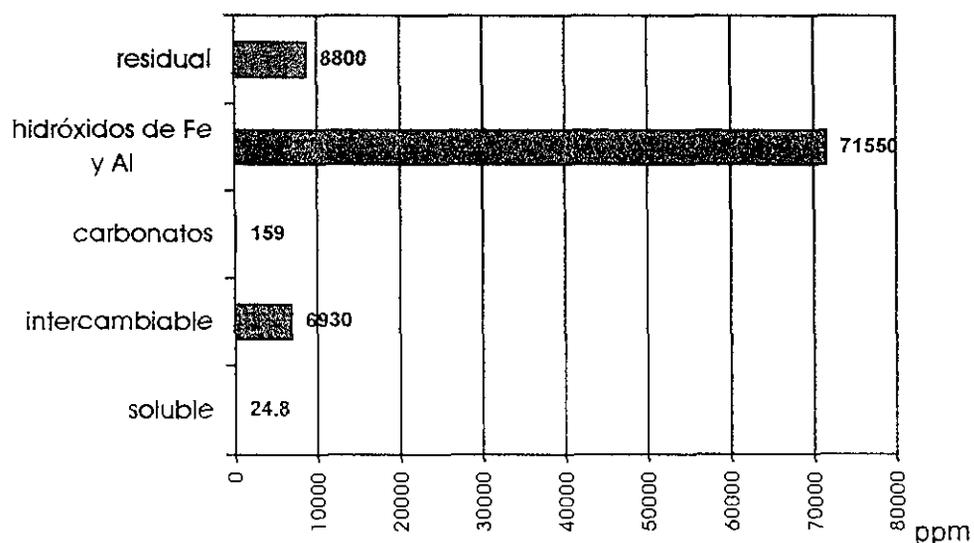
Fig. 9. Jales San Miguel Nuevo



(P) predominante, (A) abundante (s) muy baja, (?) incertidumbre

Como se puede observar en la figura 4, las condiciones de pH, sulfatos, conductividad y las especies mineralógicas son muy similares entre los puntos de muestreo SMN1 y SMN2. La presencia de cuarzo como fase abundante es muestra de la actividad que se lleva a cabo actualmente en estos jales, ya que es uno de los principales minerales de ganga, sin embargo la presencia de cementantes como el yeso y la calcita favorecen el amortiguamiento del sistema con un pH ligeramente alcalino (7.6) de acuerdo a la clasificación de Rusell (1968).

En lo que respecta a la muestra SMN1 se detecto arsenopirita, el cual es uno de los principales aportadores de arsénico (As total 87464.27 ppm), que por medio de los procesos de oxidación puede ser liberado al medio; la movilidad de los metales liberados por la oxidación de los sulfuros es controlada por reacciones de precipitación-disolución, reacciones de coprecipitación, sustitución de sólidos en la solución y reacciones de adsorción-desorción (Blowes, 1990).

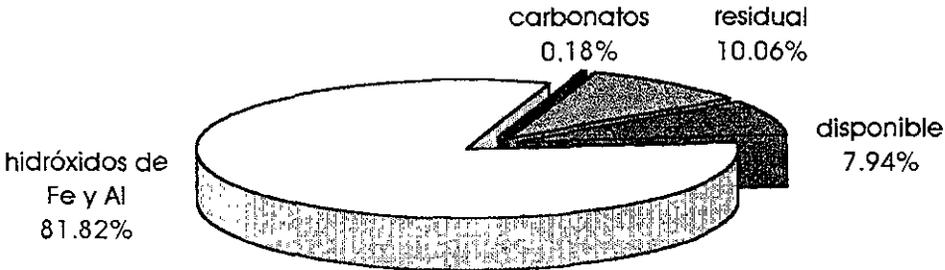


Gráfica 10. Fraccionamiento químico de Arsénico en SMN1.

La fracción intercambiable (6930 ppm) aunada a la fracción soluble (24.82 ppm) son resultado de la oxidación de este material lo que representa un grave problema por lixiviación o por arrastre eólico, hacia las aguas superficiales y subterráneas, ya que el pozo que se encuentra adyacente a él no tiene protección alguna. El transporte de este material es muy factible ya que el basamento sobre el cual se

encuentra depositado está constituido por lavas, tobas, aglomerados, andesitos basálticos los cuales tienen una alta permeabilidad (Armienta, 1995). Sin embargo, la principal fracción es la ligada a hidroxidos de Fe y Al (gráfica 10), los cuales son minerales pobremente cristalizados por lo que si se intensifican los procesos de oxidación en estos jales el arsénico puede ser liberado.

Por otra parte, a pesar de que la calcita se encuentra como fase predominante y es sabido que bajo pH alcalinos (7.6) es una importante fase de adsorción, el arsénico asociado a carbonatos a penas es de un 0.18 % mucho menos que lo encontrado en la fracción intercambiable debido a la finura del material de la muestra, ya que le proporciona una mayor área de superficie de contacto, favoreciendo la adsorción de arsénico a esta fracción (7.92 %) (gráfica 11).



Gráfica 11. Proporción de arsénico en SMN1

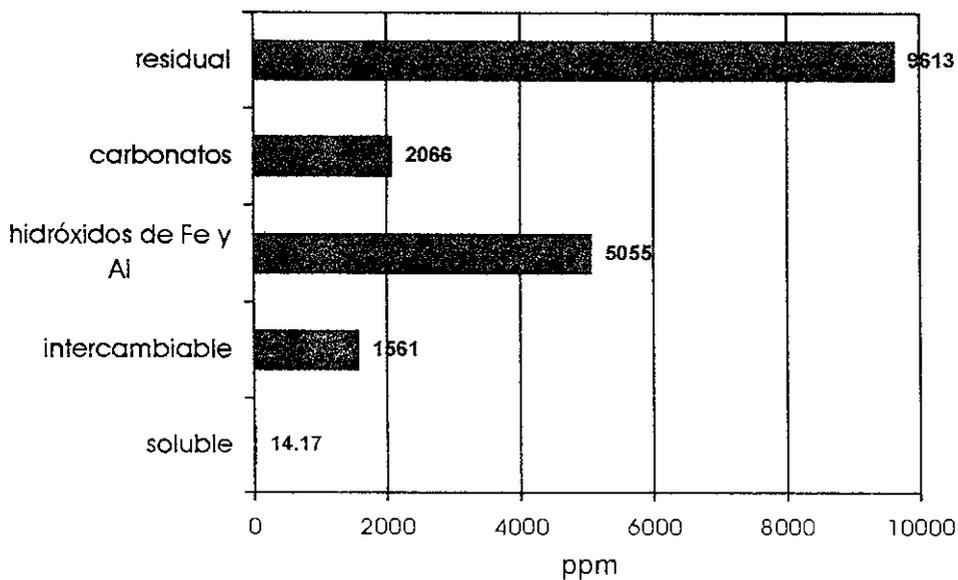
El mejor sustrato para el arsénico. A pesar de tener minerales como el cuarzo que indicaría la presencia de minerales primarios, la oxidación de sulfuros se está efectuando, muestra de ello es el alto contenido de sulfatos y de conductividad, por lo que el arsénico liberado se ha adsorbido a otras fracciones como lo hidróxidos (gráfica 11).

De acuerdo a los datos obtenidos en este trabajo, la calcita tiene un papel importante en la neutralización del drenaje ácido por medio de su disolución y no como una base de sustrato de arsénico.

En la muestra SMN2 existe una alta concentración de arsénico disponible (1560.9 ppm intercambiable y 14.17 ppm soluble), el cual por su ubicación en el jal

y la escasa concentración de yeso presente (cuadro 2), hace muy factible su lixiviación.

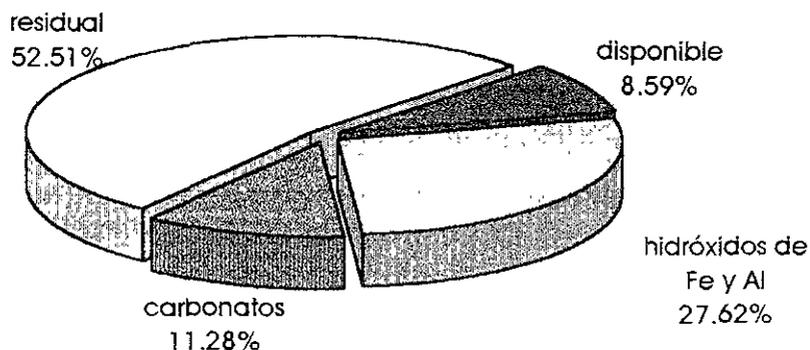
Por otra parte, la alta concentración de As ligado a los hidróxidos y a los carbonatos es muy riesgosa (gráfica 12), debido a la inestabilidad de dichos materiales, ya que cuando las condiciones son reductoras se lleva a cabo su disolución y los metales co-precipitados son liberados en la solución (Alloway, 1990).



Gráfica 12 . Fraccionamiento de arsénico en SMN2.

