

03095



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO**

---

---

POSGRADO EN CIENCIAS DE LA TIERRA

INSTITUTO DE GEOLOGÍA

CARACTERIZACION GEOQUÍMICA DE DEPOSITOS DE  
JALES DEL DISTRITO DE GUANAJUATO

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE  
**DOCTOR EN CIENCIAS (GEOQUÍMICA)**

PRESENTA

**YANN RENE RAMOS ARROYO**

TUTOR: DRA. CHRISTINA SIEBE GRABACH



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



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

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

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

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

## AGRADECIMIENTOS

Deseo agradecer infinitamente a todas las personas e Instituciones que apoyaron a que éste trabajo llegara a buen término:

Al CONACYT por la beca otorgada en el período de 1995 a 2000.

A la Dra. Christina Siebe, por haberme otorgado su confianza para desarrollar una idea que originalmente parecía no tener fin, pero gracias a las discusiones y sus observaciones logró aterrizar en un proyecto concreto; también quiero agradecer su apoyo y amistad durante todo este tiempo. A las Dras. Rosa María Prol, Dra. Anne Hansen, del Comité asesor, quienes fueron parte importante en la consolidación de esta idea.

A los honorables miembros del jurado: Dra. Christina Siebe, Dra. Rosa María Prol, Dra. Anne Hansen, Dra. Silke Cram, Dra. Ma. Aurora Armienta, Dr. Serguey Sedov y Dr. Alejandro Ortega, quienes con sus valiosos comentarios ayudaron a mejorar muchísimo el contenido de este trabajo.

A todas las personas que me apoyaron durante el trabajo en campo, de manera muy especial a don Héctor Arroyo y a Abrahan Arroyo-Procél.

A todos los compañeros del laboratorio de Edafología Ambiental del Instituto de Geología de la UNAM, en especial a las maestras Andrea Herre y Kumiko Shimada por el apoyo en la realización de las técnicas analíticas.

Al Dr. Bernhard Dold por las discusiones que ayudaron a definir el protocolo de extracción secuencial desarrollado.

Al personal del Consejo de Recursos Minerales (COREMI), particularmente al grupo de Geología Ambiental y a la Ing. Flor de María Harp del Centro Experimental Oaxaca por el apoyo en el análisis de los extractos del protocolo de extracción secuencial y los cationes de las muestras de agua. Al Ing. Rodolfo del Arenal, de la coordinación de la vinculación del Instituto de Geología de la UNAM por sus gestiones para realizar estos análisis.

Al personal de la Sociedad Cooperativa Minero-Metalúrgica Santa Fé de Guanajuato No. 1 S.C.L. (SCMMSFG) en especial a los Ingenieros J. Jesús Baltierra, Jorge Martínez, Armando Aguilar, Armando Cordero y Sergio Aguilar por permitir el acceso a las minas y depósitos de jales y por la información proporcionada respecto a la producción y zonas de los yacimientos explotadas.

A la Dra. Elizabeth Ferry del Queens College N.Y., por el apoyo en la revisión de archivos sobre aspectos históricos de la minería en Guanajuato en el Archivo General de la Nación (A.G.N.).

Al personal del Centro de Investigaciones en Química Inorgánica de la Universidad de Guanajuato: Dra. Esthela Ramos, Q. Carmen Sandoval, M. C. Yolanda Gallaga, Sr. Gregorio y Sr. Ricardo por el apoyo en los análisis de elementos totales, de carbonatos y de mineralogía por DRX.

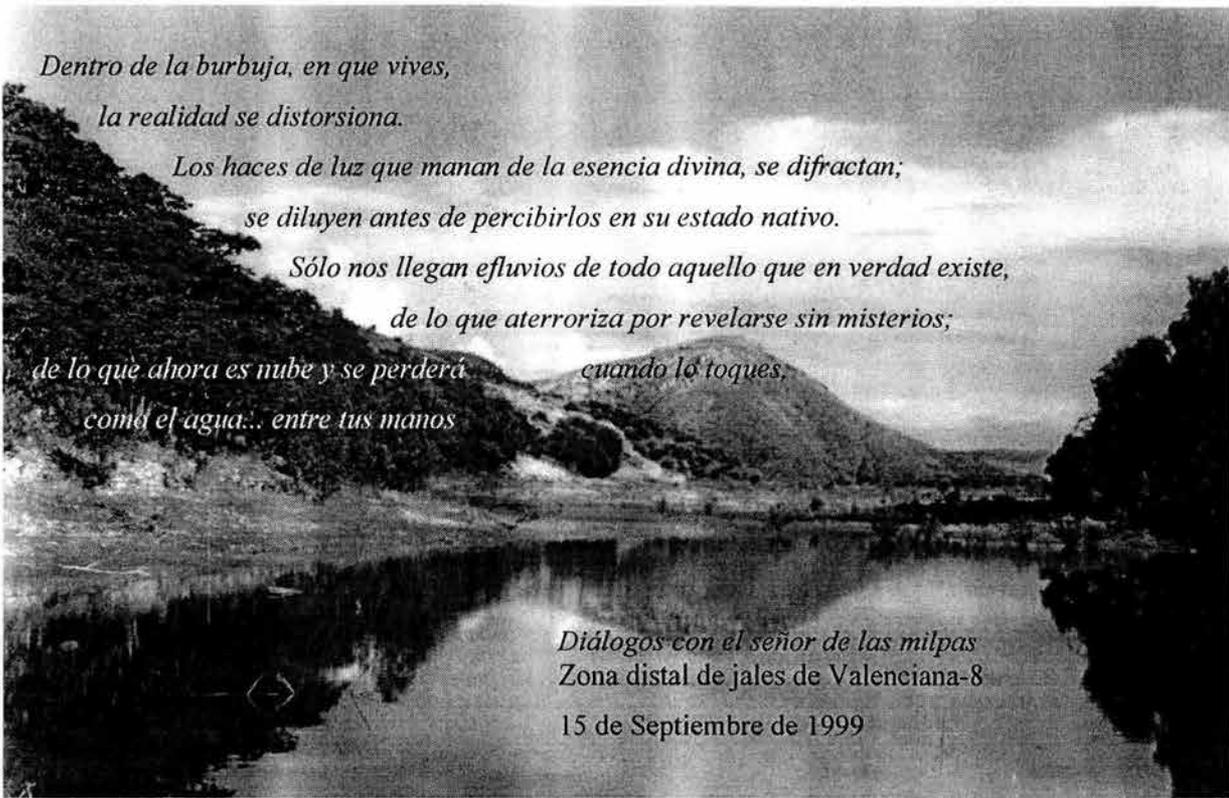
A los químicos Rufino Lozano y Patricia Girón del Instituto de Geología de la UNAM, por el apoyo en el desarrollo de una técnica para cuantificar especies de azufre y por los análisis de elementos mayores totales y As por FRX.

Al Ing. Alfredo Victoria de la Fac. de Ingeniería de la UNAM por el apoyo en la realización de las secciones pulidas y al Maestro Marco Rubio, por su desinteresada ayuda en las observaciones e interpretaciones mineralógicas.

Al Dr. Gustavo Tolson, director del Instituto de Geología de la UNAM por la amistad y todo el apoyo.

A todos los compañeros del Posgrado en Ciencias de la Tierra así como a todos mis amigos, por compartir el tiempo y el espacio y ayudarme a concluir este ciclo.

A toda mi familia, muy especialmente a mis padres José y Raquel porque sin todo su apoyo sencillamente nunca habría logrado terminar este trabajo.



*Dentro de la burbuja, en que vives,  
la realidad se distorsiona.*

*Los haces de luz que manan de la esencia divina, se difractan;  
se diluyen antes de percibirlos en su estado nativo.*

*Sólo nos llegan efluvios de todo aquello que en verdad existe,  
de lo que aterroriza por revelarse sin misterios;  
de lo que ahora es nube y se perderá cuando lo toques,  
como el agua... entre tus manos*

*Diálogos con el señor de las milpas  
Zona distal de jales de Valenciana-8*

*15 de Septiembre de 1999*

# Caracterización geoquímica de depósitos de jales del Distrito de Guanajuato

## INDICE

	Página
<b>Resumen</b>	1
<b>Abstract</b>	4

## CAPITULO 1

### 1.- Planteamiento del problema

1.1 Introducción	7
1.2 Objetivo general	10
1.3 Objetivos específicos	10
1.3 Hipótesis de trabajo	11
1.4 Estructura de la tesis	11
1.5 Referencias bibliográficas	14

## CAPITULO 2

### 2.- Marco geológico e historia de extracción del Distrito de Guanajuato, México. Posibles escenarios geoquímicos para los residuos mineros.

2.1 Resumen	16
2.2 Introducción	17
2.3 Características fisiográficas del Distrito de Guanajuato	20
2.4 Geología	20
2.5 Yacimientos minerales	24
2.5.1 Sistema de vetas La Luz	26
2.5.2 Sistema de vetas de La Sierra	27
3.5.3 Veta Madre	28
2.6 Historia de producción en el distrito de Guanajuato y problemática de la generación de residuos	28
2.7 Posibles escenarios geoquímicos para los jales	

2.7.1 Oxidación y erosión preminería	31
2.7.2 Estimación de las cantidades de materiales removidas y volúmenes de residuos	32
2.7.3 Procesos de beneficio y tipos de residuos	
3.7.3.1 Fundición	33
3.7.3.2 Amalgamación	35
3.7.3.3 Cianuración	36
3.7.3.4 Flotación <i>bulk</i>	36
2.8 Hipótesis sobre el potencial de generación de acidez en los jales	37
2.9 Conclusiones	41
2.10 Referencias bibliográficas	42

### CAPITULO 3

#### **3.- Procesos geoquímicos que ocurren en los depósitos de jales: planteamiento de escenarios teóricos para jales del Distrito de Guanajuato.**

3.1 Resumen	46
3.2 Introducción	47
3.3 Oxidación de sulfuros y su cinética	
3.3.1 Definición del potencial redox	49
3.3.2 Oxidación de sulfuros y generación de acidez	53
3.3.3 Procesos de sulfato-reducción	56
3.3.4 Procesos de neutralización de acidez	57
3.4 Métodos para estimar la capacidad de neutralización de acidez	60
3.5 Precipitación y adsorción como controles de la solubilidad	
2.5.1 Precipitación	63
2.5.2 Adsorción	63
3.6 Condiciones de los sitios que controlan los procesos geoquímicos	66
3.7 Delimitación de los casos geoquímicos teóricos en jales de Guanajuato utilizando el código PHREEQC2 <i>for Windows</i>	69
3.7.1 Oxidación secuencial por oxígeno disuelto	72

3.7.2 Oxidación total en condiciones atmosféricas, neutralización con calcita y precipitación de fases secundarias	73
3.7.3 Oxidación total en condiciones atmosféricas, neutralización con calcita y adsorción sin permitir la precipitación de fases secundarias	75
3.7.4 Oxidación total en condiciones atmosféricas, neutralización con calcita y adsorción en ferrihidrita permitiendo la precipitación de fases secundarias	76
3.7.5 Oxidación total en condiciones atmosféricas y reacción con metano para favorecer sulfato-reducción	79
3.8 Conclusiones	80
3.9 Referencias bibliográficas	81

## CAPITULO 4

### **4.- Cartografía de jales en el Distrito Minero de Guanajuato, México y evidencias de campo de los procesos geoquímicos.**

4.1 Resumen	85
4.2 Introducción	86
4.3 Métodos de gabinete, campo y de laboratorio	
4.3.1 Cartografía de los depósitos de residuos	88
4.3.2 Descripción de los perfiles representativos y muestreo	88
4.3.3 Métodos de laboratorio	89
4.4 Resultados	
4.4.1 Ubicación y características generales de los jales	91
4.4.2 Condiciones de los sitios y lectura de perfiles	91
4.4.2.1 Jales del mineral de La Luz (LL100)	91
4.4.2.2 Monte de San Nicolás (LS60)	96
4.4.2.3 Pozuelos (VM70)	96
4.4.2.4 Valenciana-8 (VM16)	97
4.4.2.5 El Cedro (VMS0)	98

4.4.3 Mineralogía por DRX	98
4.4.4 Análisis de cobre, plomo y zinc totales	99
4.5 Discusión	
4.5.1 Clasificación de los residuos	101
4.5.2 Condiciones de acidificación en los jales estudiados	103
4.5.3 Variación de las propiedades	104
4.5.4 Estimación del riesgo ambiental de los jales	105
4.6 Conclusiones	106
4.8 Referencias bibliográficas	107

## CAPITULO 5

### **5.- Caracterización química y mineralógica de jales del Distrito de Guanajuato: estimación de la capacidad de neutralización neta de acidez.**

5.1 Resumen	110
5.2 Introducción	111
5.3 Descripción de las muestras analizadas y metodología	
5.3.1 Colecta de muestras de jales	112
5.3.2 Métodos de laboratorio	
5.3.2.1 Humedad, densidades real y aparente	115
5.3.2.2 Mineralogía por Difracción de Rayos X	115
5.3.2.3 Métodos microscópicos	115
5.3.2.4 Elementos mayores totales por Fluorescencia de Rayos X	116
5.3.2.5 Materia orgánica	116
5.3.2.6 Carbonatos por disgregación con HCl al 10 %	116
5.3.2.7 Azufre como sulfatos y como sulfuros por FRX	116
5.3.2.8 Extractos acuosos 1:5 en agua deionizada	116
5.3.2.9 Capacidad de intercambio catiónico	117
5.3.2.10 Estimación de la capacidad de neutralización neta de acidez	117
5.4 Resultados y discusión	
5.4.1 Propiedades registradas en campo y físicas de las muestras	118
5.4.2 Características mineralógicas y químicas de las muestras analizadas	119

5.4.3 Observaciones en secciones pulidas	121
5.4.4 Diferencias entre sistemas de vetas	124
5.4.5 Diferencias entre jales de la Veta Madre	126
5.4.6 Estimación de la capacidad de neutralización neta de acidez (CNNA)	128
5.4.7 Modelo de evolución de las fases minerales	131
5.5 Conclusiones	138
5.6 Referencias bibliográficas	139

## CAPITULO 6

### **6.- Planteamiento de un modelo geoquímico de la movilización de elementos con potencial tóxico (EPT) en jales del Distrito Minero de Guanajuato.**

6.1 Resumen	141
6.2 Introducción	142
6.3 Descripción de las muestras estudiadas y metodología.	
6.3.1 Muestras de jales analizadas	144
6.3.2 Colecta de muestras de agua y de flóculos de óxidos de hierro	145
6.3.3 Elementos mayores totales en los flóculos y As por FRX	146
6.3.4 Metales totales (Cd, Cu, Mn, Ni, Pb y Zn)	147
6.3.5 Extracción secuencial	147
6.3.6 Procesamiento de datos	148
6.4 Resultados	
6.4.1 As, Cd, Cu, Ni, Pb y Zn totales	149
6.4.2 Extracción secuencial	
6.4.2.1 Arsénico en jales antiguos	154
6.4.2.2 Cobre en jales antiguos	156
6.4.2.3 Plomo en jales antiguos	157
6.4.2.4 Zinc en jales antiguos	158
6.4.2.5 Arsénico en jales de la Veta Madre	159
6.4.2.6 Cobre en jales de la Veta Madre	160
6.4.2.7 Plomo en jales de la Veta Madre	161
6.4.2.8 Zinc en jales de la Veta Madre	162

6.4.4 Análisis de muestras de agua	163
6.4.5 Flóculos de óxidos de hierro que migran en suspensión	167
6.5 Discusión: propuesta de modelo de movilización de EPT	
6.5.1 Evolución de las fases en que se encuentran los metales	
6.5.1.1 Evolución del arsénico	168
6.5.1.2 Evolución del cobre	171
6.5.1.3 Evolución del plomo	173
6.5.1.4 Evolución del zinc	174
6.6 Conclusiones	176
6.7 Referencias bibliográficas	178

## CAPITULO 7

### 7.- Conclusiones generales y perspectivas

7.1 Conclusiones generales	181
7.2 Perspectivas	184

<b>Anexo 1:</b> Datos de precipitación anual en la zona del Distrito de Guanajuato	186
<b>Anexo 2:</b> Datos de producción anual de plata en el Distrito de Guanajuato	187
<b>Anexo 3:</b> Ejemplo de un archivo de entrada de las simulaciones geoquímicas con el programa PHREEQC2 <i>for Windows</i>	188
<b>Anexo 4:</b> Descripción completa de las condiciones de sitio y lectura de perfiles	192
<b>Anexo 5:</b> Resultados del capítulo 5	203
<b>Anexo 6:</b> Resultados del capítulo 6	211

## INDICE DE CUADROS Y FIGURAS

	Página
Figura 1.1. Esquema de interacciones en la superficie de los jales	12
Figura 1.2. Estructura general de la tesis	12
Figura 2.1. Esquema de la explotación de los yacimientos epitermales y la generación de residuos en el Distrito de Guanajuato	18

Figura 2.2. Ubicación de la zona del Distrito Minero de Guanajuato e hidrología	21
Figura 2.3. Bosquejo geológico del Distrito Minero de Guanajuato	22
Cuadro 2.1. Compilación de los principales cuerpos mineralizados en Guanajuato	27
Figura 2.4. Producción de plata en el Distrito de Guanajuato. A) de 1550 a 1986 B) de 1900 a 1986	29
Cuadro 2.2 Características de los diferentes tipos de residuos según los procesos de beneficio utilizados en el Distrito de Guanajuato	34
Figura 2.5. Sección transversal de la zona central de la Veta Madre resaltando la distribución de calcita y pirita, exageración vertical 2X	39
Cuadro 2.3. Relación del tipo de alteración hidrotermal con características de las rocas	40
Cuadro 2.4. Cantidades de pirita y calcita según cada veta	41
Figura 3.1. Modelo de las interacciones entre las fases minerales en un depósito de jales	47
Figura 3.2. a) electrodo estándar de hidrógeno, b) celda electroquímica	50
Cuadro 3.1. Procesos de oxidación de la materia orgánica	52
Figura 3.3. Tasas de oxidación de la pirita	54
Figura 3.4. Diagrama de distribución de las especies de carbonato en función del pH	57
Cuadro 3.2. Tiempo de disolución de minerales a pH 5	59
Figura 3.5. Campos de estabilidad para fases de hierro	60
Cuadro 3.3. Grupos minerales con capacidad de neutralización de acidez y sus índices de reactividad a pH 5	62
Figura 3.6. a) Formación de complejos de esfera externa e interna (adsorción específica) y diferencia con la precipitación. b) Puntos de carga cero para algunos óxidos metálicos	64
Figura 3.7. Adsorción en hidróxido de hierro amorfo para aniones y cationes	65
Figura 3.8. Modelo conceptual de flujos de agua y oxígeno en jales y relación con los procesos geoquímicos	66
Figura 3.9. Contraste entre zonas arenosas y arcillosas en jales y perfiles representativos	68
Cuadro 3.4. Cantidades de minerales considerados para realizar las simulaciones	69
Figura 3.10. Tratamientos aplicados en las simulaciones	70
Cuadro 3.5. Reacciones utilizadas en las simulaciones	71
Figura 3.11. Oxidación secuencial teórica de la muestra por adición de	

oxígeno disuelto, mostrando la variación en el pH, metales y arsénico disueltos	72
Figura 3.12. Oxidación completa de la muestra por oxígeno en condiciones atmosféricas y variación del pH, del hierro y de EPT (As, Cu, Pb y Zn) que resultan al agregar calcita	73
Figura 3.13. Formación de fases secundarias al incrementar el pH agregando calcita a la disolución formada por la suspensión de sulfuros	74
Cuadro 3.6. Propiedades de la superficie de ferrihidrita	75
Figura 3.14. Variación de los porcentajes de elementos adsorbidos en ferrihidrita en función del pH	76
Figura 3.15. Variación de metales y As en solución al simular adsorción y precipitación competitiva	77
Figura 3.16. Variación de especies de cobre al agregar calcita y desarrollo simultáneo de reacciones de precipitación y adsorción	77
Figura 3.17. Variación de especies de plomo al agregar calcita y desarrollo simultáneo de reacciones de precipitación y adsorción	78
Figura 3.18. Variación de especies de zinc al agregar calcita y desarrollo simultáneo de reacciones de precipitación y adsorción	79
Figura 3.19. Reacción con metano y precipitación de sulfuros secundarios	79
Cuadro 4.1. Características generales de los jales para cada sitio estudiado	89
Figura 4.1. Ubicación de los depósitos de jales de cianuración y flotación en el Distrito Minero de Guanajuato	92
Cuadro 4.2. Cartografía de jales de cianuración y flotación del Distrito de Guanajuato	93
Cuadro 4.3. Propiedades de los horizontes analizados	95
Figura 4.2. Intensidad de señales de minerales con importancia geoquímica de ocho muestras de jales	99
Figura 4.3. Variación de cobre, plomo y zinc en los perfiles	100
Cuadro 4.4. Niveles de referencia para concentraciones de EPT en suelos y sedimentos según legislaciones de diferentes países	105
Cuadro 5.1 Diseño de muestreo para realizar la caracterización química y mineralógica de los jales	112
Figura 5.1. Jales de Pozuelos (VM70) y ubicación de los sitios de muestreo	113

Figura 5.2. Jales de Valenciana-7 (VM4) y Valenciana-8 (VM16) y ubicación de los sitios de muestreo	114
Figura 5.3. Correlación entre el sulfato cuantificado por FRX y el estimado en extractos acuosos	120
Figura 5.4. Muestra VM0-22, 50X	121
Figura 5.5. Muestra VM4P-35, 50 X	122
Figura 5.6. Muestra VM16D-33 50X	123
Figura 5.7. Muestra LS60-11, 50X	123
Figura 5.8. Muestra VM70P-18, 50X	124
Figura 5.9. Comparación entre contenidos totales de Al, Fe, Mn y Ca así como calcita y sulfatos entre los tres sistemas de vetas del Distrito de Guanajuato	126
Figura 5.10. Comparación entre contenidos totales de Si, Al, Ti, Mn y Fe además de calcita, sulfuros y sulfatos entre los jales procedentes de la Veta Madre	127
Figura 5.11. Variaciones en la CNNA, A) entre sistemas de vetas, B) entre jales de la Veta Madre	129
Figura 5.12. Modelo conceptual de los flujos que ocurren en los jales	132
Cuadro 5.2 Indices de saturación de minerales que controlan solubilidad de Fe, Ca y Mn	133
Cuadro 5.3. Compilación de valores promedios de datos con relevancia en la generación de acidez	134
Figura 5.13. Evolución de pirita y yeso procedentes de jales de cianuración y de zonas proximales de los jales de flotación	135
Figura 5.14. Modelo conceptual de la evolución de pirita, calcita, yeso y ferrihidrita para los jales del Distrito de Guanajuato	137
Cuadro 6.1 Muestras a las que se aplicó la extracción secuencial	144
Figura 6.1. Esquema para ilustrar los sitios de colecta de las muestras de agua	145
Cuadro 6.2. Esquema de extracción secuencial propuesto para conocer los mecanismos de movilidad de los metales pesados	148
Figura 6.2. Comparación de las concentraciones totales de As, Cu, Pb y Zn y su variación para los tres sistemas de vetas del Distrito de Guanajuato	151
Figura 6.3. Comparación de las concentraciones totales de As, Cu, Pb y Zn y su variación para los depósitos de jales procedentes de la Veta Madre	153

Figura 6.4. Variación de As en las diferentes fracciones según la vetas de origen	155
Figura 6.5. Variación de Cu en las diferentes fracciones según la veta de origen	156
Figura 6.6. Variación de Pb en las diferentes fracciones según la veta de origen	157
Figura 6.7. Variación de Zn en las diferentes fracciones según la veta de origen	158
Figura 6.8. Variación de As en las diferentes fracciones de los jales de la Veta Madre	159
Figura 6.9. Variación de Cu en las diferentes fracciones en los jales de la Veta Madre	161
Figura 6.10. Variación de Pb en las diferentes fracciones de jales de la Veta Madre	162
Figura 6.11. Variación de Zn en las diferentes fracciones de jales de la Veta Madre	163
Figura 6.12. Diagrama de estabilidad de fases de hierro y lecturas de pH y potencial redox de las muestras de agua	164
Figura 6.13. Diagrama de Piper para mostrar las familias de aguas	165
Cuadro 6.3. Indices de saturación de fases secundarias que pueden precipitar desde las muestras de agua	166
Cuadro 6.4. Análisis de muestras de óxidos de hierro que migran en suspensión	167
Figura 6.14. Variación de contenidos de elementos en los flóculos que migran en suspensión en las aguas que se infiltran en los jales de Valenciana	167
Figura 6.15. Evolución de los porcentajes de las especies de As	169
Figura 6.16. Evolución de los porcentajes de las especies de Cu	172
Figura 6.17. Evolución de los porcentajes de las especies de Pb	173
Figura 6.18. Evolución de los porcentajes de las especies de Zn	175
Anexo 1. Datos de lluvias de 1900 a 1999	186
Producción de plata en el Distrito de 1550 a 1986	187
Figura A4-1. Mapa de jales del mineral de La Luz	193
Figura A4-2. Mapa de los jales del Monte de San Nicolás	195
Figura A3-5. Mapa de los jales de Pozuelos (VM75)	197
Figura A3-6. Mapa de los jales de Valenciana-8 (VM16)	200
Cuadro A5-1. Propiedades registradas en campo de las muestras estudiadas	203
Cuadro A5-2. Análisis físicos y mineralogía	204
Cuadro A5-3. Elementos mayores totales (% de óxidos)	205
Cuadro A5-4. datos de extractos acuosos 1:5	207
Cuadro A5-5. Promedio de duplicados de capacidad de intercambio catiónico	209

Cuadro A5-6. Estimación de la capacidad de neutralización neta de acidez	210
Cuadro A6-1. Promedio de duplicados de metales totales y arsénico	211
Cuadro A6-2. Concentraciones de As en las diferentes fracciones	212
Cuadro A6-3. Concentraciones de Cu en las diferentes fracciones	214
Cuadro A6-4. Concentraciones de Pb en las diferentes fracciones	216
Cuadro A6-5. Concentraciones de Zn en las diferentes fracciones	218
Cuadro A6-6. Resultados de análisis de muestras de agua	220

## RESUMEN

En este trabajo se realizó una caracterización geoquímica de los depósitos de jales provenientes de los procesos de cianuración y flotación en el Distrito minero de Guanajuato. El objetivo general fue analizar los riesgos por acidificación y liberación de elementos con potencial tóxico ó EPT (As, Cu, Pb y Zn), y plantear un modelo conceptual para describir la evolución natural de los procesos geoquímicos en el primer metro de profundidad de los jales.

El Distrito minero de Guanajuato es de origen epitermal, presenta tres sistemas de vetas (La Luz, La Sierra y Veta Madre), la geología de los yacimientos es muy heterogénea. Ha sido explotado ininterrumpidamente desde 1550 y presenta una problemática muy compleja respecto a los residuos mineros. En este Distrito pueden encontrarse jales con diferentes tiempos de exposición a la atmósfera, que representan sistemas naturales en diferentes estados de evolución en la mineralogía. Esta situación permite utilizar una cronosecuencia de jales como una aproximación para conocer la evolución natural de los procesos geoquímicos.

En el capítulo 2 se expone el marco geológico y se describe la historia de extracción en el Distrito para plantear hipótesis tanto de las cantidades de jales que pueden existir como de los porcentajes de calcita y pirita que hay en los residuos en función de su origen. Por las toneladas de oro producidas (200 t) y la ley promedio ( $2 \text{ g t}^{-1}$ ), habría 95 millones de toneladas de jales.

En Guanajuato se han aplicado cuatro métodos de beneficio, cada uno ha generado residuos con propiedades específicas. De 1556 hasta 1905 se utilizó la amalgamación con mercurio, los residuos se vaciaron directamente al cauce del río ocasionando su azolve y numerosas inundaciones catastróficas; la presencia de mercurio en estos jales los hace potencialmente tóxicos. Estos residuos no se analizaron debido a que se encuentran muy retrabajados como sedimentos en el río.

En el capítulo 3 se plantean los escenarios geoquímicos teóricos de los jales del Distrito minero de Guanajuato utilizando el código PHREEQC2 *for Windows*. Se simuló la oxidación de una muestra con altos contenidos de sulfuros metálicos, variando las concentraciones de oxígeno disuelto hasta lograr la disolución total. Después de oxidar completamente la muestra, se agregó calcita secuencialmente para conocer su efecto en el control de la solubilidad de cada EPT. El arsénico estaría controlado por adsorción en ferrihidrita, el cobre por adsorción y precipitación. El plomo precipitaría como anglesita a pH ácido y como hidróxido a pH alcalino; el zinc precipitaría como hidróxido y en menor medida sería controlado por adsorción.

En el capítulo 4 se presenta una cartografía de los jales de cianuración y flotación *bulk* que se encuentran dispersos en el territorio del Distrito. Se ubicaron 24 depósitos de jales, 11 de

cianuración y 13 de flotación, que representan 39.5 millones de toneladas y ocupan un área de 82 has. Todos los jales tienen una gran variabilidad espacial en superficie, producida tanto por el mecanismo de construcción como por la erosión. Los jales de cianuración presentan erosión hídrica intensa debido a que no tienen obras de desviación del drenaje natural. Los jales de flotación presentan dos zonas con propiedades contrastantes: una proximal a la cortina del depósito, con texturas gruesas, bien aireada y con baja capacidad de retención de humedad y otra, distal a la cortina, con texturas arcillosas, baja capacidad de aireación y que retiene humedad. La última se inunda estacionalmente y se desarrollan procesos de disolución reductiva de los óxidos de hierro además de sulfato-reducción.

Se describieron perfiles representativos en cinco depósitos de jales, a su vez representativos de los tres sistemas de vetas. Se colectaron 18 muestras en los horizontes de los perfiles para realizar análisis preliminares que permitieran conocer la influencia del origen geológico en las concentraciones totales de metales (Cu, Pb y Zn).

De las observaciones en campo y los análisis preliminares, se adaptó una estrategia de muestreo para estudiar una cronosecuencia de jales y conocer la evolución natural de los procesos geoquímicos. Esta estrategia consideró a siete sitios representativos de los tres sistemas de vetas, con diferente tiempo de exposición a la atmósfera y que después de construirse no recibieron posteriores depósitos ó fueron regados. Se colectaron 45 muestras compuestas en la superficie de 6 depósitos de jales abandonados además de los lodos que son vertidos a un depósito reciente. Durante la colecta se consideraron tanto a la zona proximal como distal de cuatro jales de flotación *bulk* procedentes de la Veta Madre.

En el capítulo 5 se analizaron las 45 muestras, se desarrolló un método para evaluar la capacidad de neutralización neta de acidez (CNNA) basado en la cuantificación de los moles de calcita y pirita y se realizaron observaciones en secciones pulidas para conocer las relaciones entre los granos de sulfuros con productos secundarios y minerales primarios con baja tasa de intemperismo. Se observó que globalmente los jales no tienen capacidad de liberar acidez, sin embargo la variabilidad espacial es muy alta y se encontraron dos muestras en jales procedentes de la Veta Madre con mayores cantidades de pirita respecto a calcita, se apreció que en las zonas bien aireadas y húmedas dentro de los jales puede generarse acidez. Las observaciones mineralógicas muestran que al oxidarse los granos de pirita se recubren con costras de yeso y oxi-hidróxidos de hierro que los estabilizan a posterior oxidación.

En el capítulo 6 se plantea un modelo de la movilización de los EPT en los jales. Se cuantificaron las concentraciones totales de As, Cu, Pb y Zn en las 45 muestras y se aplicó un protocolo de extracción secuencial de cinco pasos dirigido a fases con reactividad específica a 30

de las 45 muestras. También se analizaron 20 muestras de agua que fueron colectadas de escurrimientos naturales, de los estancamientos en las zonas distales de los jales así como de aguas que se infiltraron en la estructura de los jales.

Los contenidos promedio de cada EPT son menores a  $600 \text{ mg kg}^{-1}$  y resultan bajos comparados con otros Distritos mineros, sin embargo son de medios a altos según las Normas Internacionales para suelos y sedimentos. Las zonas distales tienen concentraciones de EPT superiores al doble respecto a las proximales, cuyo componente mayoritario es el cuarzo.

Las tendencias en el tiempo de las concentraciones en las diferentes fases a que se encuentran enlazadas los EPT muestran que en los sitios recientes los porcentajes asociados a sulfuros son mayores que en los sitios con más años de exposición. También se observa que las concentraciones de EPT adsorbidas en los óxidos de hierro incrementan en muestras con mayor tiempo. Los sulfuros liberan a los metales hasta que lo permiten las asociaciones minerales y los EPT precipitan como carbonatos ó son adsorbidos por los oxi-hidróxidos, incrementando con el tiempo.

Las aguas que drenan de los jales están saturadas de yeso, con pH neutro a alcalino y llevan en suspensión flóculos de oxi-hidróxidos e hidroxí-sulfatos de hierro, que tienen altas concentraciones de As ( $527 \text{ mg kg}^{-1}$ , casi 10 veces las que se encuentran en los jales, que tienen  $55 \text{ mg kg}^{-1}$ ). Estas partículas pueden ocasionar efectos adversos al ambiente si llegan a un ambiente reductor ya que se liberaría el As al disolverse los oxi-hidróxidos.

El principal problema de los jales del Distrito de Guanajuato es que, aún con bajos niveles de As (menos de  $100 \text{ mg kg}^{-1}$ ) puede liberarse a las aguas de escurrimiento, asociado principalmente a fases de oxi-hidróxidos que migran en suspensión; este aporte de As se intensifica en los jales de cianuración, que se erosionan fácilmente. La problemática puede controlarse si se estabilizan físicamente los jales de cianuración y se adaptan obras de desviación del drenaje para evitar que sigan erosionándose; por otra parte deberían de filtrarse los flóculos en suspensión que migran en con las aguas que drenan desde los jales de flotación.

## ABSTRACT

This work includes a geochemical characterization of tailings produced by cyanidation and bulk flotation in the Guanajuato mining district. The main aim was to analyze the risks related with acidification and metal release processes, especially when the metals have a toxic potential (TPE), for instance As, Cu, Pb and Zn. Also, an important objective was to elaborate a conceptual model that can describe the natural evolution of the chemical processes in the upper part (1 m) of the tailings.

The ore deposits that have been exploited in the Guanajuato mining district are mainly epithermal. There are three vein systems (La Luz, La Sierra and Veta Madre) with distinct geological settings. The ore deposits have been exploited continuously since 1550, and this fact has generated a complex environmental problem for handling the mining tailings. Within the district there are tailings that present different exposition times, which represent a natural evolution in mineralogy and geochemistry that is different in each site. These differences allow the use of a “chrono-sequence” as a tool to identify the natural evolution of geochemical processes.

Chapter 2 includes the geological setting and the extraction history in the District. These data are used to propose a hypothesis about the tailings volume and the amount of calcite and pyrite according to its origin. Assuming that the volume of gold produced (200 t) and mean grade ( $2 \text{ g t}^{-1}$ ), the tailings would be 95 million tons.

There have been four extraction methods in Guanajuato, each one of them has produced waste with distinct properties. From 1556 to 1905, the method most widely used was Hg-amalgamation, all residues were tossed to the river. This procedure caused the infilling of the rivers and frequent catastrophic floods. Furthermore, the high mercury content of these tailings makes them a potential hazard. The waste was not analyzed because they have been intensely reworked as fluvial sediments.

Chapter 3 presents the theoretical geochemical scenario in the Guanajuato district tailings, by using the software PHREEQC2 for Windows. The oxidation of a sample with high contents of metallic sulfides was modeled; the oxygen concentration was changed until the total dissolution was attained. After the sample was completely dissolved, calcite was added sequentially to find out its effect in controlling the solubility of each PTE. Arsenic was controlled by ferrihydrite adsorption, copper by adsorption and precipitation. Lead would precipitate as anglesite under acid pH and as a hydroxide in alkaline pH. Zinc precipitates as hydroxide and a lesser amount would be controlled by adsorption.

Chapter 4 presents cartography of cyanidation and bulk flotation tailings, which are dispersed within the Guanajuato district. There were 24 tailings mapped: 11 by cyanidation and 13 by flotation. All these tailings represent 39.5 million tons of waste and occupy an area of 82 has. All the tailings present large variations in their surface, due to the construction procedure as well as to erosion. The cyanidation tailings present hydro-erosion, due to the lack of natural drainage deviation. The flotation tailings show two zones with distinct properties: one area near the deposit dam that has rough textures, well aerated and with low humidity retention capacity; the other area on the far side to the dam has clayey texture, low aeration capacity and retains humidity. This area becomes flooded seasonally and develops reductive dissolution processes on the iron oxides in addition to sulfate reduction.