Existe un 52.50 % de arsénico en la fracción residual, probablemente debido a que el material de la muestra es de reciente depositación, por lo que mucho del arsénico se encuentra aun en los minerales. Sin embargo, debido al manejo que se le da a estos jales; esto es su exposición al viento, al agua y al continuo depósito de material (ganga) hacen de todo este jal una fuente importante de contaminación por arsénico.

Como se puede observar en la gráfica 13 el arsénico se haya distribuido en los hidróxidos, carbonatos, intercambiable y por último en la fracción soluble, que sería una distribución esperada, puesto que en este orden disminuye su estabilidad de la fase.



Gráfica 13. Proporción de arsénico en SMN2

A pesar de que los procesos de oxidación se llevan a cabo, el pH es alcalino gracias a la disolución de la calcita presente en proporciones importantes en el jal (cuadro 2), que puede fungir como amortiguador y evitar la solubilidad de otros metales pesados y favorece la precipitación del arsénico en carbonatos e hidróxidos.

CONCLUSIONES

1. Los jales muestreados presentan altas concentraciones de arsénico debido a que la mineralización de Zimapán tiene una importante presencia de minerales de este elemento tales como la arsenopirita.
2. Debido a las altas concentraciones de arsénico en la fase soluble e intercambiable encontradas en todas las muestras de jales analizadas y a la toxicidad de este elemento, se consideran a estos jales como una fuente potencial de contaminación de arsénico, ya que estas fracciones son consideradas de alta movilidad (Salomons, 1994). Estas condiciones facilitan el transporte del arsénico hacia el agua subterránea, por lo que es necesario realizar campañas de manejo sobre este tipo de residuos (fosas impermeabilizadas o bien procesos de recuperación de metales).
3. En los jales de reforestación rojo y reforestación, la presencia de calcita y de yeso reducen la producción de drenaje ácido y disminuyen los procesos de oxidación. Estos minerales funcionan como barreras, pues ambos son agentes cementantes, por lo tanto reducen el flujo de oxígeno, agua y de contaminantes como el arsénico, evitando así su solubilización o su transporte por lixiviación.
4. Las condiciones de pH ácidas (3.3) y la estructura de la muestra de los jales de la "Compañía Minera Zimapán", indican que éste es una fuente potencial de contaminación por arsénico tanto por lixiviación como por transporte eólico. Aunque la presencia de yeso (cementante primario) minimiza la dispersión de partículas sólidas al ambiente, la falta de barreras naturales como vegetación o alguna barrera fisiográfica, permite el intemperismo y esparcimiento de material.

Por otra parte, se requieren prácticas de encalado en estos jales ya que bajo condiciones ácidas como las que se encuentran en el mismo, el arsénico adsorbido a carbonatos puede ser liberado por procesos de disolución.

5. Los contenidos de arsénico soluble e intercambiable para los jales de San Miguel tanto en la muestra SMN1 (24.8 y 6930 ppm) como en SMN2 (14 y 1560 ppm) son altamente riesgosos debido a su alta movilidad en estas fracciones y a la estructura fina y poco cementada del material.
6. Los hidróxidos de Fe y Al juegan un papel importante en la adsorción de arsénico ya que en todos los jales es una de las fracciones más favorecidas en la distribución de este contaminante. Estos resultados plantean la conveniencia de hacer un muestreo extenso de los jales, realizando perfiles para poder observar la migración del arsénico y a su vez analizar otros metales importantes en la dinámica del As como el fierro, ya que este es uno de los principales elementos que participan en la oxidación de minerales sulfurosos
7. En las muestras analizadas la calcita no funge como uno de los principales substratos de arsénico, si no más bien, debido a los procesos de oxidación de los minerales sulfurosos, tiende a disolverse favoreciendo la elevación del pH. Este proceso es capaz de regular la movilidad del arsénico, favoreciendo su precipitación y su adsorción.

REFERENCIAS

- Alloway, B.J. (1990). Heavy Metals in soils. 1ª ed. Ed John Miley & Sons, Inc. Gran Bretaña ; 339 pp.
- Armienta M.A. & Rodríguez C.R. (1993), Estudio de reconocimiento de la contaminación por Arsénico en la zona de Zimapán Hidalgo . Rep Tec., Instituto de geofísica UNAM.
- Armienta M.A. & Rodríguez C.R. (1995), Evaluación del riesgo ambiental debido a la presencia de arsénico en Zimapán Hidalgo . Memoria final, 42 p.p , Instituto de Geofísica UNAM, Fund. Mapfre, España.
- Bautista, F. 1994. La contaminación del suelo por metales pesados: reflexiones sobre el análisis químico. Universidad Ciencia y Tecnología 3 (2): Universidad Autónoma de Morelos México. pp. 24-32.
- Blowes, D.W. ; Jambor, J., Cherry, J.A. & Reardon, E.J. (1990). The formation and potential importance of cemented layers in inactive sulfide mine tailings. *Geochemical et Cosmochimica Acta.*, 55 : 965-978
- Blowes, D.W. (1990). The geochemistry, hidrogeology and mineralogy decommissioned sulfide tailings. Waite Amulet, Quebec. *Applied Geochemistry*, 5 :327-346.
- Bohn, L. 1993. Química del Suelo. 1a. ed . Ed. Limusa, S.A. de C.V. México; 370 pp.
- Carrillo M.M. & Suter M., (1982) Tectónica de los alrededores de Zimapán Hidalgo y Queretaro. Libro-guía de la excursión geológica a la región de Zimapán . Soc. Geol Méx., p.p 1-20
- Cepeda J M (1991) Química de los suelos. 2ª edición. Ed. trillas. México ; 167 p.p.

- Cullen, W.R. & Reimer K.J. (1989) Arsenic speciation in the environment, Chem. Rev. 89 : 713-764
- Davis G. B. & Ritchie A.I.M. (1986) A model of oxidation in pyritic mine wastes. I Equations and approximate solution. Appl. Math. Modelling 11 : 417-422
- Dubrovsky, N.M. ; Cherry J.A. ; Reardon, E.J. & Vivyurka A.J. (1984) Canadian Geotechnical Journal, 22 : 110-128.
- Durazo J. & Ramos V. (1988). Una curiosidad histórica sobre el hidroarsenicismo en la comarca Lagunera. Noticia técnica, Ingeniería Hidráulica en México, Enero-abril, México D.F.
- EDUNAT III. (1991) Potencial Impacto Ambiental de las Industrias en el Ecuador. Fundación Natura. 641 p.p.
- Fassbender W. Hans, (1987) Química de suelos. 2ª edición. Servicio Ed. IICA. San José Costa Rica. 420 p.p.
- Fergusson, J.E., (1990). The Heavy elements: Chemistry, Environmental Impact and Health Effects. Pergamon Press. USA; 549 p.p.
- Fergusson, J.E. & Gavis J., (1972) A review of the arsenic cycle in natural waters Water Research. 16 : 1259-1274.
- García E. A. (1996). Distribución y especiación de arsénico en sedimentos fluviales del río Tolimán en Zimapán, Hgo. Tesis Maestría en Aguas Subterráneas., UACPyP del CCH, UNAM
- Germain M.D., Tassé N. & Bergeron M. (1994). Limit to Self- Neutralization in Acid Mine Tailings. In Alpers Cn and Blowes D.W. (Eds), Environmental Geochemistry of Sulfide Oxidation Symposium series 550 Washington D.D. . American Chemical Society. p.p 365-379
- Gray E & R.F. Sanzolone. (1996) Environmental Studies of Mineral Deposits in Alaska. U.S Geological Survey Bulletin p.p 1-28

- Henry Lutz, (1996). Geomicrobiology. 3ª ed. Ed, Dekker. 719 p.p.
- INEGI, 1992 Sintesis Geográfica del Edo. de Hgo. INEGI, Aguascalientes, México. 170 pp.
- Jackson M.L. (1982) Soil chemical analysis, prentice Hall, Inc., Englewood Cliffs, N.J., USA. 265 p.p.
- Merian E. (1991) Metals and their compounds in the enviromental. Ed. VCH. Alemania 1438 p.
- Moses C.O. Ph .D. thesiss. (1988). University of Virginia
- Norma Oficial Mexicana NOM-AA-5-1981. Análisis de agua-determinación de metales- método espectrofotometrico de absorción atómica
- Nordstrom D.K. (1982) Aqueous pyrite oxidation and the consequent formation of secondary minerals. Acid Sulfate Weathering. 37-56
- Rimstidt J.D. ; Chermak J.A & Gagen P.M (1994) Rates of reaction of galena, sphalerite, chalcopyrite, and arsenopyrite whit Fe (III) in Acidic solutions. In Alpers Cn and Blowes D W. (Eds), Environmental Geochemistry of sulfide oxidatio Siymposium series 550. Washington D.D. : American Chemical Society. p.p. 2-13
- Rosas I., Belmont R., Armienta A. y Baez A. (1999). Water, Air and Soil Pollution. 112 :133-149,
- Russell. (1968). Las condiciones del suelo en el crecimiento de las plantas. 4ª Edición Ediciones Aguilar S .A España. 801 p.p.
- Salomons W. (1995). Environmental impact of metals derived from mining activities : Processes, predictions, prevention. Journal of Geochemical exploration. 52 : 5-23
- Skoog D. M. 1992. Análisis instrumental, 2ª Ed. México 805 p.p.
- Tessier a , Campbell, P.G.C. & Bisson M. (1979) Sequential extraction procedure for the especiation of particulate metals. Anal Chem , 51 :844-851
- Vega S. (1990). Evaluación epidemiología de riesgos causados por agentes químicos ambientales. 1ª edición. Ed. Limusa. México 720 p p.