Representative profiles were constructed for five different tailings, which correspond to three vein systems. Additionally, 18 samples from the profiles strata were collected in order to perform preliminary analyses to identify the effect of the geologic characterization of the total metal concentrations (Cu, Pb y Zn).

On the basis of field observations and preliminary analyses, a sampling strategy was adapted to study the tailings “chrono-sequence” and to define the natural evolution of the geochemical processes. This strategy included seven sites that characterize the three vein systems in the district. The tailings have different exposition times, and after being constructed no more waste was thrown in them and there was no irrigation. 45 samples were collected from the surface of 6 abandoned tailings, and also from recent mud in a developing tailings deposit. The sample collection included proximal and distal zones of flotation tailings from the Veta Madre.

Chapter 5 includes the analyses of 45 samples. A new method was developed to evaluate the Neutralization Capacity that was based on the quantification of calcite and pyrite mole contents. Polished sections were observed to find out the textural relations among pyrite grains and secondary minerals. It was possible to deduce that the Guanajuato tailings do not have the capacity of releasing acidity; however, the spatial variations are large. Two samples from Veta Madre tailings presented larger amounts of pyrite with respect to calcite. Mineralogical observations show that after oxidation, the pyrite grains are covered with gypsum and iron oxides crusts that stabilized the oxidation process.

In chapter 6, a model of the PTE mobilization in the tailings is proposed. The total concentrations of As, Cu, Pb and Zn were determined in the 45 samples, and a sequential extraction method with 5 steps was applied. This method focused on phases with specific reactivity on 30 from the 45 samples. Water samples (20) were also analyzed. These water

samples were collected from natural springs and also from ponds in the distal sections of the tailings, as well as infiltration water.

The average contents of each PTE are less than  $600 \text{ mg kg}^{-1}$  and very low compared with other mining districts. However, they are in the range from medium to high according with the International Regulation for soils and sediments. The distal zones have PTE concentration twice as large as the proximal zones, whose main component is quartz.

The trend with time of the concentrations of the different phases related with the PTE show that in the recent sites the sulfide percentage is larger than in the older sites. Additionally, the PTE concentrations adsorbed in the iron oxides increase in older samples and are the main species. Sulfides release metals as much as allowed by the mineral textures and the PTE precipitate as carbonate or are adsorbed by the oxi-hydroxides, increasingly with time.

The waters that drain the tailings are saturated with gypsum, have a neutral to alkaline pH, and have iron oxi-hydroxides in suspension. The oxi-hydroxides have high As concentration ( $527 \text{ mg kg}^{-1}$ , almost 10 times higher than the tailings). These particles can cause adverse effects to the environment if they reach a reducing medium because As may be released as the oxi-hydroxides are dissolved.

The main problem with the Guanajuato district tailings is that, even with low As concentration (less than  $100 \text{ mg kg}^{-1}$ ), it can be released in infiltration waters, associated mainly with oxi-hydroxides phases that travel in suspension. The amount of As is higher in cyanidation tailings that are easily eroded. The problem may be controlled if the tailings are physically stabilized and drainage deviation facilities are built to stop erosion. On the other hand, the oxi-hydroxide particles from the flotation tailings can migrate.

## **CAPITULO 1**

### **1.- Planteamiento del proyecto**

#### **1.1 Introduccion**

Las actividades mineras remueven grandes volúmenes de rocas debido a que las concentraciones de elementos de importancia económica en los yacimientos son menores al 30 %, (Helgen y Moore, 1996). No sólo se mueven las rocas mineralizadas, sino también las que encajonan al yacimiento así como las del descapote y la perforación de túneles y tiros para llegar al cuerpo de interés económico. Los porcentajes de residuos que resultan del material procesado, así como su potencial toxicidad, dependen de las concentraciones del mineral económico, de las condiciones geológicas de los yacimientos y del sistema de beneficio empleado.

Los residuos son destinados a rellenar los túneles en las minas ó depositados en estructuras conocidas como presas de jales. La disposición final de los residuos ocasiona muchos problemas ambientales, entre los que se encuentran:

1) Las áreas de depósito de los residuos son afectadas directamente ya que el suelo y la vegetación son cubiertos. Se genera una geoforma ajena al paisaje original, la cual induce un cambio en el equilibrio natural de los procesos que ocurren en la superficie tales como: erosión y deposición de arrastres, flujos de agua y el desarrollo del suelo y la vegetación (Moore y Luoma, 1990; Salomons, 1995).

2) Después de ser construidos, los depósitos no tienen cobertura vegetal y los granos no quedan consolidados, por lo que son estructuras susceptibles a la erosión hídrica y eólica. Al ser erosionados los materiales pueden azolvar los cuerpos de agua y contaminarlos en caso de que sus minerales contengan concentraciones elevadas de metales pesados.

3) En los procesos de beneficio se utilizan (o se utilizaron en el pasado) sustancias con potencial tóxico tales como mercurio, sulfato de cobre y ácido sulfúrico para el método de amalgamación (Fernández, 1879) y cianuros de sodio y potasio para la cianuración. La flotación utiliza xantatos (ditiocarbonatos de sodio y potasio, reactivos difíciles de biodegradar) y espumantes para romper la tensión superficial de las partículas de sulfuros y favorecer la formación de burbujas.

4) Al exponer a los minerales provenientes de yacimientos subterráneos, formados en

condiciones reductoras e incrementar sus áreas superficiales activas por medio de la molienda, se favorecen los procesos de intemperismo. Los sulfuros metálicos se oxidan, generando acidez y liberando a los metales pesados a los medios acuosos (Moore y Luoma, 1990; Dudka y Adriano, 1997; Gray, 1997; Larocque y Rasmussen, 1998) y a nivel local puede degradarse la calidad del agua y del suelo.

El Distrito minero de Guanajuato es uno de los más conocidos y complejos que existen en el Mundo y se han documentado las inundaciones que causaba el azolvamiento del cauce, a su vez ocasionado por el vertido de los residuos de la extracción desde las haciendas de beneficio. Sin embargo existen pocos trabajos que traten sobre los impactos al ambiente de las actividades mineras desarrolladas en el Distrito (Carrillo *et al.*, 2003; Mendoza-Amézquita *et al.*, 2003; Ramos-Arroyo *et al.*, 1997). Un aspecto que también se ha estudiado es conocer el potencial económico de los minerales no metálicos que contienen los jales (Ramos, 1991).

Se han hecho algunos estudios ambientales regionales en los afluentes del río Lerma que reflejan el aporte de metales del río Guanajuato, donde se ubica el Distrito minero de Guanajuato. Rydway *et al.*, (1995), analizando muestras de sedimentos sobre bancos de inundación, observaron que en el río Guanajuato y El Cubo los niveles de metales pesados (Cu, Pb Zn), además de arsénico, son de 5 a 10 veces mayores que en sedimentos del río Laja; donde las actividades mineras son mínimas en comparación con las otras dos subcuencas. Ramos *et al.*, (1994), estudiando sedimentos de los afluentes del río Lerma con el fin de comparar los niveles de metales pesados, reportan para el río Guanajuato un enriquecimiento respecto a los niveles medios de la corteza en las concentraciones de plata, de 65 veces y para cobre de 139 veces. Estos datos sugieren que existe una movilización de fases con altos contenidos de metales desde la zona del Distrito. Posiblemente estos contenidos altos tengan relación con la erosión de los depósitos de jales ó de los arrastres del vertido de residuos de la amalgamación de las antiguas haciendas de beneficio.

La problemática de los residuos de la extracción minera en un distrito histórico como Guanajuato es muy compleja, por la naturaleza de los yacimientos y los diferentes métodos de beneficio empleados. Las propiedades de los residuos se han ido modificando a lo largo del tiempo, ya sea porque nuevamente fueron procesados (como el caso del retrabajado por cianuración de 1905 a 1930 de sedimentos de jales de amalgamación) o por las reacciones que ocurren en los jales con el agua y el oxígeno atmosféricos.

El manejo de los residuos mineros utiliza aproximaciones para predecir los riesgos de

contaminación y la evolución del comportamiento de los minerales. Las aproximaciones se basan en el planteamiento de modelos geoquímicos, que pueden ser teóricos, conceptuales ó numéricos, estos últimos son alimentados con constantes específicas para un sitio.

Un modelo geoquímico describe el funcionamiento de un sistema natural y es una representación de los procesos que ocurren entre sus diferentes fases componentes (McKinney y Schoch, 1998). Los datos de entrada al sistema se enlazan a una serie de respuestas de salida por medio de los procesos físicos y químicos. Los procesos se identifican utilizando balances de masa para los componentes en las fases acuosa y sólida (Hauhs, 1990). A través del uso de modelos geoquímicos es posible conocer:

- La totalidad de los contenidos de elementos con potencial tóxico (EPT) que podrían liberarse en solución desde los residuos, en diferentes escalas de tiempo (Bozkurt *et al.*, 2000).
- Las tasas de liberación de EPT en solución según las condiciones ambientales en un sitio determinado y las prácticas de manejo de los residuos (Wunderly *et al.*, 1996).
- Las distribuciones mineralógicas que tendrían los EPT en condiciones de equilibrio y considerando constantes cinéticas, el tiempo para que se alcance esta condición de equilibrio (Alpers y Nordstrom, 1999; Bozkurt *et al.*, 2000).

Un modelo geoquímico numérico sólo es válido para predecir el comportamiento de sitios con condiciones similares en la geología y clima y cuando los residuos tienen una composición mineralógica similar. La construcción de un modelo numérico parte de uno teórico, que se sustenta en bases de datos termodinámicas y ayuda a conocer los casos extremos que pueden existir en la naturaleza. Generalmente utilizan aproximaciones de equilibrio en sistemas abiertos en estado estacionario (Fürrer *et al.*, 1989).

El paso intermedio entre un modelo teórico y uno numérico es un modelo conceptual. Para desarrollar un modelo conceptual es necesario conocer las propiedades de los depósitos, tanto físicas (estructura y dimensiones, textura, áreas superficiales, porosidad, balances hídricos) como químicas (mineralogía, composición elemental, especies en que se encuentran los EPT, características de las fases acuosas) y definir como es su variación espacial (Neal *et al.*, 1992).

Para lograr el planteamiento de un modelo geoquímico numérico es necesario estudiar las reacciones que controlan la movilidad de los metales en experimentos de laboratorio y observar la influencia de las condiciones físicas y químicas, las cuales pueden mantenerse fijas. Con ésto es posible proponer una estructura para el modelo considerando las constantes cinéticas de las

reacciones más importantes (Strömberg y Banwart, 1994). Las tasas en los procesos que se observan en el laboratorio pueden ser hasta 4 órdenes de magnitud mayores que las que ocurren bajo condiciones en campo, por lo que no es válido realizar un escalamiento directo desde datos registrados en laboratorio (Malmström *et al.*, 2000).

Debido a la complejidad de realizar los cálculos de las ecuaciones de los procesos geoquímicos para un sistema multicomponente y multifásico como los jales, se han desarrollado códigos de computadora para agilizarlos. Los códigos resuelven una serie de ecuaciones que representan los cambios en las concentraciones de los componentes disueltos cuando las fases minerales se disuelven, precipitan o mezclan. Un modelo numérico requiere de una calibración para conocer los rangos de aplicabilidad y los porcentajes de error asociados en los cálculos (McKinney y Schoch, 1998). Sullivan (1997) propone que la única forma para definir los límites de aplicabilidad de un modelo es realizando tratamientos en el sitio de interés, manipulando las condiciones y comparando los valores de las propiedades registradas con las que predice el modelo.

En este trabajo se plantea un modelo geoquímico conceptual sobre la capacidad de neutralización neta de acidez (CNNA) y el potencial de liberación de EPT (As, Cu, Pb y Zn) de los jales del Distrito de Guanajuato. Se estudiaron únicamente depósitos de jales que después de ser construidos y abandonados han evolucionado naturalmente. Sólo se analizó el primer metro de profundidad, considerando que en la superficie de los jales pueden presentarse condiciones contrastantes en la retención de humedad y la aireación, que controlan la oxidación de los sulfuros y los procesos de reducción. Se espera que el modelo ayude a predecir la liberación de metales desde los depósitos de jales en este Distrito.

## **1.2 Objetivo general**

Proponer un modelo conceptual que describa los procesos geoquímicos que ocurren en el primer metro de profundidad de los jales del Distrito minero de Guanajuato y definir las condiciones de generación de acidez y liberación de EPT (As, Cu, Pb y Zn).

## **1.3 Objetivos específicos**

1. Definir el marco geológico y describir la historia de extracción del Distrito de Guanajuato para plantear hipótesis respecto a los escenarios que pueden existir en los jales.
2. Definir los casos teóricos extremos de la capacidad de generación de acidez y liberación de

- EPT en los jales de Guanajuato utilizando el programa PHREEQC2 *for Windows*.
3. Ubicar, describir y cuantificar a los depósitos de jales que existen en el Distrito de Guanajuato y plantear una estrategia de muestreo considerando los sitios representativos del origen geológico, la variación espacial en la superficie y la edad de abandono.
  4. Realizar una caracterización a 45 muestras de jales que permita estimar la CNNA.
  5. Plantear un modelo de la evolución de las fases minerales que contienen a los EPT (As, Cu, Pb y Zn) a través del estudio de una cronosecuencia de jales basado en un protocolo de extracciones secuenciales y el análisis de muestras de aguas que drenan desde los jales.

### **1.3 Hipótesis de trabajo**

Las condiciones geológicas de los yacimientos controlan las concentraciones de calcita, pirita y EPT que existen en los depósitos de jales.

La variación espacial en las condiciones de aireación y humedad dentro de los sitios (relacionadas con el tamaño de partícula) controlan la intensidad de los procesos geoquímicos.

Los minerales depositados originalmente reaccionan con el tiempo y es posible evaluar la evolución de los procesos geoquímicos a través del uso de una cronosecuencia.

### **1.4 Estructura de la tesis**

En la figura 1.1 se resume la problemática que desea estudiarse. En la superficie de los jales pueden encontrarse condiciones extremas de oxidación, tanto oxidantes en zonas con textura gruesa, (los jales de cianuración y las zonas proximales de los jales de flotación) como reductoras en zonas con textura fina (zonas distales de los jales de flotación). Los niveles de agua y oxígeno presentes en el espacio poroso de los jales son los reactivos limitantes para que se desarrollen las reacciones de oxidación de los sulfuros pirita ( $\text{FeS}_2$ ), calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ), arsenopirita ( $\text{FeAsS}$ ), galena ( $\text{PbS}$ ) y esfalerita ( $\text{ZnS}$ ). La calcita ( $\text{CaCO}_3$ ) presente es muy importante para neutralizar la acidez generada por la oxidación y también ayuda a controlar la solubilidad de los EPT .

Para conocer los productos de las reacciones de oxidación de sulfuros y neutralización por calcita, así como los factores que controlan su intensidad en los jales del Distrito de Guanajuato, se plantea el desarrollo de 6 capítulos (figura 1.2).

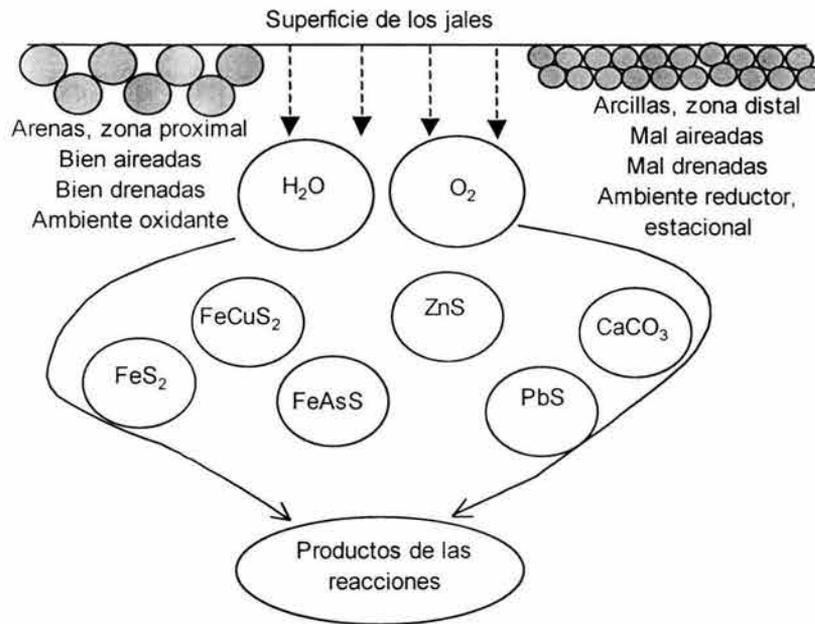


Figura 1.1. Esquema de las interacciones entre las fases minerales, el agua y el oxígeno en la superficie de los jales.

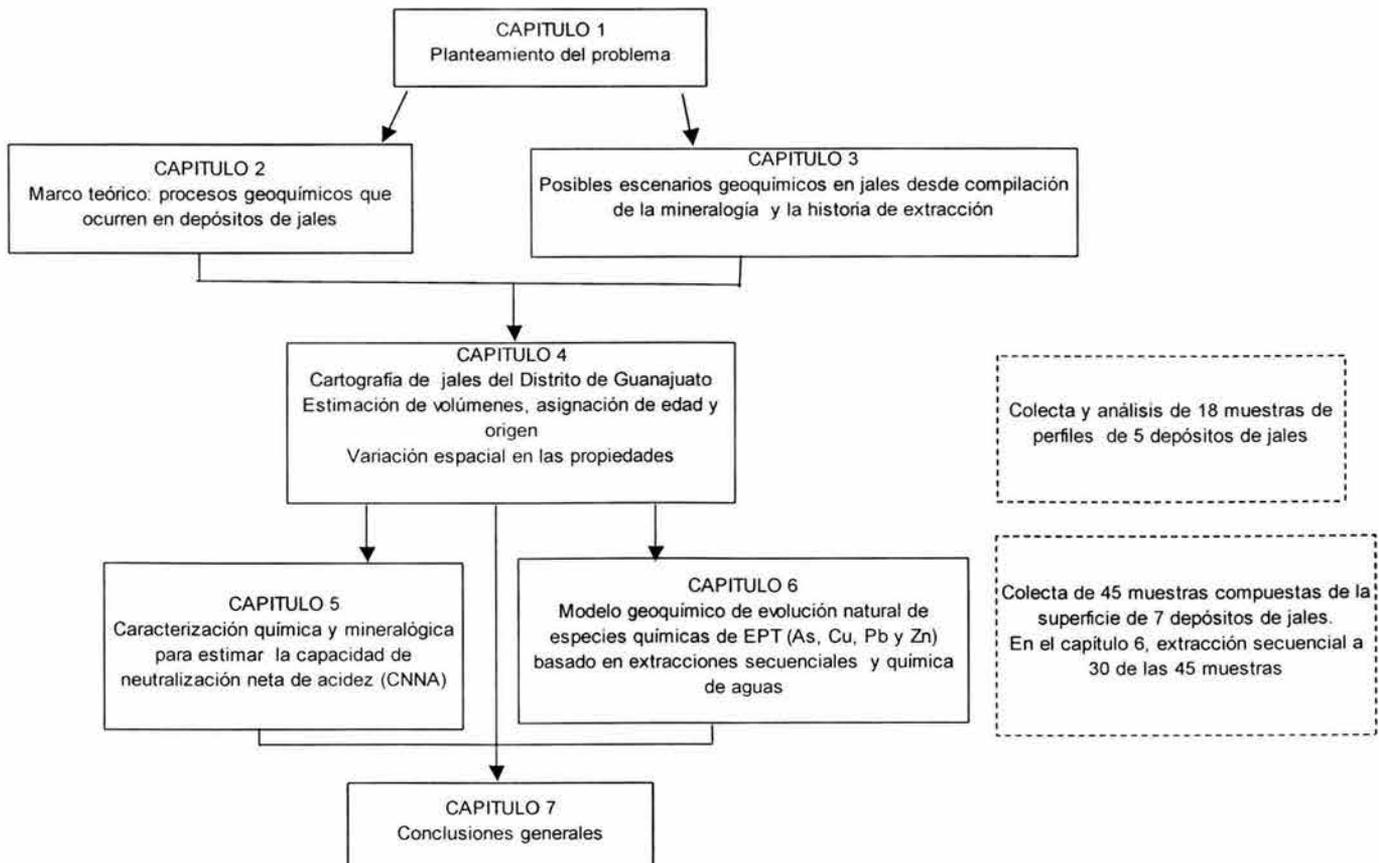


Figura 1.2 Estructura general de la tesis

En el primero se hace un planteamiento de la problemática. En el segundo se describe el marco geológico y la historia de extracción en el Distrito de Guanajuato. Con esta información se plantean hipótesis sobre las concentraciones de pirita y calcita que podría haber en los jales en función de su origen geológico.

En el capítulo 3 se tratan los conceptos básicos de la geoquímica de residuos de minas y se plantean los casos teóricos extremos de la capacidad de la CNNA y el potencial de liberación de EPT para jales del Distrito de Guanajuato. Para lo anterior se utilizó el programa PHREEQC2 *for Windows* (Parkhurst *et al.*, 1999) usando los datos de una muestra de mina con altas concentraciones de metales. Se simuló la oxidación por oxígeno disuelto, la neutralización variando las concentraciones de calcita y se comparan los procesos que controlan las concentraciones de EPT en disolución: precipitación y adsorción.

El capítulo 4 es un informe de una cartografía de los jales de Guanajuato. No se conocía cuántos jales hay, por lo que fue necesario partir desde la ubicación de los residuos: estimar áreas y volúmenes, definir las minas de procedencia y su geología, describir su estructura y afectación por erosión e investigar la edad de abandono, el tratamiento de extracción a que fueron sometidos y el método de construcción. Se colectaron y analizaron por Cu, Pb y Zn totales 18 muestras de perfiles de 5 depósitos de jales. De las observaciones en la superficie de los jales y los análisis realizados se adaptó una estrategia de muestreo en los sitios que han tenido una evolución natural, es decir, los jales que después de construirse no recibieron posteriores depósitos, fueron regados o recibieron otro tipo de residuos sólidos y/o líquidos.

Esta estrategia de muestreo consideró a 7 sitios con diferente tiempo de estar expuestos a la atmósfera. Se colectaron 45 muestras en 6 depósitos de jales y de lodos de un depósito reciente, los sitios son representativos de los tres sistemas de vetas (La Luz, Veta Madre y La Sierra) y de las zonas proximal y distal en cuatro jales procedentes de la Veta Madre.

En el capítulo 5 se realizó una caracterización química y mineralógica de las 45 muestras. Se cuantificaron los elementos mayores totales por FRX (Si, Al, Mn, Ti, Fe, Ca, Mg, Na, K y P) y se determinó su mineralogía por DRX. Se estimó la calcita cuantificando Ca en solución después de una disgregación con HCl y se cuantificó la pirita para calcular la CNNA. También se observaron secciones pulidas para conocer las asociaciones entre granos de sulfuros y otras fases. Se plantea un modelo conceptual de la evolución de las fases yeso, calcita, pirita y ferrihidrita.

En el capítulo 6 se muestran los resultados del análisis de EPT totales: As, Cd, Cu, Ni, Pb, Zn

en las 45 muestras. Se aplicó un protocolo de extracciones secuenciales de 5 pasos dirigido a fases con reactividad específica en 30 de las 45 muestras y en cada fracción se analizó As, Cu, Pb y Zn. Se colectaron y analizaron 20 muestras de aguas tanto de escurrimientos naturales como de drenaje de los jales y 3 muestras de flóculos de óxidos de hierro que migran en suspensión de dos depósitos de jales. Se plantean ecuaciones que describen el comportamiento de los porcentajes de EPT en cada fracción como una aproximación a un modelo de movilización.

En el capítulo 7 se plantean las conclusiones generales así como recomendaciones para investigaciones futuras.

### **1.5 Referencias bibliográficas**

- Alpers, C.N., Nordstrom, D.K., 1999. Geochemical modeling of water-rock interactions in mining environments. *The Environmental Geochemistry of Mineral Deposits*, Plumlee (ed.), *Reviews in Economic Geology*, Society of Economic Geologist, Inc., Colorado, 6A, 289-323.
- Bozkurt, S., Moreno, L., Neretnieks, I., 2000. Long-term processes in waste deposits. *The Science of The Total Environment*, 250, 101-121.
- Carrillo-Chávez A., Morton-Bermea O., González-Partida E., Rivas-Solórzano H., Oesler G., García-Meza V., Hernández E., Morales P., Cienfuegos E., 2003. Environmental geochemistry of the Guanajuato Mining District, Mexico. *Ore Geology Reviews*, 23, 277-297.
- Dudka, S., Adriano D.C., 1997. Environmental impacts of metal ore mining and processing: A Review. *Journal of Environmental Quality*, 26, 590-602.
- Fernández, V., 1879. Práctica del beneficio de minerales de plata auríferos usado en el Distrito de Guanajuato llamado de patio: *La Naturaleza*, 4, 1877-1889.
- Fürer, G. Westall, J; Sollins, P., 1989. The study of soil chemistry through quasi steady-state models: I. Mathematical definition of model. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 53, 595-601.
- Gray, N.F., 1997. Environmental impact and remediation of acid mine drainage: a management problem. *Environmental Geology*, 30, 62-71.
- Hauhs, M., 1990. Ecosystem modelling: science or technology?. *Journal of Hydrology*, 116, 25-33.
- Helgen, S., Moore J., 1996. Natural background determination and impact quantification in trace metal - contaminated river sediments. *Environment Science and Technology*, 30, 129-135.
- Larocque, A.L., Rasmusen P.E., 1998. An overview of trace metals in the environment, from mobilization to remediation. *Environmental Geology*, 33, 85-91.
- Malmström, M., Destouni, G., Banwart, S., Strömberg, H., 2000. Resolving the scale-dependance of mineral

- wathering rates. *Environmental Science and Technology*, 34, 1375–1378.
- McKinney, M., Schoch, R.M., 1998. *Environmental Science, systems and solutions*; web enhanced edition. Jones and Bartlett Publishers, 639 p.
- Mendoza-Amézquita E., Armienta M.A., Ramos R.E., 2003. Estudio Geoquímico de selenio, plomo y arsénico en la sub-cuenca de San Nicolás–Presa de Mata del Distrito Minero de Guanajuato (evaluación preliminar). *GEOMIMET*, 45, 29-34.
- Moore, J.N., Luoma, S.N., 1990. Hazardous wastes from large–scale metal extraction. *Environment Science and Technology*, 24, 1278–1284.
- Neal, C., Robson, A., Reynolds, Jenkins, B.J., 1992. Prediction of future short-term stream chemistry- a modelling approach. *Journal of Hidrology*, 130, 87-103.
- Parkhurst, D.L., Appelo, C.A.J. 1999. User's guide to PHREEQC (version 2) a computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. U.S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey, 326 p.
- Ramos-Arroyo, Y.R., Siebe C., Marín L., 1997. Aportaciones de componentes solubles por desechos mineros en el municipio de Guanajuato. *Actas INAGEQ* , 3, 135–144.
- Ramos-Posada M. E., Hansen, A., Ortega, L. V., 1994. Enriquecimiento de metales en sedimentos de la Cuenca Lerma - Chapala. *Memorias 4º Congreso Nacional de Geoquímica*, editado por Instituto Mexicano de Tecnología del Agua, Jiutepec, México, 151-156.
- Ramos, R.E., 1991. Reconstrucción mineralógica de los jales de Guanajuato y el estudio sobre el seguimiento de las especies químicas contenidas en sus componentes no metálicos. Tesis, Maestro en Ciencias, Química Inorgánica; Universidad de Guanajuato, México, 135 p.
- Ridgway, J., Flight, M.A., Martiny, B., Gómez-Caballero, A., Macías–Romo, C., Greally, K., 1995. Overbank sediments from central México: an evaluation of their use in regional geochemical mapping and studies of contamination from modern and historical mining. *Applied Geochemistry*, 10, 97-109.
- Salomons, W., 1995. Environmental impact of metals derived from mining activities: Processes, predictions, prevention, *Journal of Geochemical Exploration*, 52, 5-23.
- Strömberg, B., Banwart S., 1994. Kinetic modelling of geochemical processes at the Aitik mining waste rock site in northern Sweden. *Applied Geochemistry*, 9, 583–595.
- Sullivan, T. J., 1997. Ecosystem manipulation experimentation as a means of testing a biogeochemical model. *Environmental Management*, 21, 15–21.
- Wunderly, M.D.; Blowes, D.W., Frind, E.O., Ptacek, C.J., 1996. Sulfide mineral oxidation and subsequent reactive transport of oxidation products in mine tailings impoundments: A numerical model. *Water Resources Research*, 32, 3173-3187.

## CAPITULO 2

### **2.- Marco geológico e historia de extracción del Distrito de Guanajuato, México.**

#### **Posibles escenarios geoquímicos para los residuos mineros\*.**

##### **2.1 - Resumen**

Se describen los aspectos geológicos y los métodos de beneficio aplicados históricamente en el Distrito Minero de Guanajuato para plantear hipótesis respecto a las condiciones geoquímicas que pueden encontrarse en los residuos de la extracción. Se compiló información geográfica y geológica del Distrito, los tipos de mena en los yacimientos, la historia de producción, los procesos de beneficio y las toneladas de oro y plata producidas. Con estos datos, se estiman las cantidades de residuos que puede haber dispersos y se proponen las cantidades de calcita y pirita en los jales en función de su ubicación en los yacimientos.

Según la historia de producción, en Guanajuato se han extraído aproximadamente 95 millones de toneladas de rocas mineralizadas que se han beneficiado por diferentes métodos: fundición y amalgamación de 1548 a 1905, cianuración de 1905 a la actualidad y flotación “bulk” de 1946 a la actualidad. Los elementos que pueden ocasionar problemas por toxicidad son: arsénico, cadmio, cobre, plomo, selenio y zinc además del mercurio y el cianuro, que fueron agregados durante el proceso de beneficio.

Los contenidos de pirita y otros sulfuros en los jales tienen una variabilidad muy alta debido a que los yacimientos son muy heterogéneos. Las concentraciones de sulfuros en los yacimientos son mayores cuando la mena se encuentra como filones y como brechas que como *stockworks*. En las zonas de alteración argílica hay altas concentraciones de pirita. Por otra parte, cuando la mena se encuentra oxidada tiene muy bajo contenido de sulfuros. Se observa que los porcentajes de sulfuros en los jales varían según su origen geológico: Veta Madre Centro profundo (Rayas) > La Sierra ≈ La Luz > Veta Madre Sur (*stockwork*) > Veta Madre Centro somero (zona oxidada).

La cantidad de calcita y por lo tanto su capacidad para neutralizar la acidez que liberaría la oxidación de la pirita, depende de la composición de la mineralogía de ganga en cada sección del yacimiento; la cual es controlada por la roca encajonante y el tipo de alteración hidrotermal predominante.

\*Publicado en la Revista Mexicana de Ciencias Geológicas, V.21, Núm. 2, 2004:268-284.

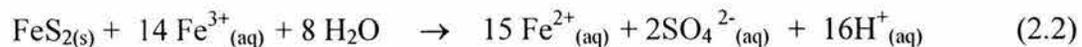
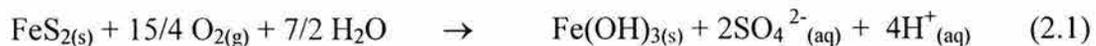
El único tipo de alteración hidrotermal que favorece a la capacidad de neutralización de acidez es la propilítica, que se encuentra muy extendida en las rocas, por más de 10 km desde el centro de la veta. Se observa que los jales varían en sus contenidos de calcita según el yacimiento de procedencia: La Luz > La Sierra ≈ Veta Madre Sur > Veta Madre Centro.

Algunos jales del Distrito de Guanajuato pueden tener capacidad de generación de acidez, específicamente los que tienen como origen los yacimientos más profundos porque en estas zonas es donde hay mayores concentraciones de sulfuros.

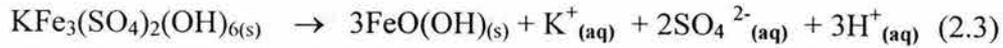
## 2.2 Introducción

La disposición final de los residuos de la explotación minera ocasiona muchos problemas ambientales, entre los que se encuentran la pérdida de cobertura vegetal, la creación de estructuras poco consolidadas susceptibles a la erosión hídrica y eólica, (Moore y Luoma, 1990; Salomons, 1995), la introducción al ambiente de sustancias tóxicas durante los procesos de beneficio y la generación de acidez y liberación de metales pesados al exponer a los minerales de los yacimientos a un ambiente oxidante (Moore y Luoma, 1990; Dudka y Domy, 1997; Gray, 1997; Larocque y Rasmussen, 1998).

La generación de acidez es controlada por la oxidación de piritita, que es el sulfuro que se encuentra en mayores concentraciones en las vetas (Plumlee, 1999). La oxidación es un proceso muy complejo e intervienen factores mineralógicos y microbiológicos, ya que según las condiciones puede ser abiótica o biótica; el agente oxidante de la oxidación abiótica es el oxígeno (ecuación 2.1) y el de la biótica el ión férrico disuelto (ecuación 2.2), esta última se efectúa a pH menor a 4 (Baker y Banfield, 2003). En el capítulo 3 se describirán con más detalle los procesos de generación de acidez por oxidación de sulfuros así como la neutralización.



En la figura 2.1 se esquematiza la problemática de generación de residuos para los yacimientos epitermales del Distrito de Guanajuato. La permeabilidad de las rocas encajonantes condiciona la infiltración natural de agua y oxígeno a los yacimientos y se produce una oxidación natural que se extiende a profundidad. En las zonas de oxidación de los yacimientos epitermales parte de los sulfuros se han oxidado y pueden encontrarse óxidos y sulfatos. Algunas de las fases secundarias formadas en esta zona pueden hidrolizarse cuando se disuelven por la lluvia y liberan acidez al medio; por ejemplo, para el caso de jarosita (Dold, 1999):



Sin embargo, aunque algunos minerales de la zona de oxidación pueden liberar acidez y elementos con potencial tóxico (EPT) al interactuar con agua, las menas de sulfuros sin oxidar tienen mayor potencial de producir drenajes ácidos (Plumlee, 1999).

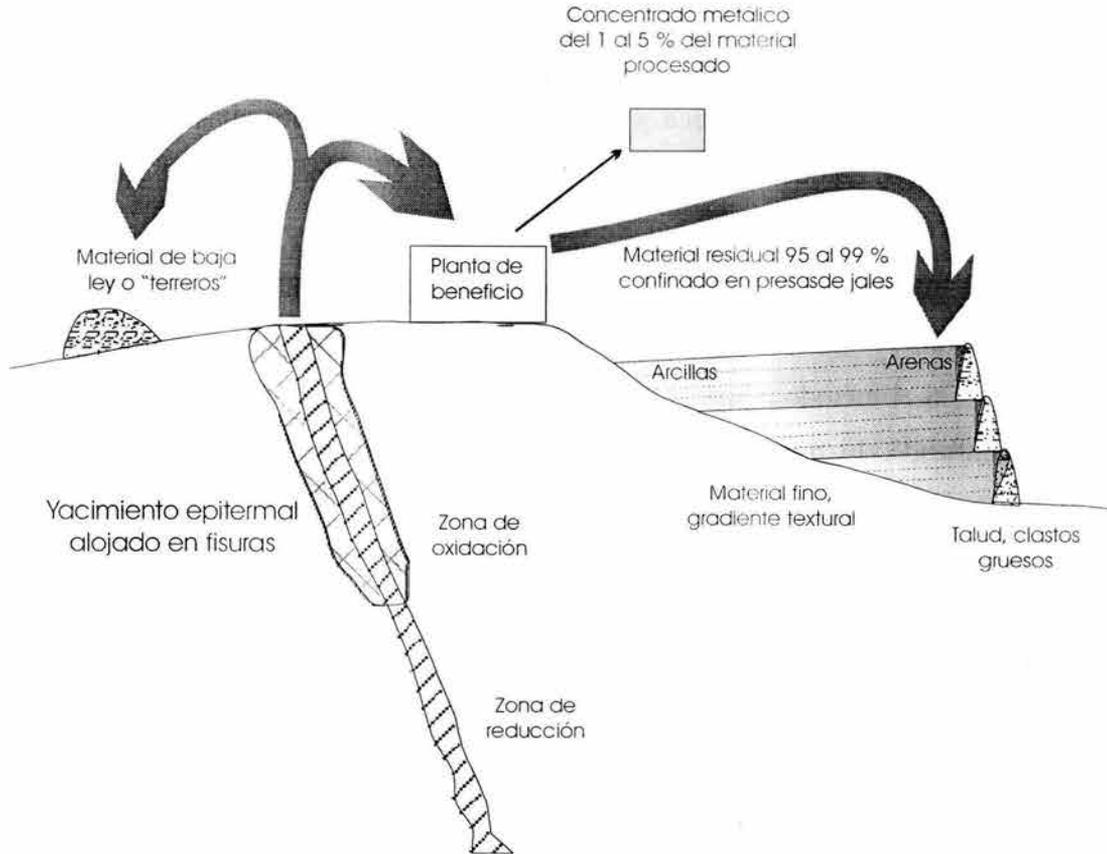


Figura 2.1. Esquema de la explotación de los yacimientos epitermales y la generación de residuos en el Distrito de Guanajuato.