Walder., I.F. & Chavez W. X. (1995) Mineralogical and geochemical behavior of mill tailing material produced from lead-zinc skarn mineralization, hanover, Grant County, New Mexico, USA. *Environmental Geology* 26 :1-18

Yong R.N . & Mohamed A.M. (1992). A study of particle Interaction energies in wetting of unsaturated expansive clays. *Can Geoytech. J.*

ANEXO

Dra. Ma. Aurora Armienta

AA-5 R2

22/10/99

1 x 10³

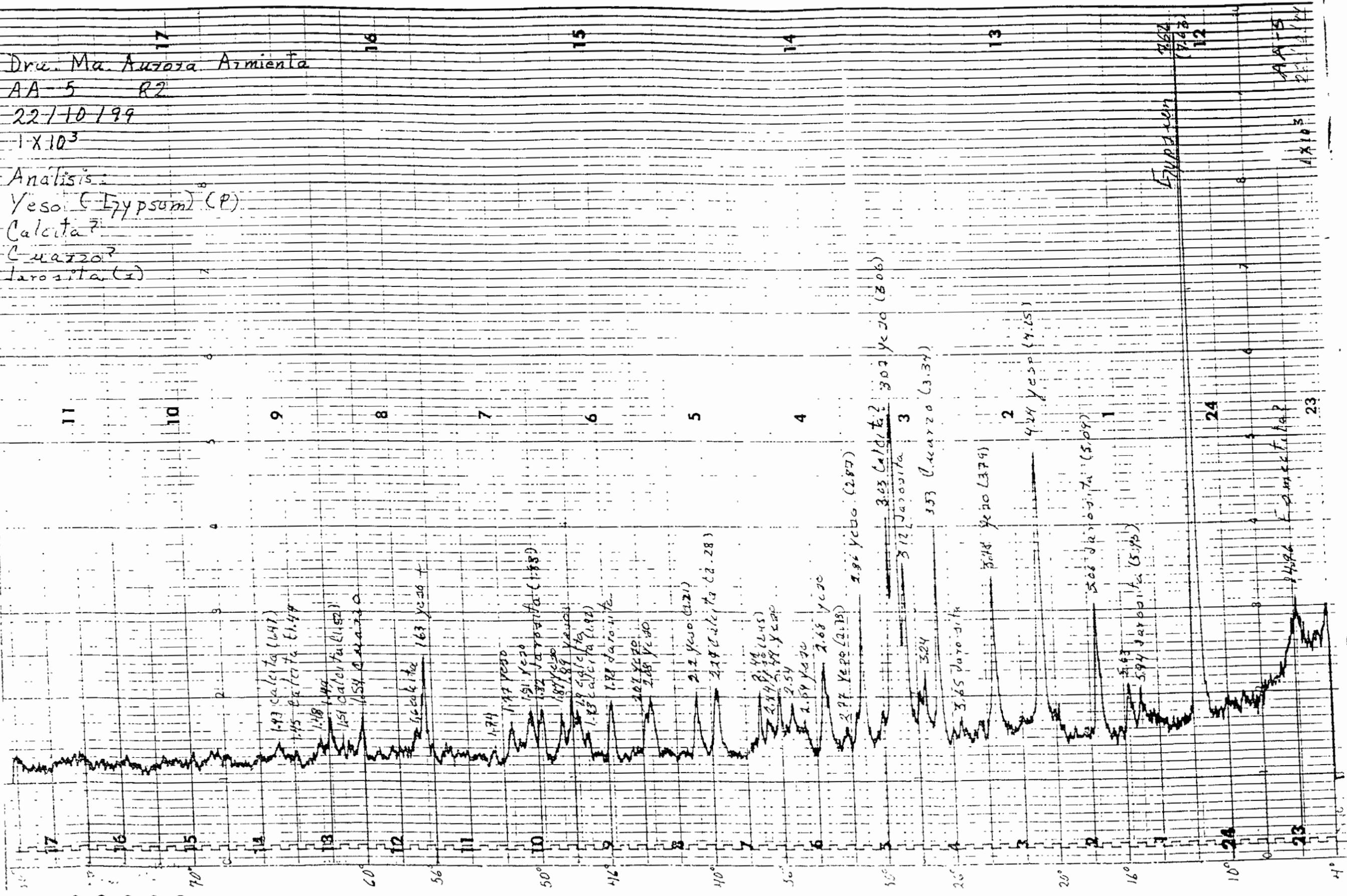
Analisis:

Yeso (Eypsum) (P)

Calcita?

Cuarzo?

Jarrosita (x)



Estandar
26.6
(7.63)
12

AA-5
22/10/99
1 x 10³

Estandar
26.6
(7.63)
12

Dra Ma Aurora Armienta

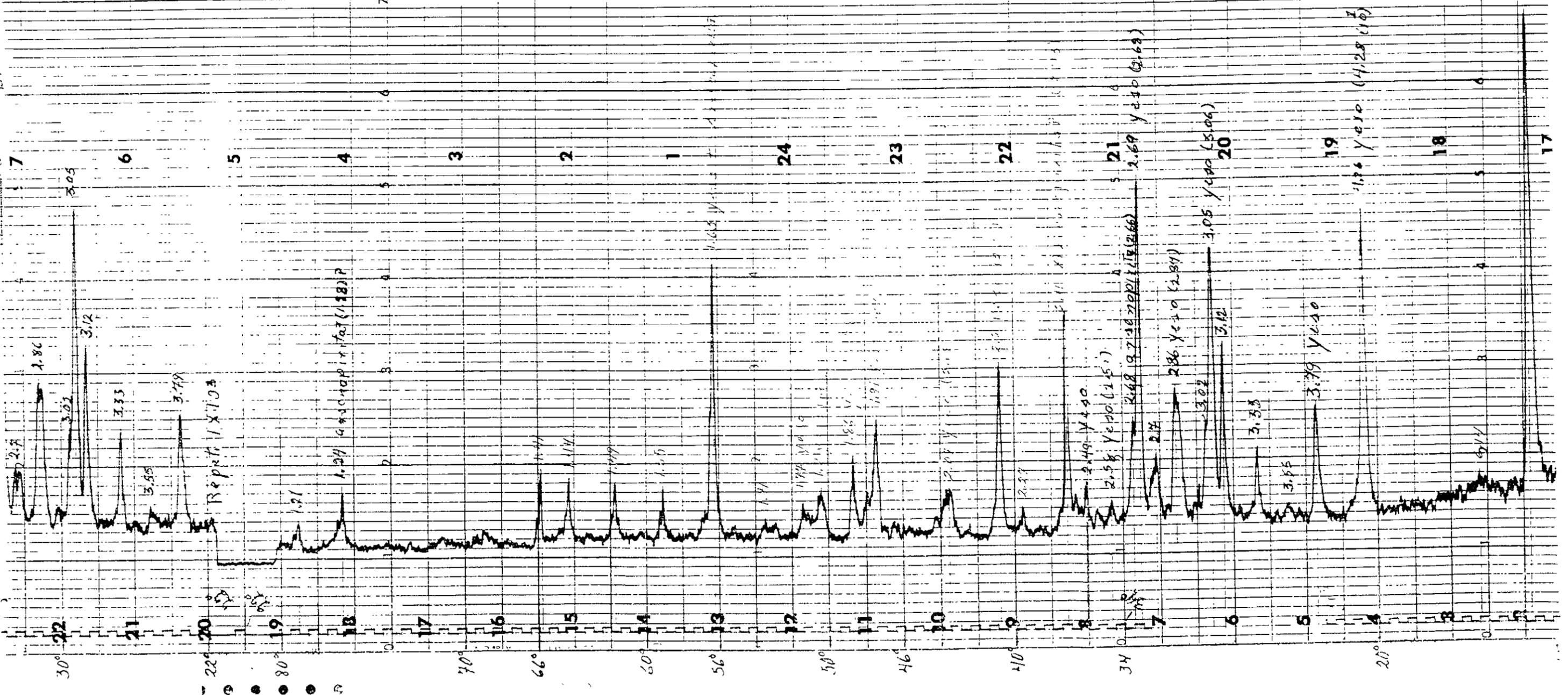
AA-6 BRL

4/11/99

1x10³;

Análisis:
Yeso (P)

Arsenopirita?