Los métodos actuales de recuperación de oro y plata en México de yacimientos epitermales según la mineralogía de la mena son: (i) por la fundición de concentrados de la flotación *bulk*, recuperando oro y plata como principales, (ii) fundiendo concentrados o menas de alta ley recuperando oro y plata como subproductos, (iii) por lixiviación con cianuro o tiosulfato de concentrados o menas de baja ley. Actualmente en el Distrito de Guanajuato se aplica principalmente la flotación *bulk* y en menor grado la cianuración, en ambos se recupera un concentrado metálico menor al 5 % del volumen total procesado, el resto del material es depositado

en presas de jales (SCMMSFG, 2002).

Los métodos de construcción de jales que se han aplicado en México son: (i) el depósito de materiales sólidos en aguas profundas aisladas de la presencia de oxígeno, para zonas costeras y (ii) el método de depósito de lodos subaéreo, donde se drena el agua y se retienen los materiales sólidos; este último tiene las variantes de descarga por adelgazamiento central, de aguas abajo y aguas arriba (CNA, 2000). El método de lodos subaéreo consiste en la construcción de una cortina de retención de sólidos con clastos gruesos para que el agua drene libremente, los clastos en ocasiones son material de baja ley con alteración argílica y pueden contener cantidades altas de pirita. Los lodos residuales de la extracción, que tienen de 30 a 35 % de sólidos en suspensión (Robertson, 1994) son vaciados en las presas de jales.

En zonas con topografía abrupta como Guanajuato se utiliza el método aguas arriba con el fin de optimizar la relación de volumen de residuos depositados con el área de la cuenca de captación (AIMMGM, 1993). En el método aguas abajo, los taludes se van construyendo gradiente abajo del primer depósito realizado. El método de descarga por adelgazamiento central se utiliza en zonas planas, se construye una barrera perimetral de materiales gruesos y al centro se descargan los lodos.

El principal factor que controla la problemática ambiental que existe en las áreas mineralizadas tanto antes de las actividades mineras como durante la extracción y el procesamiento es la mineralogía del yacimiento (Plumlee y Nash, 1995). Otros factores importantes son los métodos de minado, el beneficio y el clima.

Los yacimientos de un tipo determinado con características geológicas similares producen impactos al ambiente similares (Plumlee *et al.* 1995). Estos impactos pueden ser establecidos y cuantificados compilando las características geológicas y la mineralogía de los yacimientos y sobre todo generando información de los procesos que controlan la liberación de acidez y EPT en los sitios de interés.

Específicamente los impactos ambientales de los yacimientos epitermales en México se derivan de los tamaños tan grandes [mayores a 50 millones de toneladas (Mt) tanto en Zacatecas; Guanajuato, (Gross, 1975) y Pachuca (Plumlee *et al.* 1995)]. La intensa explotación de estos yacimientos ha alterado la superficie, cubriendo el suelo y la vegetación con residuos en áreas extensas de estos Distritos. Debido a que los depósitos de residuos no presentan una cubierta en su superficie pueden ser susceptibles a la erosión hídrica y eólica; por ejemplo, Castro-Larragoitia *et al.* (1997) reportan que debido a la falta de cobertura vegetal en un depósito de jales en Santa María

de La Paz, San Luis Potosí, México, los residuos se han dispersado y han contaminado los suelos y los cuerpos de agua en una zona de 100 km<sup>2</sup>.

En el Distrito de Guanajuato se han realizado muchos esfuerzos para describir la geología y mineralogía de los yacimientos y la historia de extracción está bien documentada. En esta revisión se estiman los volúmenes de residuos desde los datos de producción y se plantean los posibles escenarios de las concentraciones de pirita y calcita según el origen geológico que tienen los depósitos de jales de Guanajuato.

### **2.3 Características fisiográficas del distrito de Guanajuato**

El Distrito Minero de Guanajuato se localiza a 360 km hacia el Noroeste de la ciudad de México entre los 21°05' y 21°00' de latitud Norte y 101°20' y 101°10' de longitud Oeste. La mayor parte de las minas del Distrito se localizan dentro de la cuenca del río Guanajuato, que tiene una extensión de 103,255 has y pertenece al río Lerma (Figura 2.2). La región tiene una topografía muy abrupta y varía en altura desde 2,800 m snm en la sierra de Guanajuato hasta 1,900 m snm, 15 km hacia el SW en el valle donde comienza el Bajío, y se encuentra el acuífero local.

El clima presenta un zonamiento acorde con la topografía, de tal manera que las zonas más altas reciben mayor precipitación, además tienen mayor densidad de vegetación y funcionan como centros de condensación y concentración de humedad. La temperatura media anual es del orden de 18.7° C, oscilando entre los extremos de 5 y 35° C con un promedio de 77 días con lluvia al año. Datos referentes a las lluvias de los últimos 100 años muestran un promedio de 670.7 mm con una desviación estándar de 173.25; la precipitación mínima fue en 1961 de 280.3 mm y la máxima se observó en 1971 de 1253 mm (Anexo 1). La evaporación anual promedio es de 2000 mm. La humedad relativa promedio es del 66 %. La velocidad media de los vientos es de 2.9 m por segundo con una dirección dominante de Suroeste y Oeste (Datos del archivo meteorológico local).

### **2.4 Geología**

El Distrito forma parte del cinturón de mineralización plata-plomo-zinc que corre paralelo al flanco Este de la Sierra Madre Occidental (Clark *et al.*, 1982). En la figura 2.3 se distinguen las unidades litológicas que afloran en la superficie así como las fallas y las principales minas.

**Tonalita Cerro Pelón (Ktcp).** Conjunto de rocas masivas cristalinas claras, cortado por numerosos diques doleríticos. Es una unidad que cabalgó por tectónica y se le ha asignado una edad entre el Jurásico Tardío y el Cretácico (Martínez-Reyes, 1992).

**Diorita La Palma (Kdlp).** Consiste de diversas facies cristalinas de rocas de composición principalmente diorítica, granítica y gabroica, está cortada por numerosos diques granofílicos, doleríticos y basálticos. Es una unidad sobrepuesta tectónicamente del Cretácico Temprano (Martínez-Reyes, 1992).

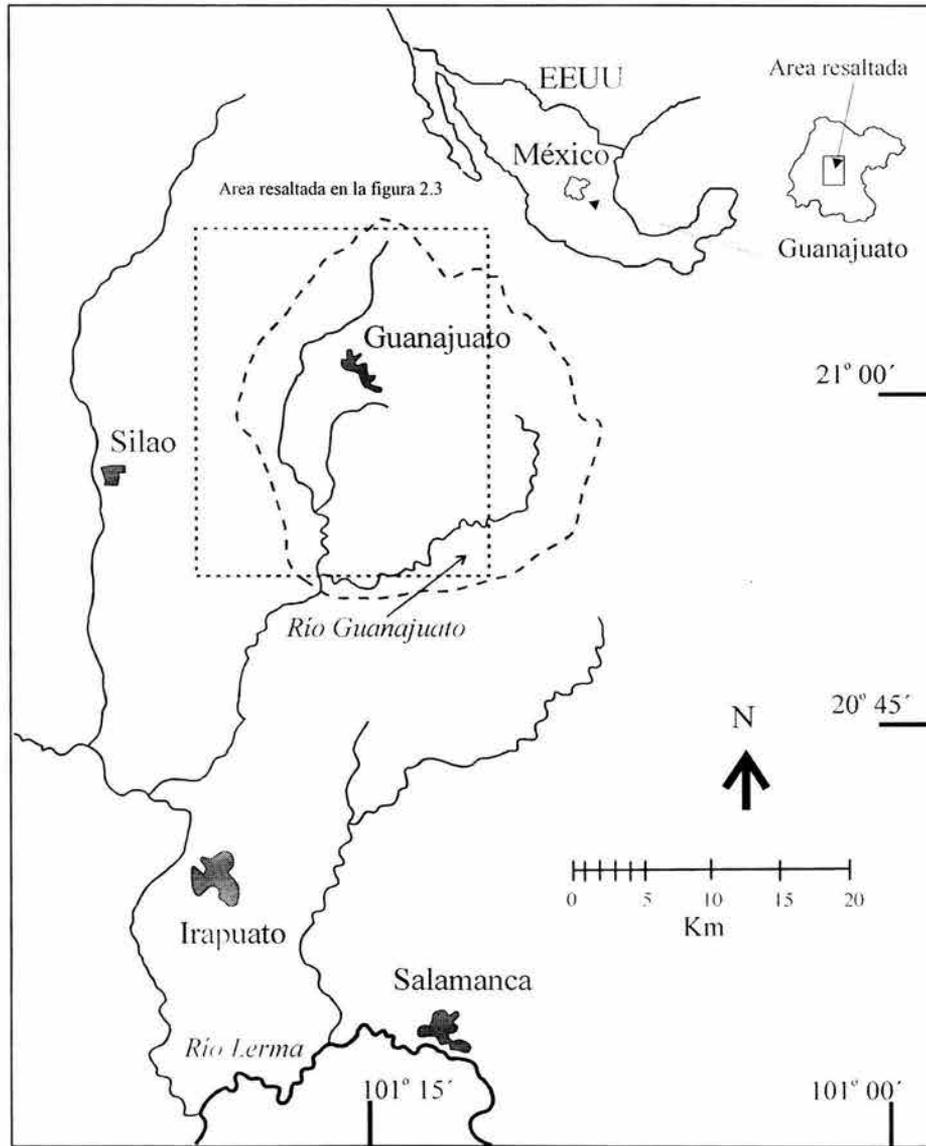


Figura 2.2. Ubicación de la zona del Distrito Minero de Guanajuato e hidrología.

**Complejo volcánico-sedimentario Sierra de Guanajuato, CVSG (Kcsg).** Este complejo del Cretácico Temprano agrupa diversas facies sedimentarias y volcánicas marinas de aproximadamente 600 m de grosor. Compuesta de pizarras negras además de rocas calcáreas interestratificadas con areniscas, caliza y flujos de lava andesítica a basáltica; todos débilmente

metamorfizados a filitas y mármol y alterados por hidrotermalismo. Con el nombre de formación Esperanza se conoce a un miembro de este complejo que constituye la única unidad compuesta por calizas en la zona.

**Conglomerado Guanajuato (Tegu).** Formación de origen continental, del Eoceno Medio al Oligoceno Temprano; descansa disconforme al CVSG con un grosor mínimo de 1,500 m (Gross, 1975). Consiste de un conglomerado mal clasificado de clastos con arenisca formando lechos rojos de estratificación delgada a gruesa, en la base hay arenitas volcánicas y lavas andesíticas. Cerca de las fisuras presenta alteración propilítica y color verde por la presencia de clorita (Mango, 1992).

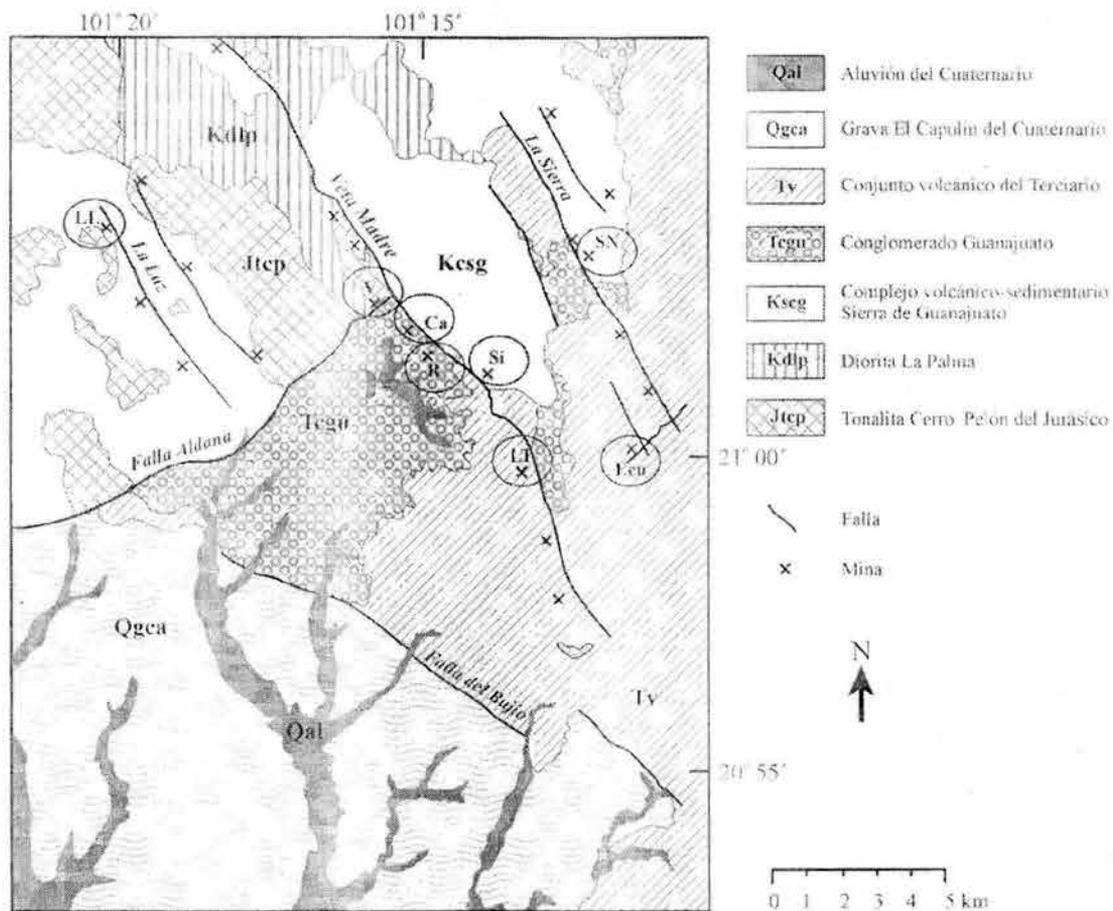


Figura 2.3. Bosquejo geológico del Distrito Minero de Guanajuato. Las minas principales están encerradas en un óvalo: LL-La Luz, V- Valenciana, Ca- Cata, R – Rayas, Si – Sirena, LT- Las Torres, SN- San Nicolás, Ecu- El Cubo.

**Secuencia volcánica del Terciario medio,** dentro y adyacente a una caldera. En la figura 3 se agrupa esta secuencia como Tv, ó volcánicos del Terciario:

**Formación Loseros (Tol).** Arenita volcánica verde cuando está cloritizada ó morado si se encuentra oxidada; de 10 a 52 m de grueso (promedio 30 m), formado en condiciones lacustres (Randall-Roberts *et al.*, 1994).

**Riolita La Bufa (Trbu).** Flujo de cenizas tobáceas de 360 m de espesor y una edad de 37 +/- 3 Ma por K-Ar (Gross, 1975). Debido a que esta roca es muy quebradiza, durante el fallamiento y posterior paso de fluidos mineralizantes se formaron yacimientos tipo *stockwork* sobre todo en la estructura de la Veta Madre (Mango, 1992).

**Arenisca Calderones (Taca).** Con 200 a 250 m de grosor, disconforme a La Bufa, unidad volcanoclástica verdosa debido a cloritización, incluye depósitos de lahar y una megabrecha compuesta de rocas de hasta 10 m de diámetro de fragmentos de las formaciones Esperanza y Guanajuato (Randall-Roberts *et al.*, 1994).

**Andesita Cedros (Tace).** Con 250 a 640 m de grosor, son flujos de lava andesíticos con lechos rojos intercapa y tobas de dacíticas a andesíticas (Randall-Roberts *et al.*, 1994).

**Riolita Chichíndaro (Trch).** Con una edad estimada por K-Ar de 32 +/- 1 Ma (Gross, 1975). Secuencia de domos y flujos de lava interestratificados con brechas y tobas volcánicas pobremente clasificadas, se aprecian texturas porfiríticas fluidales. En algunas zonas a esta unidad se le conoce como el intrusivo Peregrina (Tnp en figura 2.5), inclusive existe en las zonas bajas de las minas de Rayas y Sirena un pórfido de monzonita el cual puede ser la base de este depósito (Mango, 1992).

**Basalto El Cubilete (Qbcu).** Son las últimas manifestaciones volcánicas en la región, de basaltos de olivino y andesita de augita con textura traquítica; se aprecia en los cerros El Gigante, el más alto de la región con 2,960 m snm y en el El Cubilete (Randall-Roberts *et al.*, 1994).

**Grava El Capulín (Qgca).** Se localiza al Sur del Distrito, en las partes bajas, material coluvial de arena tobácea y conglomerado (Martínez-Reyes, 1992).

**Aluvi3n del Cuaternario (Qal).** Esta unidad junto con la anterior conforman estructuras donde se encuentra el acuífero local.

La estructura en el Distrito es muy compleja y se encuentran fallas normales Cenozoicas, compresiones de metamorfismo regional y una caldera relacionada con el volcanismo del Terciario y la mineralización epitermal (Randall-Roberts *et al.*, 1994). Las principales fallas tienen tendencia NW con longitudes de 1 a más de 30 km de longitud, como la Veta Madre y se extienden a profundidad más de 1000 m (Gross, 1975), en estas estructuras están alojados los yacimientos epitermales. Otro sistema de fallas NE son las principales estructuras que contienen oro, ocurren

predominantemente en la parte E del Distrito. Existen también estructuras circulares que varían de 1 a 8 km de diámetro (Vassallo *et al.*, 1996).

## **2.5 Yacimientos minerales**

En la zona que abarca al Distrito de Guanajuato existieron tres épocas metalogénicas: en el Cretácico, el Paleoceno y el Oligoceno (Randall *et al.*, 1994). Durante el Cretácico se formaron cuerpos tabulares de sulfuros masivos hospedados en rocas marinas Mesozoicas del CVSG (Randall-Roberts *et al.*, 1994). En la zona Norte del Distrito se han localizado dos cuerpos de sulfuros masivos que representan 1 Mt, con leyes de 80 % de FeS<sub>2</sub>, 3 ppm de Ag, 0.2 ppm de Au, 16 ppm de Sn y 0.2 % de Zn (Miranda–Gasca, 2000).

En el Paleoceno se emplazó un batolito granítico hacia el Oeste del Distrito y tanto en el intrusivo como en el halo de alteración se formaron yacimientos de tungsteno, selenio, bismuto, cobre, plata, plomo y zinc e incluso se detectaron trazas de minerales radioactivos en algunos cuerpos pegmatíticos (Martínez–Reyes *et al.*, 1995).

La época mineralizante más importante fue la del Oligoceno asociado al vulcanismo del Terciario. La mayoría de los yacimientos minerales que se encuentran en la Sierra Madre Occidental se emplazaron en vetas epitermales rellenando fisuras y se atribuyen a procesos de subducción (Clark *et al.*, 1982). El Distrito Minero de Guanajuato se considera un sistema epitermal clásico de baja sulfuración (Heald *et al.*, 1987).

Las minas están alojadas en tres sistemas de vetas con tendencia NW: La Luz, Veta Madre y La Sierra. La totalidad de los materiales alojados en las vetas tiene una ley promedio de 0.1 g t<sup>-1</sup> de Au y 10 g t<sup>-1</sup> de Ag (Gross, 1975) y menos del 20 % del volumen de los minerales puede encontrarse en concentraciones económicas, es decir con más de 1 g t<sup>-1</sup> de Au y más de 100 g t<sup>-1</sup> de Ag en estructuras de clavos o bolsas de mineral (Mango, 1992).

Los tres sistemas de vetas presentan un zonamiento vertical en la mineralogía, el cual fue clasificado desde 1975 por Gross en función de la altura en que se encuentran y llamó a los yacimientos, superior (de 2,250 a 2,550 m snm), bajo (de 1,800 a 2,350 m snm) y profundo (de 1,650 a 1,800 m snm), en los tres sistemas existen los mismos minerales de mena y ganga pero en proporciones diferentes (Petruk y Owens, 1974).

La mena se presenta como filones rellenando fisuras en zonas de bonanza, como brechas y como *stockworks* (Wandke y Martínez, 1928; Randall *et al.*, 1994). Los filones y los *stockworks* pueden considerarse extremos de una misma serie (Mango, 1992).

Los filones son los rellenos de fisuras tabulares con contactos agudos y poco reemplazamiento de las rocas encajonantes, presentan texturas de intercrecimiento y bandeamiento (Randall-Roberts *et al.*, 1994). La mena se encuentra en el contacto entre las rocas encajonantes como capas delgadas entre material de ganga; en la Veta Madre pueden encontrarse tres zonas de capas de mineralogía de mena o bonanzas separadas por capas estériles de cuarzo y calcita (Antúnez, 1964).

En las brechas la mineralización ocurre como vetas bandeadas rodeando a los clastos de las rocas brechadas y alteradas. Estas se encuentran principalmente en los yacimientos bajo y profundo de 2,250 a 1,650 m snm (Mango, 1992). Los *stockworks* se formaron en rocas que por sus propiedades físicas se quebraron durante el fallamiento (riolita La Bufa, arenisca volcanicléstica Calderones y andesita El Cedro). Se limitan a la zona baja de los yacimientos entre 2,350 y 1,800 m snm y tienen leyes menores que las vetas tabulares (Mango, 1992; Randall-Roberts *et al.*, 1994).

La mineralogía de ganga se compone de cuarzo, feldespatos, pirita, calcita y arcillas como caolinita, esmectita y clorita, principalmente (Petruk y Owens, 1974). Los minerales de mena no sobrepasan el 5% del volumen total de las vetas (salvo en el yacimiento profundo, en la mina de Rayas donde en zonas localizadas puede encontrarse 20 % del total entre pirita, calcopirita, galena y esfalerita (SCMMSFG, 2002).

La mena son sulfuros y sulfosales que se presentan como bandeamientos en contacto con las rocas encajonantes ó granos diseminados en la ganga, tales como polibasita [(Ag,Sb,Cu,Se,As)S<sub>2</sub>] con un tamaño de 10 a 100 µm; plata nativa, una solución sólida de acantita- aguilarita – naumannita (AgS<sub>2</sub> – SeAgS<sub>2</sub>- SeS<sub>2</sub>), y electrum, todos con un tamaño aproximado de 25 µm (Vassallo, 1988). La pirita (FeS<sub>2</sub>) presenta una distribución desigual en todas las vetas, siempre en concentraciones del 1 al 10 % (Mango, 1992); como cristales euhedrales cuyo tamaño varía de 10 a 1000 µm (Vassallo, 1988) y una tendencia a aumentar con la profundidad (Buchanan, 1979).

La galena (PbS), la calcopirita (CuFeS<sub>2</sub>) y la esfalerita ZnS se encuentran siempre juntas en todo el Distrito. En la esfalerita hay cadmio del 3 al 5 %, aumentando con la profundidad (Vassallo, 1988). En las partes superiores, estos sulfuros se encuentran en bajas concentraciones con tamaño de grano menor a 100 µm y aumentan con la profundidad. En la mina de Rayas en la Veta Madre, de 1800 a 1650 msnm hay concentraciones hasta del 15 % de calcopirita, galena y esfalerita de grano muy grueso, de 2 a 10 mm (SCMMSFG, 2002). Otros minerales metálicos que se encuentran en bajas cantidades son: guanajuatita (Se<sub>2</sub>SbI<sub>2</sub>) pirrotita (Fe<sub>1-x</sub>S), marcasita (FeS<sub>2</sub>), tetrahedrita [(Cu,Fe)<sub>12</sub>Sb<sub>4</sub>S<sub>13</sub>] y arsenopirita (FeAsS) (Mango, 1992).

Mango (1992) propone que los fluidos que dieron lugar a la mineralización en el Distrito fueron de naturaleza ácida, esto lo deduce por la presencia de alteración argílica (ensamble mineralógico de esmectita, caolinita, halloysita, pirita y cuarzo) asociada espacialmente con la mineralogía de mena y muy localizada en los primeros centímetros cercanos a las estructuras. Sin embargo, los fluidos mineralizantes que en un inicio fueron acídicos al interactuar con las rocas encajonantes se fueron neutralizando y formaron un halo de alteración propilítica (ensamble de clorita, montmorilonita, esmectita, cuarzo, calcita, epidota y trazas de pirita) muy extendida, hasta 10 km desde la traza de la veta.

La alteración potásica (adularia, sericita, cuarzo) es la segunda en extensión y es favorecida por rocas volcánicas altas en potasio, se asocia con la mineralización de *stockworks* en las minas Sirena y Las Torres (Mango, 1992). La alteración filica en el Distrito se limita al intrusivo Peregrina y envuelve a la argílica (Randall-Roberts *et al.*, 1994).

La alteración más tardía es la silícica que envuelve a las otras alteraciones. Se presenta muy localizada (máximo 20 m desde las grietas que canalizaron a los fluidos), deposita principalmente sílice y endurece a la roca favoreciendo la preservación de la mineralización dándole resistencia a la erosión (Randall-Roberts *et al.*, 1994). En el cuadro 2.1 se resumen las características de los principales cuerpos mineralizados que se encuentran en el Distrito y se describen brevemente las características de cada sistema de vetas.

#### 2.5.1 Sistema de vetas La Luz

Las vetas del sistema La Luz son fallas pequeñas con tendencia NW 70° a 80° y otras fallas cruzadas. Las minas en este sistema son: La Luz, Bolañitos, Sirio, Golondrinos, San José y San Pedro Xilmonene. Se encuentran en un rango de profundidad de 2,300 a 1,700 m snm en rocas sedimentarias de la formación Esperanza y en intrusivas graníticas (Randall-Roberts *et al.*, 1994). Los yacimientos son filones y brechas (Antúnez, 1964) con leyes en la mina Bolañitos de 220 g t<sup>-1</sup> de Ag y 2 g t<sup>-1</sup> de Au (Mango, 1992), la mineralogía de ganga dominante es calcita y cuarzo, siendo la calcita en este sistema de vetas mucho más abundante que en las vetas de La Sierra y la Veta Madre (Antúnez, 1964). El tipo de alteración que presentan las encajonantes es propilítica extendida así como argílica y silícica muy localizada en la estructura de la veta (Mango, 1992).

Cuadro 2.1. Compilación de los principales cuerpos mineralizados en el Distrito de Guanajuato (Gross, 1975; COREMI, 1992; Mango, 1992; Randall-Roberts, 1990; Randall-Roberts *et al.*, 1994).

Mina / sistema de Vetas	Estructura de las vetas Dimensiones del cuerpo mineralizado	Tipo de mineralización , roca encajonante y alteraciones hidrotermales
La Luz La Luz	Dirección 70° NW, bascula a 40° SW. 500 m de largo, 2 a 5 m de espesor, alturas de 2,300 a 1,950 m snm	Filonos y brechas de calcita y cuarzo emplazados en volcánicas Jurásicas (Kdlp) y formación Esperanza en CVSG. Alteración silícica en vetas y propilítica extendida
La Valenciana Veta Madre	Dirección NW 50° , bascula a 60° al SW 1,000 m largo, 2 a 30 m de espesor, alturas de 2,300 a 1,700 m snm	Filonos y brechas llenando fisuras, CVSG al bajo, conglomerado Guanajuato (Tcgu) al alto Alteración silícica en vetas cubierta por argílica, propilítica extendida.
Cata Veta Madre	Dirección NW 50° , bascula a 60° al SW 600 m de largo, 2 a 30 m de espesor, alturas 2,250 a 1,800 m snm	Filonos y brechas. CVSG al bajo, conglomerado (Tcgu) al alto Alteración silícica en vetas cubierta por argílica, propilítica extendida
Rayas Veta Madre	Dirección NW 50° , bascula a 60° al SW 1,400 m de largo, 2 a 30 m de espesor, alturas de 2,250 a 1,650 m snm	Filonos y brechas. CVSG al bajo, conglomerado (Tcgu) al alto, intrusivo de diorita en la veta (Tmp) Metales base de 1,800 a 1,650 m snm con Cu + Pb + Zn > 10 % Alteración silícica en vetas cubierta por argílica, propilítica extendida
Sirena Veta Madre	Dirección 55° SW, bascula a 45° al SW 600 m de largo, 2 a 30 m de espesor, alturas de 2,300 a 1,800 m snm	<i>Stockwork</i> en andesita El Cedro (Tace) al alto. brechas y filones de cuarzo y calcita en Conglomerado (Tcgu) al bajo. Alteración silícica en vetas cubierta por argílica, potásica y propilítica extendida
Torres – Cedro Veta Madre	Dirección 60° NW, bascula a 40° SW; 2,375, 000 m <sup>3</sup> de materiales mineralizados. <i>Stockwork</i> al alto en Bufo (2,100 a 1,700 m snm) 2 a 40 m de espesor.	<i>Stockwork</i> y brechas. Conglomerado (Tcgu) en piso Riloita la Bufo (Trbu) al alto. Alteraciones potásica y propilítica
Monte de San Nicolás La Sierra Veta Asunción	Dirección 45° NW, 2,350 –2,100 m snm 2 a 5 m de espesor	<i>Stockwork</i> al alto en andesita El Cedro (Tace) Alteración silícica localizada en la veta, filica y propilítica

### 2.5.2 Sistema de vetas de La Sierra

Las principales minas son: Asunción, Monte de San Nicolás, Pasadena, Albertina, Peregrina y El Cubo, entre los 2,300 y 1,800 m snm. Transversal a estas vetas se encuentra un yacimiento

superior entre los 2,550 y 2,250 m snm con dirección NE y altos niveles de oro asociado localmente con domos riolíticos (Randall-Roberts, 1990). En la veta Asunción existe un *stockwork* que se compone de vetillas de cuarzo y calcita que varían desde pocos milímetros a 30 centímetros, el grosor de la veta es de 2 a 5 m (Randall-Roberts *et al.*, 1994).

### 2.5.3 Veta Madre

Es una falla normal que tiene más de 30 km de largo y un desplazamiento vertical de al menos 1000 m (Gross, 1975). Ha sido la más importante en cuanto a volúmenes de extracción y su estructura contiene a las minas (de Noroeste a Sureste): Copenhaguen, Cebada, San Elías, Guanajuatito, Valenciana, Tepeyac, Cata, Rayas, Mellado, Garrapata, Aparecida, Sirena, Las Torres, Cedro, Purísima, Santo Niño y El Nayal.

Los filones en la veta Madre se encontraban principalmente en zonas de bonanza en las partes altas, emplazados en la formación Guanajuato al alto de la veta y en el CVSG al bajo (Antúnez, 1964). Las brechas se encuentran muy comúnmente en la zona central de la Veta Madre en los yacimientos bajo y profundo y se relacionan con la cercanía a la fuente de calor (Mango, 1992). En la mina de Rayas se explota el llamado yacimiento profundo (1,650 – 1,800 m snm) donde se encuentran leyes hasta de 6 a 20 g t<sup>-1</sup> de Au y 2,000 g t<sup>-1</sup> de Ag (SCMMSFG, 2002).

Los principales yacimientos de *stockwork* se ubican en la mina La Sirena donde la roca del piso es el Conglomerado Guanajuato y está encajonada por la arenisca volcanoclástica Calderones y en la mina Las Torres dentro de la formación La Bufa donde la anchura de la veta varía desde pocos centímetros hasta 40 m (Randall-Roberts *et al.*, 1994).

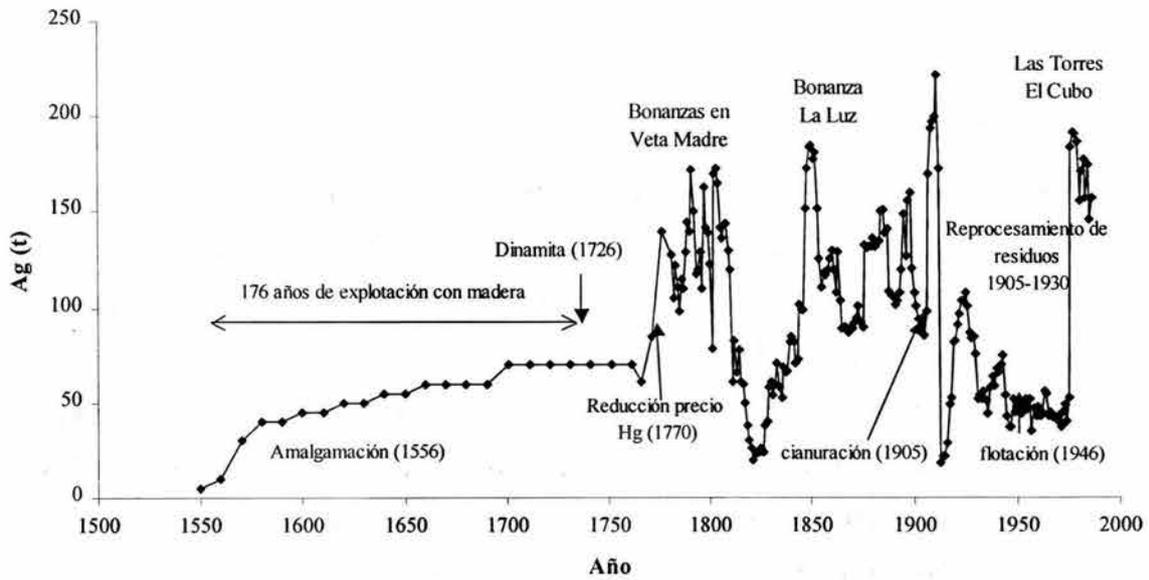
## **2.6. Historia de producción en el distrito de Guanajuato y problemática de la generación de residuos**

No está documentada la cantidad exacta de materiales que han sido removidos de las vetas ni las condiciones geológicas de los yacimientos explotados ya que esta información ha sido de poco interés para las compañías mineras que sólo llevan registro de las leyes y volúmenes de oro y plata extraídos y en ocasiones de cobre. En la figura 2.4 se muestra la producción anual de plata en el Distrito de Guanajuato de 1550 a 1986 (datos compilados de Antúnez, 1964, Humboldt, 1822; Galindo-Montiel-, 1993; Jáuregui de Cervantes, 1998 y de SCMMSFG, 2002).

Aunque se sugiere que hubo minería prehispánica (Antúnez, 1964), no se han encontrado evidencias en campo de la extracción en tales épocas. En 1548 comenzó la explotación por los

españoles utilizando fundición (Antúnez, 1964). Los minerales de oro y plata se encontraban en la superficie y la extracción se limitó a las zonas de bonanza dentro de las vetas (Antúnez, 1964).

**A) Producción de Ag de 1550 a 1986**



**B) Producción de Ag de 1900 a 1986**

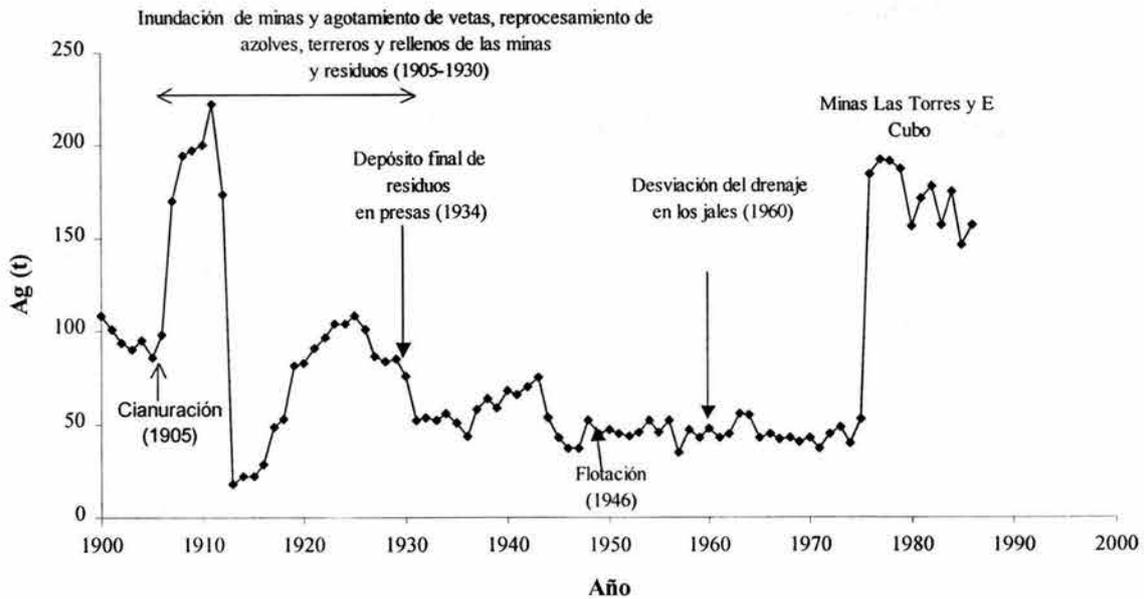


Figura 2.4 Producción de plata en el Distrito de Guanajuato. A) de 1550 a 1986, B) de 1900 a 1986.