Dr. M. Arturo Armenta

AA-8 RI

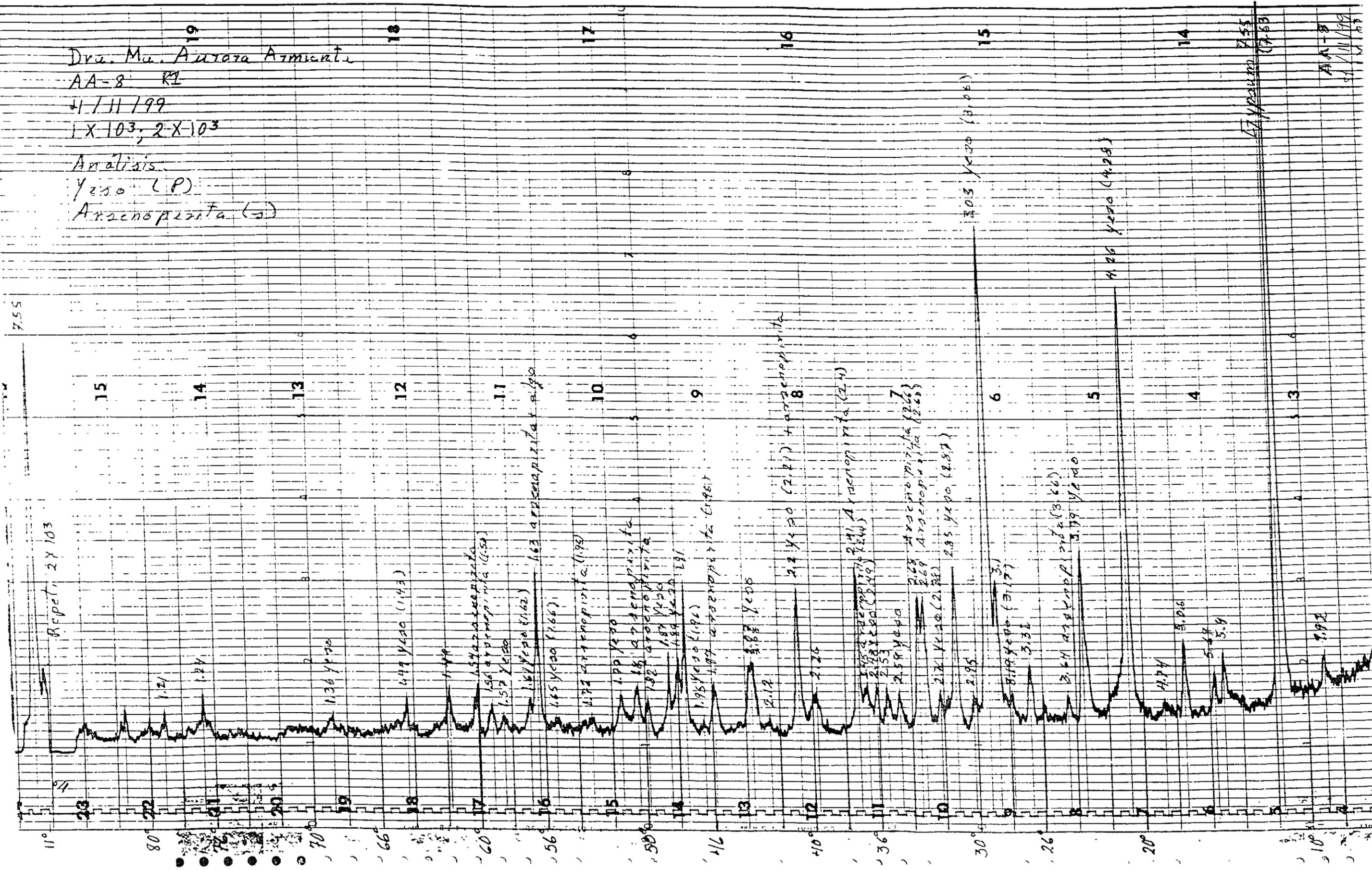
4/11/99

1 X 10³, 2 X 10³

Analysis

Yiso (P)

Arsenopirita (s)

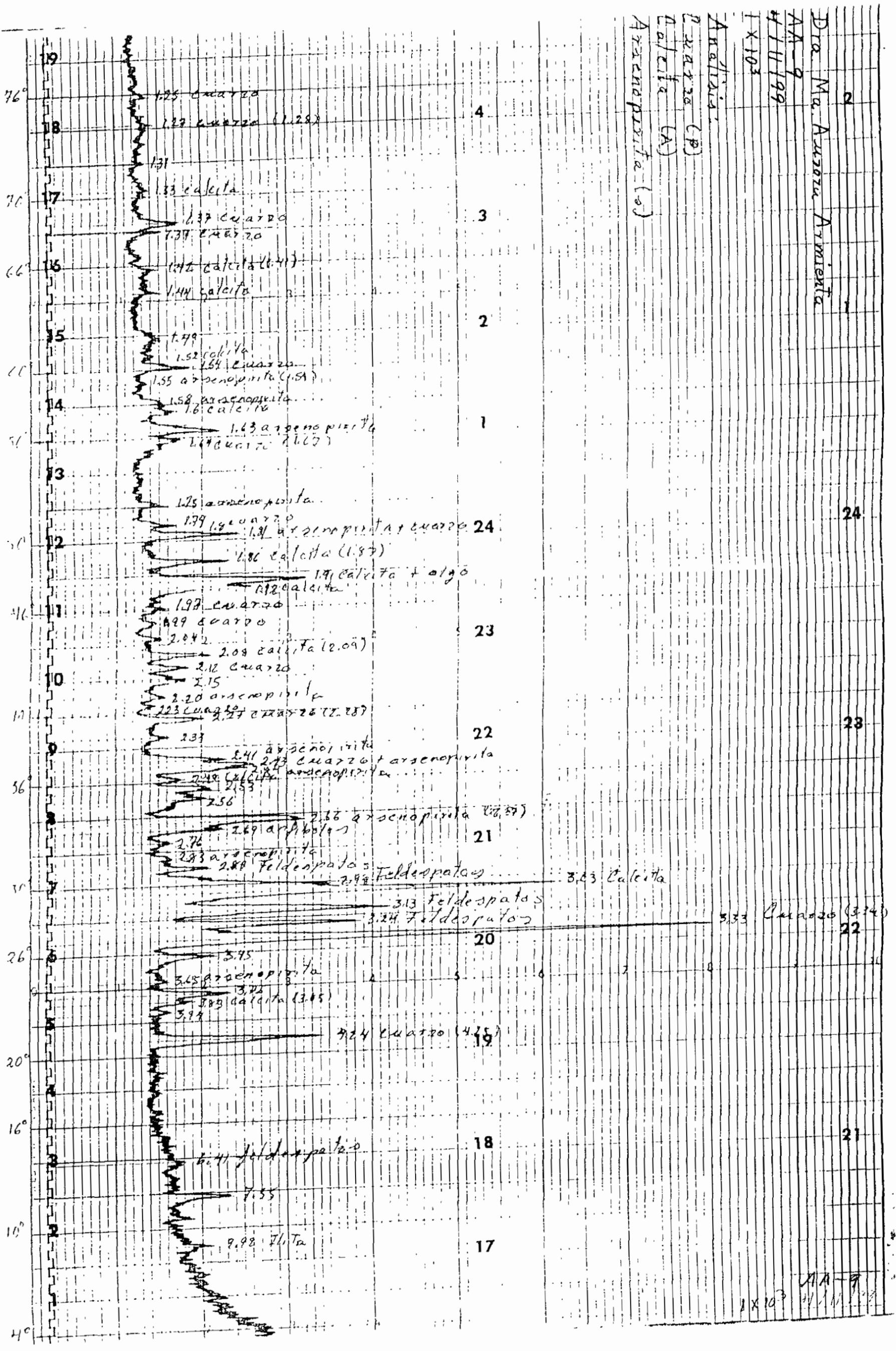


AA-8
4/11/99

7.55
17 Yiso (7.55)

4.26 Yiso (4.26)

3.03 Yiso (3.03)



Dra. Ma. Auzozu Armentia

AA-9
4/11/99

Analisis

Cuarcita (P)
Calcita (A)
Arsenopirita (A)