No se cuenta con datos de producción antes de 1750, se estiman tendencias desde Humboldt (1822), Mango (1992) y SCMMSFG (2002).

En 1556 se instauró el sistema de extracción de patio por amalgamación con mercurio en frío que descubrió Bartolomé de Medina en Pachuca en 1554 (Humboldt, 1822). Para la amalgamación se utilizaron materiales con buenas leyes y algunos millones de toneladas de minerales se segregaron físicamente y se depositaron como material de baja ley en terreros.

Debido a que la amalgamación sólo recuperaba las partículas de oro y plata, casi la totalidad del material procesado era arrojado como lodos residuales a las corrientes naturales justo debajo de las plantas de beneficio (Fernández, 1879). En la ciudad de Guanajuato existieron aproximadamente 45 haciendas de beneficio por amalgamación, las cuales se encontraban en el margen del río Guanajuato (Jáuregui de Cervantes, 1998).

Hasta 1726 se introdujo el uso de la dinamita y durante 176 años se utilizó el método de “lumbradas”. Se calentaban las rocas con leña y se enfriaban súbitamente para que se resquebrajaran. De 1548 a 1726 se movieron principalmente menas en zonas de bonanza someras donde parte de los sulfuros se encontraban oxidados (Antúnez, 1964).

El uso de dinamita permitió la explotación de cuerpos profundos. A partir de 1726 y hasta 1800 las minas de la parte central de la Veta Madre: La Valenciana, Cata y Rayas se encontraron en bonanza y se trabajó a más de 400 m de profundidad (Jáuregui de Cervantes, 1998). Con la guerra de independencia en 1810 todas las minas del Distrito excepto Rayas fueron destruidas y se inundaron. La inundación de los niveles de explotación en las minas ha sido siempre un problema que limita la extracción. El agua de las minas fue desalojada completamente después de que se introdujo capital inglés en 1824 y se desplazó el malacate de sangre (la fuerza motriz eran caballos) por el malacate de vapor, tanto para sacar el agua como las cargas de mineral en los tiros (Antúnez, 1964).

Tanto Humboldt (1822) como Butzer y Butzer (1997, en una compilación sobre el cambio de las condiciones en el paisaje del Bajío Mexicano en los s. XVII y XVIII) hacen mención de inundaciones desastrosas y numerosas muertes producidas en 1760 y de 1770 a 1804 provocadas por el vaciado indiscriminado de los residuos a los cauces del río. En 1828 el río se azolvó y fue limpiado y nuevamente se azolvó en 1830, lanzándose un decreto que prohibía el vaciado de los residuos en el río. Sin embargo nuevamente en 1867, 1873 y 1883 hubo otras inundaciones catastróficas ocasionadas por el azolvamiento del río (Antúnez, 1964).

De 1840 a 1860 hubo una bonanza en La Luz, en esta zona es donde primero se implantó la cianuración aproximadamente en 1904. Este método de beneficio permitió la utilización de materiales de menor ley y la producción se incrementó notablemente. A partir de 1905 todas las haciendas de beneficio utilizaron cianuración (Antúnez, 1964).

En 1905 se creía que ya se habían agotado las vetas en el Distrito y de 1905 a 1930 toda la producción se sostuvo por el aprovechamiento de sedimentos en el río, de terreros y de materiales que anteriormente se usaron como retagues en las minas. A estos minerales considerados de “baja ley” se les dieron por lo menos tres tratamientos por cianuración debido a sus leyes tan altas, mayores a  $2 \text{ g t}^{-1}$  de oro (Archivo General de la Nación, 1934). Por ejemplo, en la Veta Madre de 1925 a 1928 se trabajaron en ese período tres millones de toneladas de retagues que tenían leyes de 170 a  $200 \text{ g t}^{-1}$  de Ag y  $1.5$  a  $3 \text{ g t}^{-1}$  de Au. Anteriormente sólo se extraía material de zonas de bonanza con valores mayores a varios kilos de Ag por tonelada y donde el oro era apreciado fácilmente por la vista (Wandke y Martínez, 1928).

Los residuos de la cianuración también fueron vaciados a las corrientes naturales sin ninguna precaución y en 1934 el río Guanajuato nuevamente se azolvó casi completamente ocasionando problemas en el desagüe de la ciudad (Antúnez, 1964). Con el fin de disminuir riesgos de inundaciones, en 1934 se construyeron las primeras estructuras conocidas como “presas de jales”. Tan sólo entre 1934 y 1944 fueron depositados más de dos millones de toneladas de jales en la zona de Pozuelos al Sur de la Ciudad (Guiza *et al.*, 1949). En 1946 se implementó el método de flotación *bulk* que es el que se utiliza a la fecha (Archivo General de la Nación, 1947). Este método consiste en la recuperación de todas las fases de sulfuros utilizando reactivos que rompen la tensión superficial de los granos (xantatos) de tal manera que los sulfuros flotan al estar en contacto con burbujas de aire.

Los mecanismos de construcción de las presas de jales han cambiado con el tiempo, en los jales de cianuración no se realizaron obras para desviar el drenaje de la cuenca de depósito y las estructuras pueden ser erosionadas por las lluvias. Desde 1946 las presas de jales se construyen por el método de aguas arriba aprovechando las fuertes pendientes y se realizan obras para desviar el drenaje de la cuenca de depósito.

De acuerdo a la producción en el Distrito en 1994, en ese tiempo se depositaban más de 3,000 t al día por tres compañías mineras (Randall-Roberts *et al.*, 1994). Actualmente sólo operan dos compañías mineras y el depósito de residuos ha disminuido a menos de 2,000 t al día.

## **2.7 Posibles escenarios geoquímicos para los jales**

### **2.7.1 Oxidación y erosión preminería**

Después que se formaron los yacimientos epitermales, hace aproximadamente 28 Ma (Mango, 1992), tanto los cuerpos mineralizados como las rocas encajonantes se erosionaron de

manera diferencial. Las rocas que presentaron alteración silícica se endurecieron y tuvieron gran resistencia a la erosión. El sistema de vetas de la Sierra se encuentra a mayor altura comparado con las vetas de La Luz y de la Veta Madre debido a la alteración silícica tan extendida que tiene (Randall-Roberts *et al.*, 1994).

Las rocas en el Distrito de Guanajuato así como los yacimientos se han erosionado por lo menos 200 m (Randall-Roberts *et al.*, 1994) y el material arrastrado fue el de zonas de bonanza si se considera que a niveles topográficos altos hay leyes mayores (Buchanan, 1979). Vale la pena al menos como idea de exploración geoquímica, considerar que estos minerales económicos deben encontrarse gradiente abajo en los rellenos aluviales del Bajío y que los pies de monte posiblemente contengan clastos con buenas leyes de oro y plata.

La extracción de minerales económicos alojados en las fisuras ha producido oquedades que pueden almacenar miles de metros cúbicos de agua, los flujos subterráneos son controlados por la estructura de las obras mineras. El hecho de que la evaporación (2,000 mm) sea mucho mayor que la precipitación (671 mm) y considerando que la topografía no permite niveles freáticos someros, es de esperar que la zona de oxidación haya sido profunda.

### 2.7.2 Estimación de las cantidades de materiales removidas y volúmenes de residuos

Con el fin de plantear cantidades máximas y mínimas de los materiales que se han removido de las vetas, se desarrollan cálculos basados en volúmenes de la producción de oro en el Distrito y las leyes promedio de los yacimientos. Los datos más confiables de la producción total de oro los proporciona Mango (1992): desde 1560 hasta 1990 se recuperaron 34,850 t de plata y 175 t de oro. En el año de 1976 entró en operación la Compañía Minera Las Torres, explotando un yacimiento de *stockwork* (cerrando sus operaciones en Septiembre del 2003), se elevó notablemente la producción del Distrito; de 1976 a 1990, en el Distrito se producían 2 t anuales de oro (Galindo-Montiel, 1993). Si se considera que esta tendencia anual (2 t de oro) se ha mantenido, entonces de 1991 a 2003 se recuperaron 24 t de oro que aunadas a las 175 que se extrajeron desde 1560 a 1990 dan un total de 199 t de oro. Esta cifra puede cerrarse a 200 t de oro para simplificar los cálculos.

Para proponer un volumen máximo de residuos se toma como ley mínima de Au en los yacimientos  $1 \text{ g t}^{-1}$  y para un volumen mínimo se considera la ley promedio de las zonas de bonanza de  $20 \text{ g t}^{-1}$  (Querol *et al.*, 1988). Asumiendo conservadoramente que los residuos representan 95% del material procesado, puede estimarse que a lo largo de la historia de extracción se han generado un mínimo de 6.33 millones de toneladas (Mt) de residuos y un máximo de 190 Mt. La cifra mínima

es muy baja y lejana de la realidad debido a que las zonas de bonanza son muy localizadas. Si se considera una ley promedio en las vetas del material que se ha movido a lo largo de la historia de  $2 \text{ g t}^{-1}$ , entonces se han generado aproximadamente 95 Mt de residuos.

Dispersos en el área del Distrito existen más de 40 depósitos de residuos entre jales y terreros además de sedimentos de jales de amalgamación en el lecho del río Guanajuato. Los terreros que anteriormente se consideraron material de baja ley han sido y son aprovechados debido a que la “baja ley” fue consecuencia de la baja recuperación del oro que obtenían cuando se aplicó la amalgamación. En el valle de Santa Teresa existen aproximadamente 20 Mt de sedimentos de jales que se están considerando como un yacimiento potencial de oro (contiene leyes de  $0.3 \text{ g t}^{-1}$  de oro) y que en algún momento pueden ser reprocesados (COREMI, 1992).

Considerando un promedio de 95 Mt de residuos y los 20 Mt que al menos existen como sedimentos en el río Guanajuato, en el área del Distrito de Guanajuato hay aproximadamente 75 Mt de residuos como jales y material considerado de baja ley. Esta cifra tal vez resulte alta si se toma en cuenta el reprocesamiento de algunos jales y terreros, sin embargo se han propuesto cifras aún más altas, por ejemplo Carrillo *et al.*, (2003) proponen que en un área de  $100 \text{ km}^2$  alrededor de la ciudad de Guanajuato existen 150 Mt de residuos entre jales y terreros. Para dar cifras más confiables de los volúmenes de residuos, de tal forma que sea posible contrastarlos con los datos que sugiere la historia de producción, se debe desarrollar una cartografía de los residuos, tanto de los depósitos de jales, los terreros con baja ley y de los sedimentos gradiente abajo de las haciendas de beneficio por amalgamación.

### 2.7.3 Procesos de beneficio y tipos de residuos

Las propiedades de los residuos mineros son un reflejo de la mineralogía del yacimiento y son modificados por los tratamientos de extracción a que fueron sometidos los minerales. En el cuadro 2.2 se resumen las características de los residuos según los sistemas de beneficio utilizados.

#### 2.7.3.1 Fundición

La fundición se utilizó en menas de zonas de bonanza donde los minerales podían separarse fácilmente. Se utilizaba óxido de plomo (litargirio) para recuperar al oro y la plata. De 1548 a 1905, la fundición aportó aproximadamente la cuarta parte de la plata recuperada en Guanajuato (Antúnez, 1964). Este método se sigue utilizando con algunas variantes si existen buenas leyes

dentro de los yacimientos. Los residuos son escorias vitrificadas con muy bajo potencial de toxicidad donde el plomo se encuentra en formas insolubles como anglesita ( $\text{PbSO}_4$ ).

Cuadro 2.2 Características de los diferentes tipos de residuos según los procesos de beneficio utilizados en el Distrito de Guanajuato (compilación de Antúnez, 1964, Fernández, 1879, SCMMSTG, 2002).

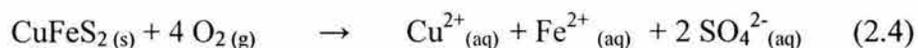
Atributo	Fundición	Amalgamación	Cianuración	Flotación "bulk"
Leyes requeridas	Muy altas, sólo en zonas de bonanza	Antiguamente sólo se trataban materiales con $> 1 \text{ kg t}^{-1}$ de Ag	Depende de la ley de corte, generalmente $> 0.3 \text{ g t}^{-1}$ de Au	$\text{Au} > 1 \text{ g t}^{-1}$ $\text{Ag} > 100 \text{ g t}^{-1}$ $\text{FeS}_2 > 1 \%$
Reactivos e implementos	Madera Litargirio ( $\text{PbO}$ )	Azogue 1 lb Hg por lb Ag $\text{CuSO}_4$ , $2.51 \text{ kg t}^{-1}$	$\text{NaCN}$ 1.5 a $2.7 \text{ g t}^{-1}$ $\text{CaO}$ 4 a $6 \text{ kg t}^{-1}$ pH 10	Amil-xantato de Na Glicoles, pH 7.6
Volumen de los residuos	Del 50 al 90 % del original	Más del 99 % del original	Más del 99 % del original	Del 95 al 99 % del original, según los contenidos de $\text{FeS}_2$
Extensión y movilidad de los residuos	Escorias muy localizadas espacialmente	Vertidos directamente al río, arrastrados y depositados en zonas de baja energía.	Depositados en presas a las que no se desvió el drenaje natural, fuertemente erosionados y arrastrados por más de 5 km	Depositados en presas donde se desvió el drenaje natural, erosión hídrica controlada y eólica intensa si no se recubren
Potencial de generación de acidez y liberación de EPT	bajo, escorias vitrificadas	Durante el beneficio muy alto Actualmente depende de concentraciones de sulfuros residuales	Durante el beneficio muy alto Actualmente depende de concentraciones de sulfuros residuales	Depende de la pirita residual y de la calcita en la ganga, generalmente es bajo
Condiciones de humedad y aireación	Materiales encapsulados no permeables	Depende de las condiciones en que se encuentran los sedimentos	Grano grueso, 50 % $> 0.2 \text{ mm}$ Fáciles de drenar y bien aireados	Normalmente 80 % a -100 mallas. Dos escenarios extremos: <b>Proximal</b> , bien aireado y baja capacidad de retención de humedad (CRH) <b>Distal</b> , mal aireado y alta CRH

### 2.7.3.2 Amalgamación

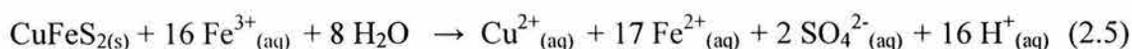
El método de patio ó amalgamación con mercurio se aplicó durante 348 años, de 1556 a 1905. Los minerales de oro y plata se disuelven por la acción complejante del ión cloruro, si existe el ion cúprico, la disolución se favorece. Una vez disueltos el oro y la plata forman una amalgama al entrar en contacto con mercurio (Johnson y Whittle, 1999).

Los minerales se molían en húmedo por varios días, se agregaba una mezcla de sal común y magistral (calcopirita “reverberada” u oxidada que formaba sulfatos de hierro y cobre) y se dejaban en contacto con una capa de mercurio que previamente se había extendido en un piso circular. Antúnez (1964) propone que se usaban 2.51 kg de sulfato de cobre por tonelada de minerales tratados. Cuando la amalgama se saturaba de oro y plata, se removía y el mercurio se recuperaba por destilación. El oro se separaba del concentrado disolviendo la plata en ácido sulfúrico, esta operación se realizaba en la casa de moneda (Fernández, 1879).

Aunque no existen evidencias documentadas de que la amalgamación liberó acidez durante el tratamiento, el proceso llamado de reverberación se refiere a la oxidación de la calcopirita para producir el magistral (sulfato de hierro y cobre), necesario para la formación de la amalgama. En las condiciones que existían por la presencia de calcita en las vetas, la calcopirita inicialmente debió oxidarse a través de la reacción con oxígeno (Plumlee, 1999):



En medio ácido (posiblemente de manera local se oxidaron también granos de piritita y en ausencia de calcita) el agente oxidante es el ion férrico, que produce protones:



Sin embargo si hubo generación de acidez cuando se “reverberaba” la calcopirita, esta fue neutralizada por los carbonatos que también eran molidos.

La eficiencia de la amalgamación era muy baja principalmente por la molienda que dejaba granos muy grandes, el 50 % de las partículas tenía tamaños mayores a 250  $\mu\text{m}$  (Fernández, 1879). Debido a que las eficiencias en la recuperación eran notablemente mayores cuando el oro se encontraba en estado libre (75 %) que asociado con sulfuros (menos del 40 %), parte de las menas también eran oxidadas ó “reverberadas” para liberar al oro de lo sulfuros (Antúnez, 1964).

La amalgamación produjo 26,408 t de plata y durante el proceso se fue con los residuos al menos una cantidad equivalente de mercurio (Antúnez, 1964). Una cifra preliminar del mercurio liberado en el Distrito de Guanajuato es de 30 a 20 mil toneladas, el que posiblemente se encuentre en los sedimentos, gradiente abajo de las haciendas de beneficio. Johnson y Whittle (1999) estiman

que en el territorio Mexicano se liberaron más de 100,000 t de mercurio cuando se aplicó el método de patio. Considerando que todo el mercurio extraído en Almadén, España fue utilizado en las minas de México de 1570 a 1820, Camargo (2002) propone que fueron 117,000 t; por otra parte Nriagu (1994) sugiere que fueron 126,000 t.

Debido a que los residuos fueron vaciados sin ningún control, todos los jales de amalgamación en el Distrito se encuentran como sedimentos en el río, a menos de que hayan sido removidos y explotados por cianuración como ocurrió de 1905 a 1930.

### 2.7.3.3 Cianuración

La cianuración se aplicó en todo el Distrito de 1905 a 1946. La molienda no cambió mucho y los granos quedaban con más del 50 % a un tamaño mayor a 200  $\mu\text{m}$  (Antúnez, 1964). Los jales que resultaron de la cianuración fueron vaciados al cauce del río hasta 1934, posteriormente se depositaron en presas de jales. Todos los jales de cianuración fueron construidos sin considerar obras de desviación del drenaje de la cuenca de depósito y han sufrido erosión. El tamaño de grano favorece la difusión de oxígeno y percolación de humedad y los sulfuros posiblemente se encuentran oxidados. Al igual que el mercurio con el proceso de amalgamación no existen evidencias de las posibles afectaciones al ambiente por el cianuro liberado. Actualmente menos del 20 % de los minerales extraídos en el Distrito se procesan por cianuración.