24

23

22

21

AA-9
4/11/99

Dra. Ma. Aurora Armenta

AA 10 SMN

4/11/99

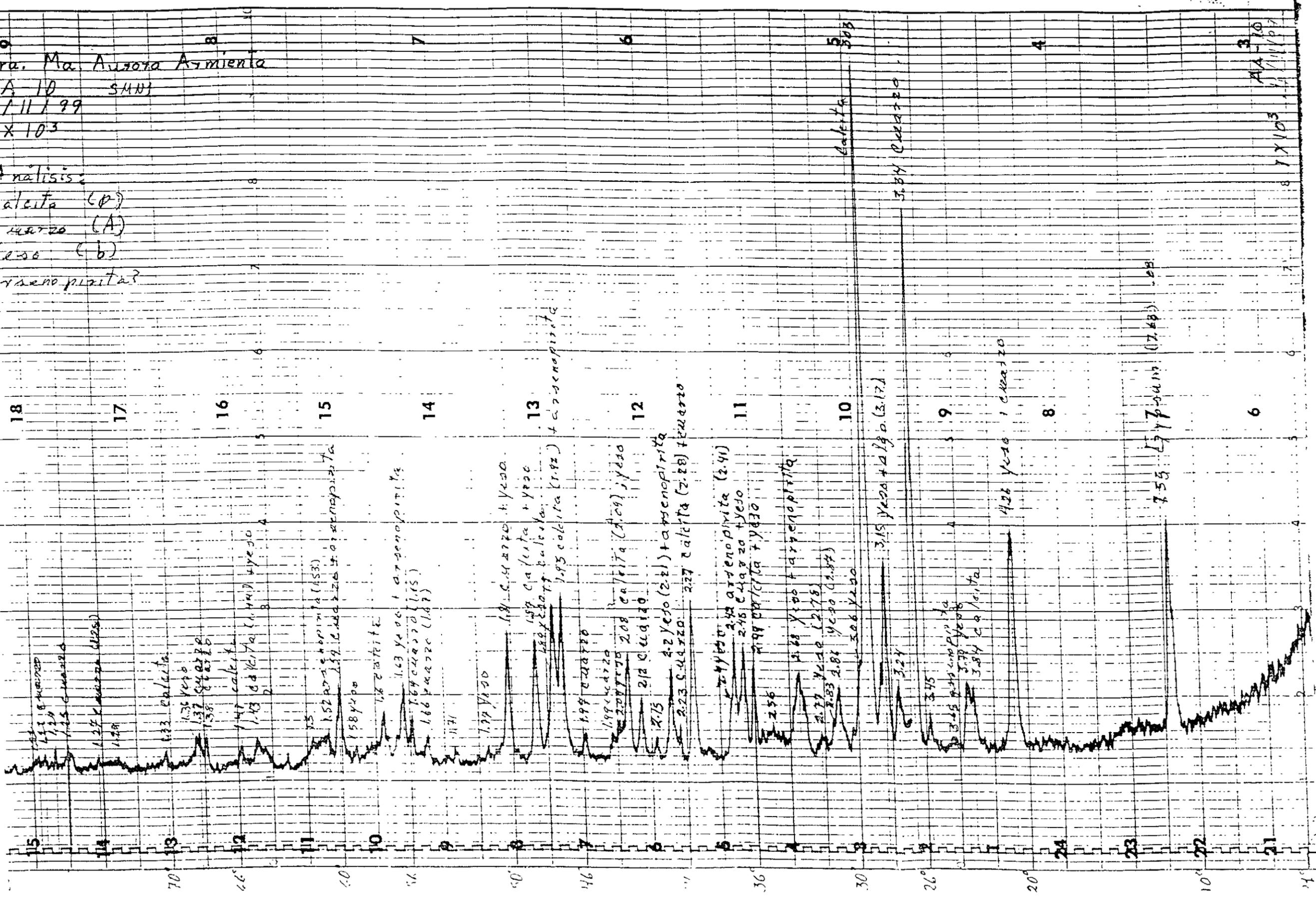
X 10³

Análisis:

Calcita (P)

Yeso (A)

Arsenopirita?



AA 10

X 10³

Calcita

Yeso

Arsenopirita?

Dra. Aurora Armenta

AA N 3402

4/11/99

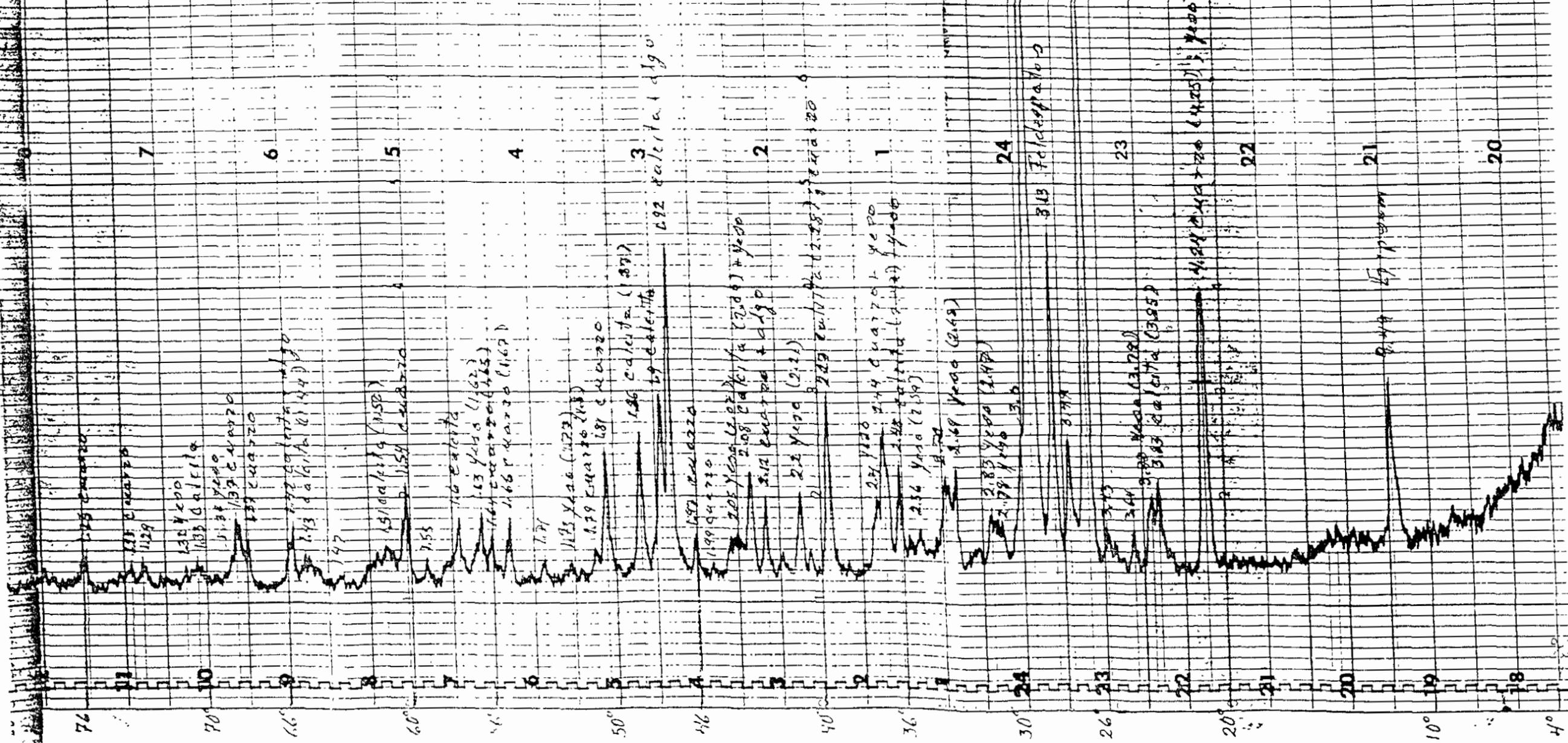
1×10^3

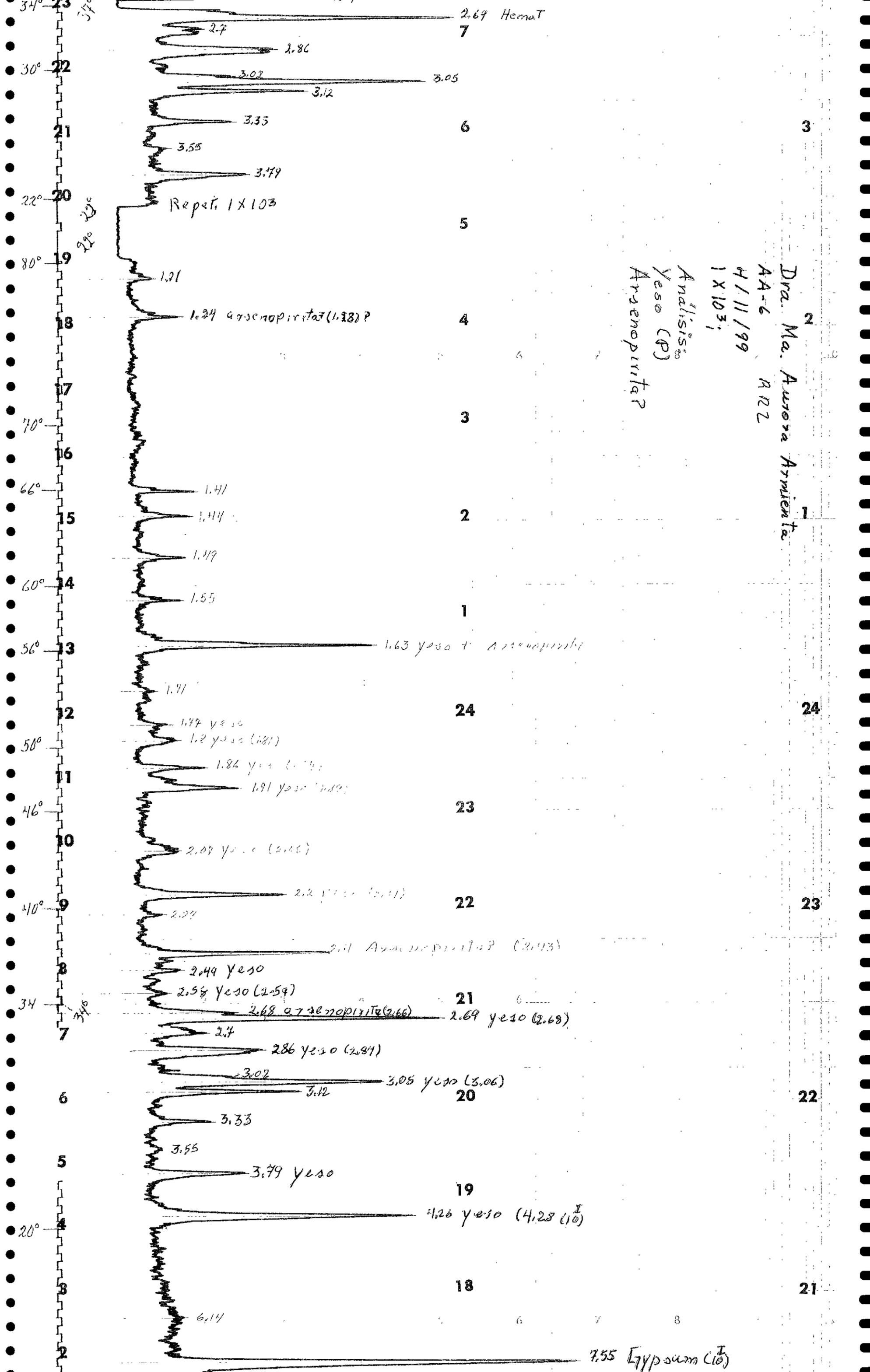
Análisis:

Calita (P)

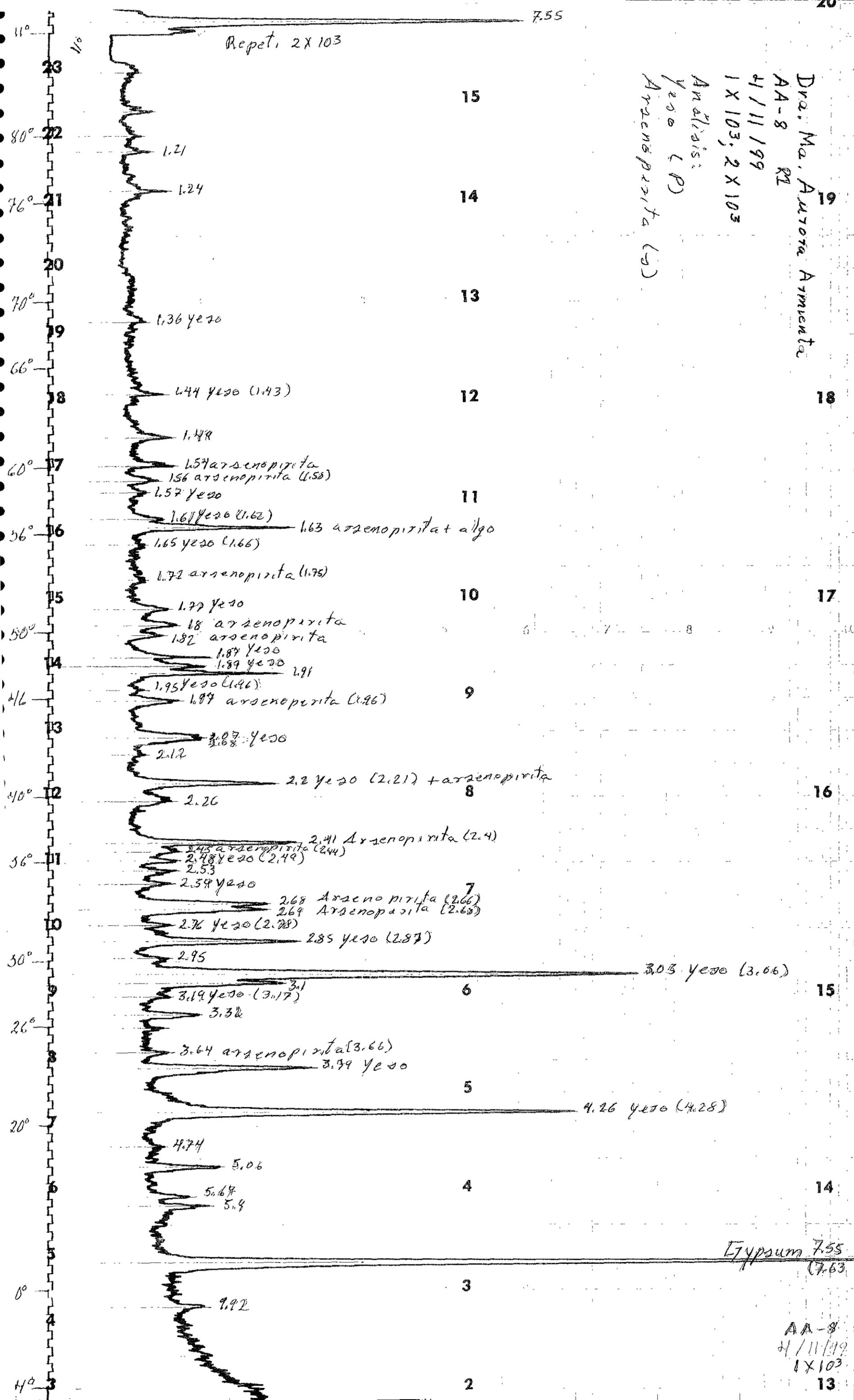
Quarzo (A)

Yeso (L)





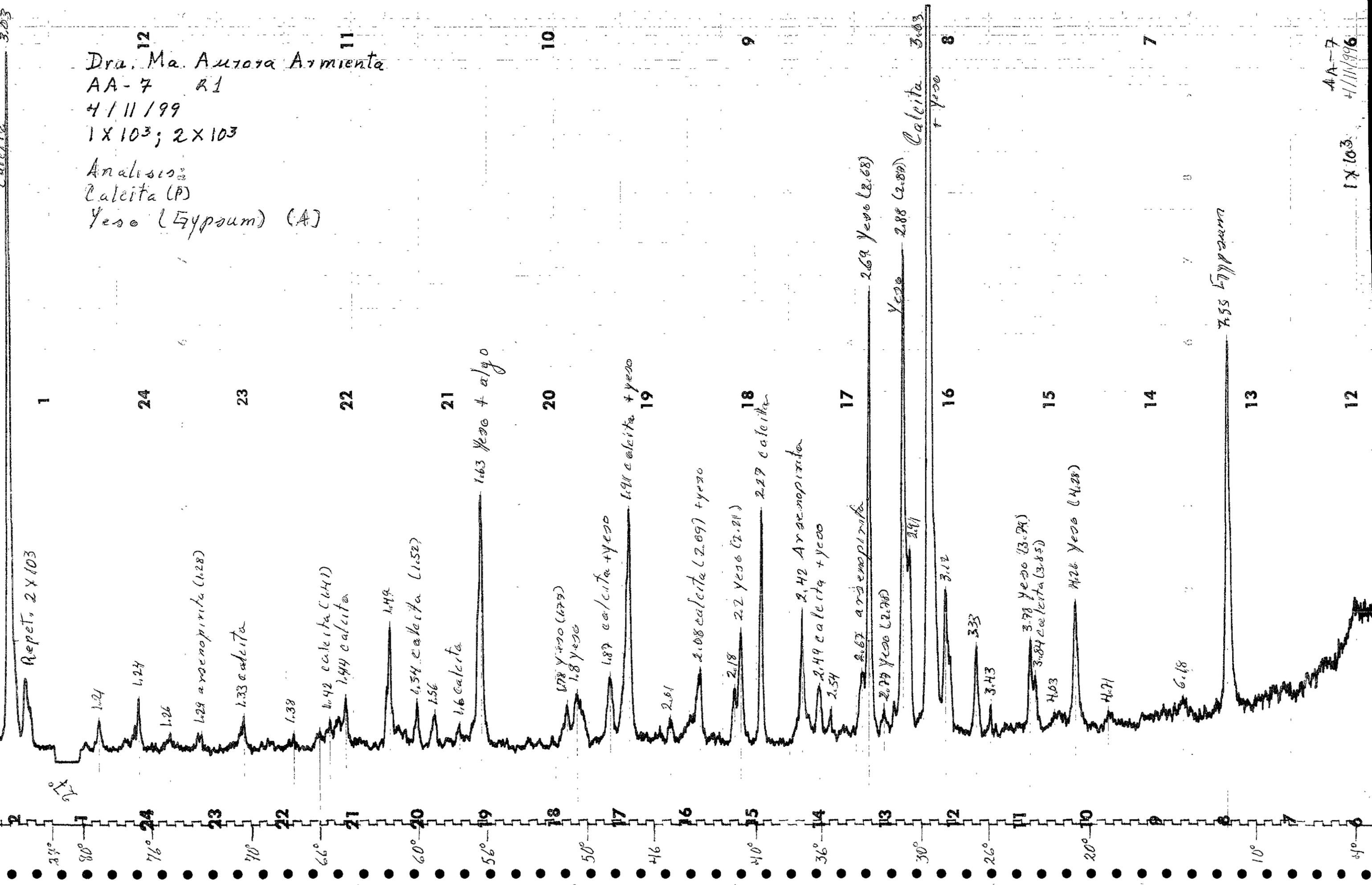
Dva. Ma. Aurora Armenta
 AA-8 RI
 4/11/99
 1 X 103, 2 X 103
 Analisis:
 Yeso (P)
 Arsenopirita (S)



3.03

Dra. Ma. Aurora Armienta
AA-7 R1
4/11/99
1X10³; 2X10³

Analysis:
Calceita (P)
Yeso (Gypsum) (A)

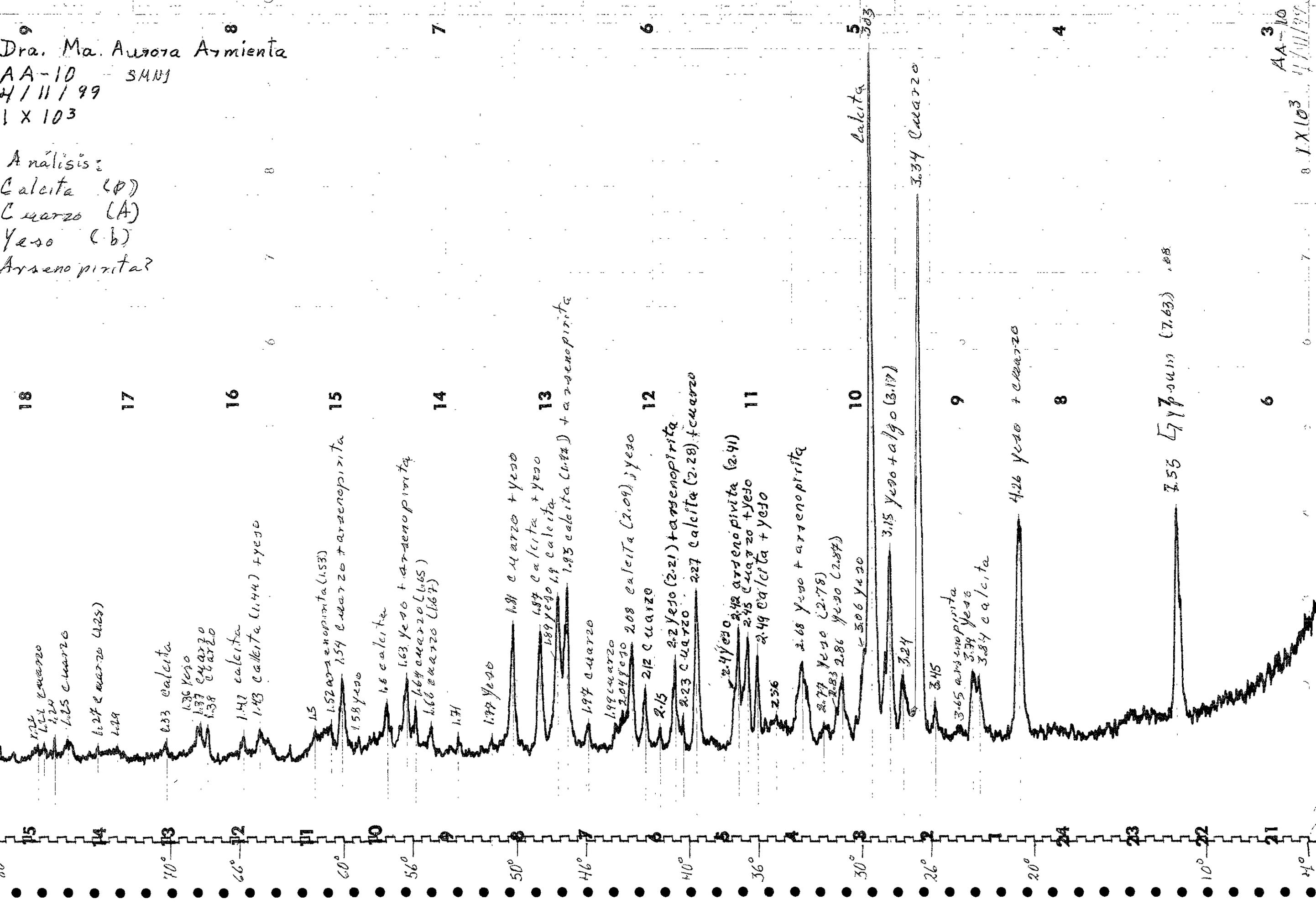


AA-7
4/11/99
1X10³

Dra. Ma. Aurora Armenta

AA-10 SMN
4/11/99
1 X 103

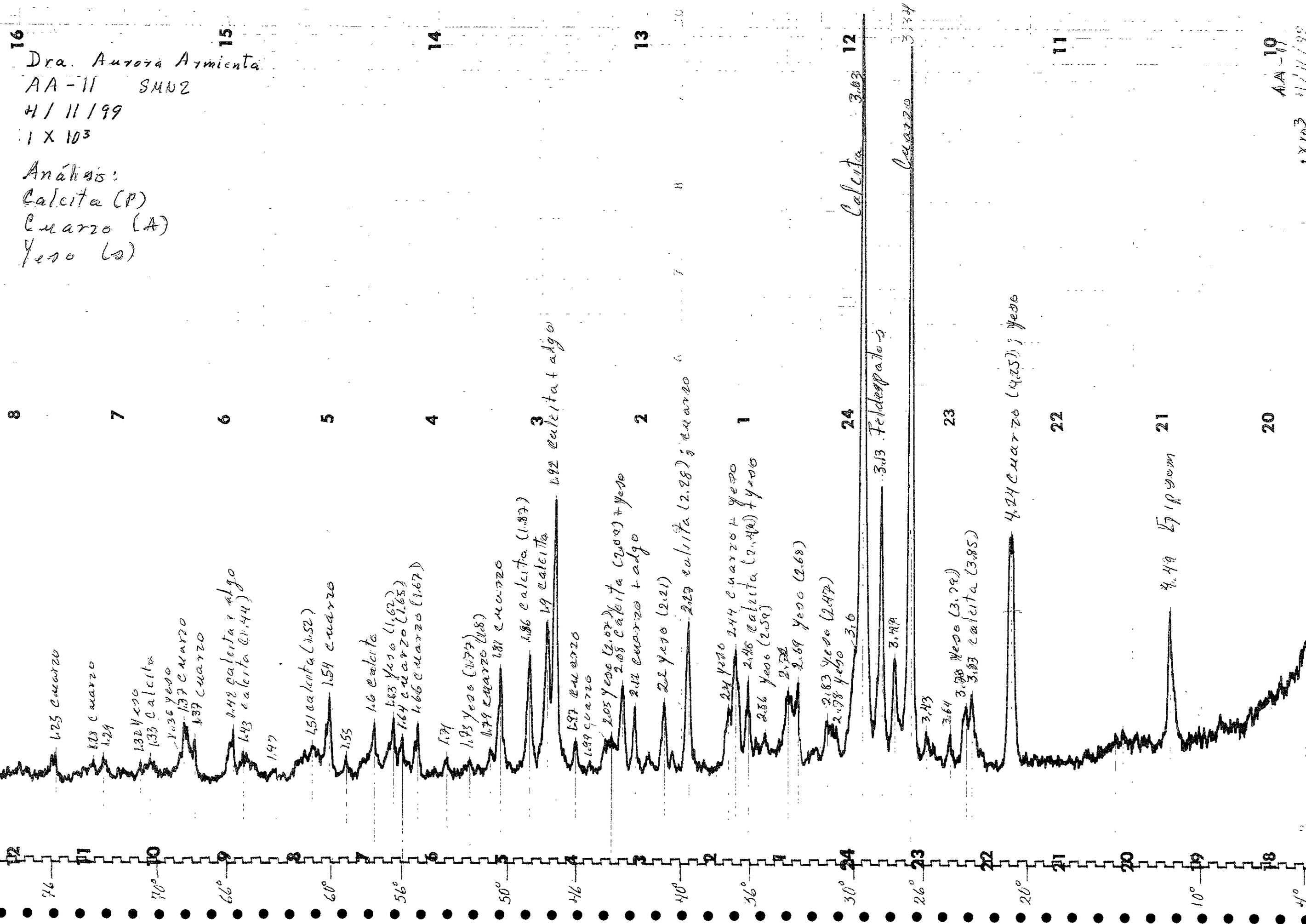
Análisis:
Calcita (p)
Cuarzo (A)
Yeso (b)
Arsenopirita?



AA-10
1 X 103
4/11/99

16
 Dra. Aurora Armienta
 AA-11 SMN2
 4/11/99
 1 x 10³

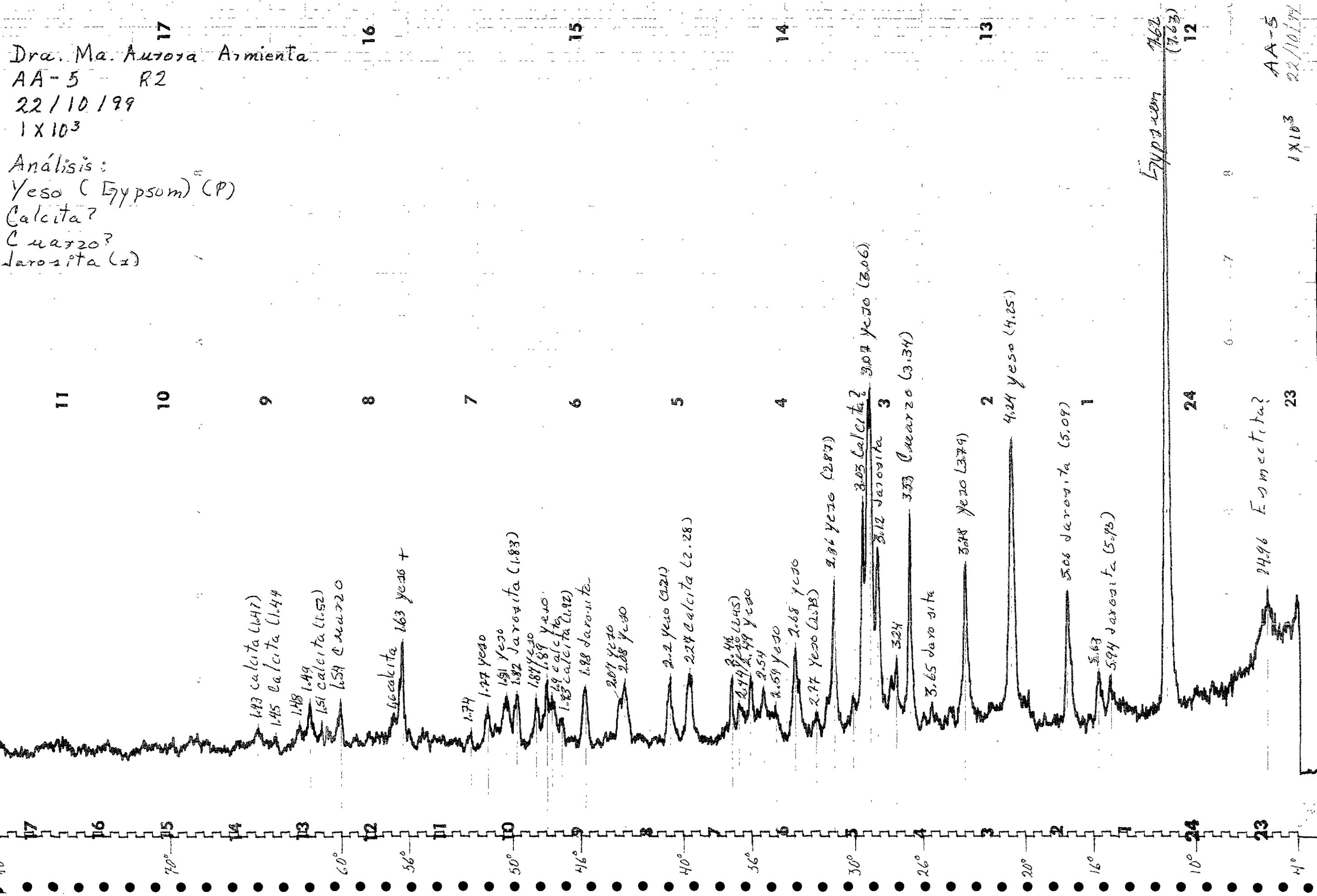
Análisis:
 Calcita (P)
 Cuarzo (A)
 Yeso (s)



19
 AA-19
 1/11/99
 1 x 10³

Dra. Ma. Aurora Armienta
 AA-5 R2
 22/10/99
 1x10³

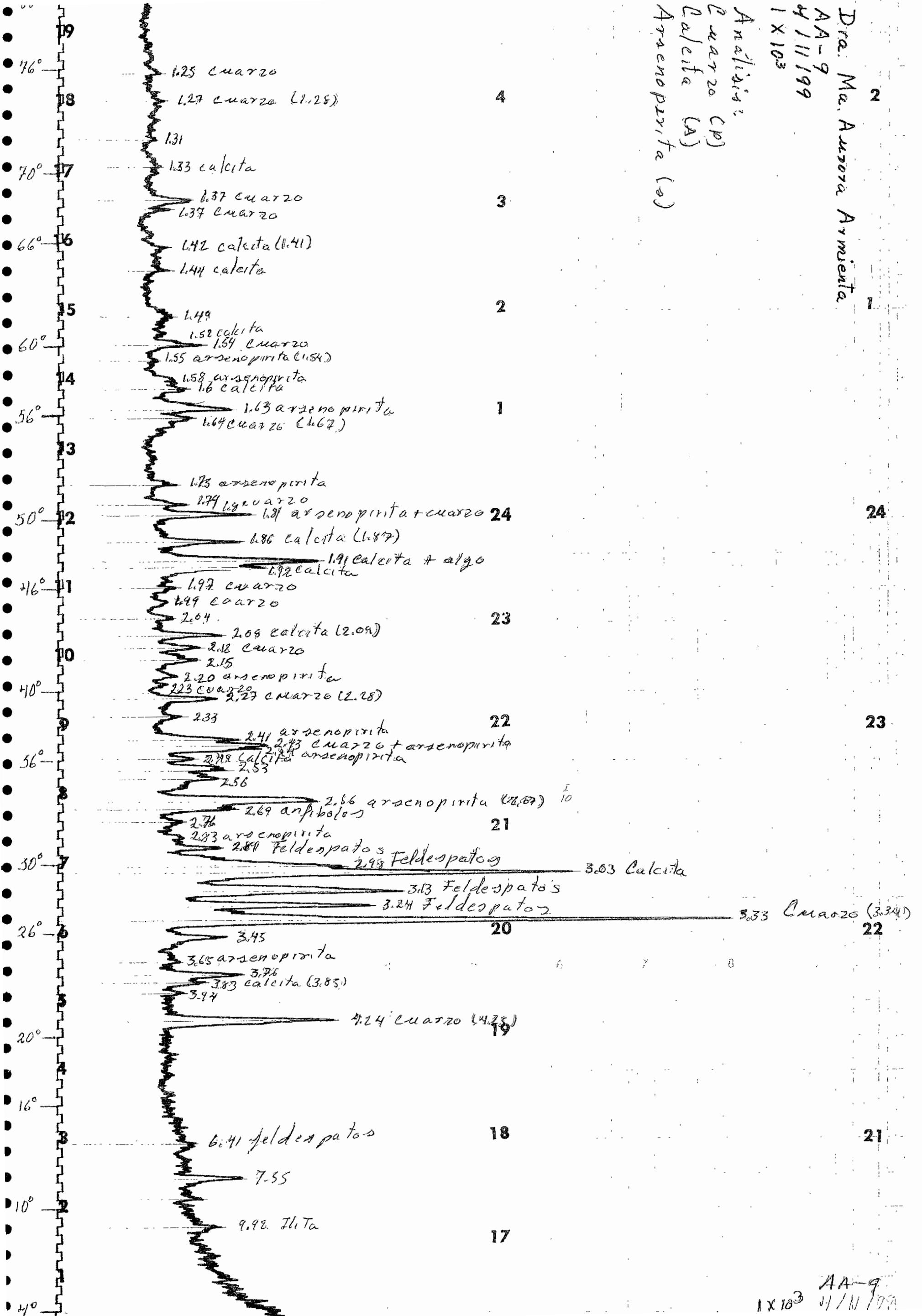
Análisis:
 Yeso (Gypsum) (P)
 Calcita?
 Cuarzo?
 Jarosita (x)



AA-5
 22/10/99
 1x10³

Dra. Ma. Aurora Armenta
 AA-9
 4/11/199
 1 x 10³

Análisis:
 Cuarzo (p)
 Calcita (A)
 Arsenopirita (a)



1 x 10³ AA-9
 4/11/199