### 2.7.3.4 Flotación *bulk*

La flotación *bulk* se implantó en el Distrito desde 1946 (Archivo General de la Nación, 1947) y recupera a las fases de sulfuros, principalmente la pirita. Los residuos de flotación en el Distrito de Guanajuato se encuentran empobrecidos en sulfuros respecto a la mena de origen, sin embargo se encuentran varios millones de toneladas de estos jales que pueden representar un riesgo al ambiente porque aún tienen cantidades de sulfuros mayores al 1 % (Ramos-Ramírez, 1991).

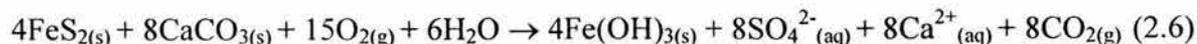
La SCMMSFG utiliza actualmente en su planta de beneficio de 25 a 50 g por tonelada del espumante polipropilenglicol así como de 35 a 50 g  $\text{t}^{-1}$  del colector amil-xantato de potasio, el pH del proceso es entre 7.5 y 8. Ocasionalmente se agrega meta silicato de sodio (10 g  $\text{t}^{-1}$ ) para deprimir a la sílice (Archivos de producción SCMMSFG, 2002). La flotación tiene una eficiencia promedio de recuperación de 85 % de pirita, 87.5 % de oro, 88.6 % de plata y 47.4 % de cobre; el material que no flota (más del 95 % del original) se manda al depósito de jales (SCMMSFG, 2002).

La molienda es un factor muy importante, por ejemplo, la SCMMSFG muele el material dejando el 80 % a < 100 mallas (250 micras) y en los molinos, se tiene un desgaste de las bolas de 2.6 kilos de hierro-bola por tonelada de material molido; este material termina en los depósitos de jales (SCMMSFG, 2002). La Compañía minera Las Torres explotaba un yacimiento de *stockwork* donde el tamaño de los granos de sulfuros es pequeño y molía a un tamaño del 80% a < 200 mallas (125 micras).

Los jales de flotación presentan alta variabilidad espacial en sus propiedades, el principal factor que la controla es el origen geológico, ya que las compañías mineras establecidas en el Distrito explotan más de una mina con diferentes condiciones de oxidación. Otra fuente de variación es el método de “aguas arriba” por el que se han construido los jales rellenando las cañadas. Durante la formación del depósito se desarrolla una clasificación gravimétrica: las partículas gruesas sedimentan cerca de la cortina de retención, donde se vacían los lodos y las arcillas migran en suspensión hacia los extremos distales. Los reactivos dispersantes utilizados en la flotación producen la formación de estratos finos, alternándose capas de 5 a menos de 1 cm de grosor con texturas arenosas y arcillosas en cada etapa de depósito. Los estratos arenosos y las zonas proximales tienen alta permeabilidad y se encuentran bien aireados favoreciendo condiciones oxidantes, en las zonas distales se estanca el agua en la superficie y esto favorece condiciones reductoras (Ramos-Arroyo y Siebe-Grabach, 1998). Algunas presas de jales pueden considerarse yacimientos de baja ley de oro y plata, en el Distrito de Guanajuato contienen de 0.15 a 0.54 g t<sup>-1</sup> de Au y de 14 a 42 g t<sup>-1</sup> de Ag (Ramos-Ramírez, 1991); si el precio del oro y de la plata subiera ó se desarrollara un método metalúrgico relativamente barato, estos depósitos representarían un potencial económico.

## **2.8 Hipótesis sobre la generación de acidez en jales y rocas**

Puede estimarse la capacidad de neutralización neta de acidez (CNNA) en los jales cuantificando los moles de minerales generadores de acidez (sulfuros haciendo una especiación de azufre) y los moles de minerales con capacidad de neutralización ó los carbonatos (White et al., 1999). Se asume que la pirita se encuentra en contacto con la calcita y que la oxidación y neutralización ocurren simultáneamente, como se representa (Plumlee, 1999):



Según esta ecuación, se requieren al menos dos moles de calcita para neutralizar la acidez que genera la oxidación de un mol de pirita. Sin embargo, Dold (1999) demostró que la

neutralización se efectúa a pH cercano a la neutralidad, y la especie dominante es bicarbonato ( $\text{HCO}_3^-$ ) y no el carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) como asume la ecuación 2.6. Debido a que el bicarbonato sólo neutraliza un protón y la oxidación por oxígeno genera cuatro moles de protones (ecuación 2.1) se requieren 4 moles de calcita para neutralizar la acidez que genera la oxidación de un mol de pirita.

Ramos-Ramírez (1991) a través de la reconstrucción mineralógica de una muestra de jales de flotación provenientes de la zona central de la Veta Madre, propone una concentración de 1.85 % para pirita y 7.12 % de calcita. Tomando una base de cálculo de 1 tonelada de material, habrá 712 moles de calcita y 153 moles de pirita; aún considerando 4 moles de calcita para estimar la CNNA como plantea Dold (1999), habría un residual de 100 moles de calcita que mantendría el pH de neutro a alcalino si toda la pirita se oxidara.

Los datos propuestos por Ramos-Ramírez son de una muestra compuesta cuyas submuestras provienen de la mezcla de muestras colectadas a lo largo de un mes durante 1989 de los lodos residuales que se mandaron a la presa de jales Valenciana-7 de la SCMMSFG. Las concentraciones de pirita y calcita son consecuencia de los porcentajes que se explotaban de cada mina durante el transcurso del muestreo. Cada mina se encuentra emplazada en diferente litología y con alteraciones hidrotermales características.

Los jales del Distrito de Guanajuato tienen alta variabilidad espacial al menos en la superficie (Ramos-Arroyo y Siebe-Grabach, 1998), por lo que es necesario tomar en cuenta los escenarios identificados en campo y plantear una estrategia de muestreo para distinguir los valores extremos de la CNNA y de potencial de liberación de EPT en función de la procedencia dentro de los yacimientos.

Carrillo *et al.*, (2003) concluyen que los jales del Distrito de Guanajuato son geoquímicamente estables y que debido a la alta relación de carbonatos/sulfuros (12/1), los jales no generarán acidez. Sin embargo, no toman en cuenta la variabilidad espacial ya que no describen los sitios dentro de los jales donde se colectaron las muestras y no hacen un contraste entre las zonas arenosas y arcillosas.

En la figura 2.5 se muestra un corte transversal idealizado de la parte central de la Veta Madre para comparar los contenidos de pirita y calcita en función de la profundidad y del tipo de roca encajonante. Los factores que controlan la concentración de pirita en las vetas son:

a) Tipo de mena. A profundidad incrementa el contenido de pirita y otros sulfuros (Buchanan, 1979, Randall-Roberts *et al.*, 1994). Según la mena, los contenidos de sulfuros siguen la tendencia:

filones > brechas > *stockwork* (Mango, 1992). Además son muy importantes las relaciones texturales entre sulfuros y minerales con baja tasa de intemperismo como cuarzo y feldespatos.

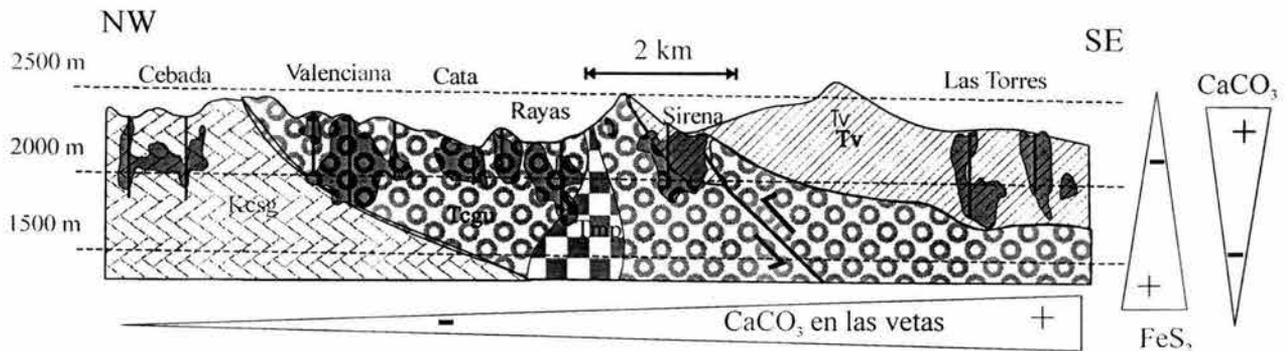


Figura 2.5. Sección transversal de la zona central de la Veta Madre mostrando la distribución de calcita y pirita, exageración vertical 2X. Tmp: intrusivo Peregrina.

b) Condiciones de oxidación naturales. En las menas oxidadas parte de los sulfuros se han transformado y la capacidad de generación de acidez depende de la presencia de minerales secundarios que al disolverse liberan protones (Dold, 1999).

c) Proceso de beneficio. El tamaño de grano de la molienda determina la exposición de los sulfuros a los agentes atmosféricos y controla los aportes de agua y oxígeno. Los procesos de amalgamación y cianuración molían a grano grueso y sólo la fracción de los sulfuros que resultaron expuestos se ha oxidado. La flotación requiere que los sulfuros se encuentren libres para el contacto con los reactivos, la molienda se ajusta a los tamaños de los granos que contienen oro y plata para liberarlos de las matrices de cuarzo y feldespato en que pueden encontrarse encapsulados.

La calcita en los jales es función de su concentración en la ganga y se relaciona con la alteración hidrotermal de las rocas encajonantes. En el cuadro 2.3 se resumen las alteraciones que se presentan en el Distrito de Guanajuato y su influencia tanto en la generación como en la neutralización de acidez. El único tipo de alteración hidrotermal que favorece a la capacidad de neutralización de acidez es la propilítica, que se encuentra muy extendida, por más de 10 km desde el centro de la veta. Es más fuerte en rocas de composición máfica como el CVSG y en intrusivos Mesozoicos (Mango, 1992). La calcita varía desde concentraciones bajas en las minas del Norte (Cebada, Valenciana, Cata y Rayas) hasta ser el mineral de ganga dominante en la mina Las Torres, localizada al Sur (Randall-Roberts *et al.*, 1994).

Cuadro 2.3. Relación del tipo de alteración hidrotermal con características de las rocas. CGA-capacidad de generación de acidez, CNA: capacidad de neutralización de acidez (adaptada de Plumlee, 1999).

Alteración	Productos	Efectos químicos	Efectos físicos	Ubicación en la zona
Argílica	Caolinita, montmorilonita, pirita, clorita	Disminuye CNA Aumenta CGA	Disminuye la permeabilidad en las fracturas por arcillas	En el primer metro en las vetas
Fílica	Cuarzo, sericita, pirita	Aumenta CGA	Disminuye la permeabilidad en rocas y fracturas	Principalmente en intrusivo Peregrina
Potásica	Feldespato potásico, biotita	Grano grueso del feldespato disminuye reactividad	Disminuye permeabilidad	Principalmente en riolita La Bufa
Propilítica	Calcita, clorita, pirita epidota	Aumenta CNA	Disminuye permeabilidad	Muy extendida > 10 km desde el centro de las vetas
Silícica	Cuarzo	Disminuye CNA	Disminuye permeabilidad y aumenta la dureza	Localizada en las vetas, en veta La Sierra extendida

Las rocas que afloran en el Distrito tienen concentraciones bajas de calcita y pirita, salvo la formación Esperanza en el CVSG. Tanto el conglomerado Guanajuato como las rocas volcánicas por naturaleza no contienen carbonatos, a menos que presenten alteración propilítica. La formación Esperanza tiene variaciones fuertes en su estratigrafía respecto a los contenidos de calcita y pirita: en esta unidad se encuentran tanto facies de esquistos negros y dos yacimientos de sulfuros masivos (con altas concentraciones de pirita y metales base) que localmente tienen alta capacidad de generación de acidez así como facies de caliza. No se ha desarrollado aún una cartografía de esta unidad considerando sus diferentes facies y el potencial de generación y neutralización de acidez.

En el cuadro 2.4 se proponen los porcentajes de pirita y calcita en los tres sistemas de vetas y en las zonas dentro de la Veta Madre: en el centro en las minas de La Valenciana Cata y Rayas (VMC profundo), en la zona somera de la parte central en la mina San Vicente (VMC somero) y en la mina Las Torres, al Sur (VM Sur). Se propone que según su origen, los jales resultantes tendrán el orden relativo de cantidades de pirita: VMC profundo (1 a 10 %) > La Sierra (1 a 5 %) ≈ La Luz (1 a 5 %) > VM Sur (1 a 5 % en un *stockwork*) > VMC somero (0-5 %, según la oxidación de la mena).

Para los contenidos de calcita: La Luz (más del 25 %) > VM Sur (10 a 20 %) > La Sierra (5 a 10 %) ≈ VMC somero (5 a 10 %) ≈ VMC profundo (5 a 10 %).

Cuadro 2.4. Cantidades de pirita y calcita según cada veta y zonas dentro de la Veta Madre (VM).

Veta	Tipo de mena y encajonante	% FeS <sub>2</sub>	% CaCO <sub>3</sub>
La Luz	Filón en calizas y volcánicas	1 - 5	> 25
La Sierra	Brechas y stockwork en andesitas	1 - 5	5 - 10
VM centro Somero oxidación	Filón en conglomerado y f. Esperanza	0 - 5	5 - 10
VM centro profundo	Brechas en conglomerado y f. Esperanza	1-10	5 - 10
VM Sur	Stockwork en riolita	1 - 5	10 - 20

Puede plantearse también un orden relativo de la CNNA que tendría cada yacimiento: La Luz > VM Sur > VMC somero ≈ La Sierra ≈ VMC profundo. Los jales que provienen de las zonas bajas de los yacimientos pueden tener capacidad de generación de acidez debido a los altos contenidos de sulfuros en la mena, la cantidad de calcita presente en la ganga (dependiente del tipo de alteración hidrotermal en cada sección del yacimiento) es el factor que controlará la generación de acidez.

## 2.9 Conclusiones

La compilación de la historia de extracción en un Distrito minero es muy útil para plantear hipótesis sobre los escenarios ambientales que pueden presentarse. En el Distrito de Guanajuato se han generado aproximadamente 95 Mt de residuos provenientes de vetas epitermales, algunos jales pueden tener capacidad de generar acidez y liberar los EPT que contienen (As, Cd, Cu, Pb, Se y Zn de las vetas) además de Hg por la amalgamación y cianuro.

El vertido de los jales de amalgamación al río Guanajuato ha ocasionado varias inundaciones de consecuencias catastróficas además pueden provocar impactos adicionales al ambiente por la presencia de EPT y mercurio residual.

Los residuos de cianuración fueron vaciados al río de 1895 a 1934, hasta que se construyeron los primeros depósitos de jales, sin embargo de 1934 a 1946 no se contemplaron obras de desviación del drenaje natural y estas estructuras pueden estar fuertemente erosionadas. Comparativamente, los jales de flotación construidos desde 1946 si consideraron la desviación del drenaje en las cuencas de depósito.

Trabajos preliminares muestran que los jales no han presentado en la actualidad liberación de acidez debido a la mayor cantidad de calcita respecto a pirita. La presencia de pirita y calcita en las rocas depende del tipo de alteración hidrotermal. La alteración argílica, que se encuentra muy localizada en las vetas, aporta pirita; y la propilitica, que se encuentra muy extendida en el distrito, es el único tipo de alteración que aporta calcita y favorece a la capacidad de neutralización de acidez. La pirita varía en cada veta, se ha observado que los contenidos en las vetas siguen el orden relativo: VMC profundo > La Sierra  $\approx$  La Luz > VM Sur > VMC somero.

Las rocas en el Distrito no contienen calcita, salvo las propilitizadas y las facies de caliza de la formación Esperanza en el CVSG. La calcita varía desde concentraciones bajas en las minas del Norte (Cebada, Valenciana, Cata y Rayas) hasta ser el mineral de ganga dominante en la mina Las Torres, localizada al Sur.

Según el yacimiento de origen existe un orden relativo del potencial de neutralización de acidez: La Luz > VM Sur > VM centro somero  $\approx$  La Sierra  $\approx$  VM centro profundo. Los jales que tienen como origen las partes bajas de los yacimientos son los que tienen mayor potencial de aportar acidez y EPT al ambiente en el Distrito minero de Guanajuato.

## **2.10 Referencias bibliográficas**

- Antúnez E.F., 1964. Monografía Histórica y Minera del Distrito Minero de Guanajuato, México, Consejo Nacional de Recursos Naturales no Renovables, publicación 17-E, 589 p.
- Archivo General de la Nación (AGN), Dirección del Archivo Histórico Central, 1934. Expediente 434.1/211, Se declara el agotamiento de la veta en la mina “La Valenciana”, 30 p.
- Archivo General de la Nación (AGN), Dirección del Archivo Histórico Central, 1947. Expediente 606.1/33, Informe del Gerente General Relativo a las Operaciones de la Sociedad Cooperativa Minero-Metalúrgica “Santa Fé de Guanajuato” No. 1, S.C.L., Noviembre de 1947. Se realizan pruebas metalúrgicas para probar la factibilidad del método de flotación en minerales del Distrito Minero de Guanajuato, 42 p.
- Asociación de Ingenieros de Minas, Metalurgistas y Geólogos de México, A.C. (AIMMGM), 1993. Manual de Presas y Depósitos de Jales, CIGB ICOLD, Boletín 45, 80 p.

- Baker, B.J., Banfield J.F., 2003. Microbial communities in acid mine drainage, *FEMS Microbiology Ecology*, 44, 139–152.
- Buchanan L.J., 1979. The Las Torres mine, Guanajuato, México. Ore controls of a fossil geothermal system, Colorado, Colorado School of Mines, tesis doctoral, 138 p.
- Butzer K., Butzer E., 1997. The “natural” vegetation of the Mexican Bajío: archival documentation of the 16th Century savanna environment, *Quaternary International*, 43/44, 161–172.
- Camargo, J.A., 2002. Contribution of Spanish – American silver mines (1570 – 1820) to the present high mercury concentrations in the global environment: a review. *Chemosphere*, 48, 51-57.
- Carrillo-Chávez A., Morton-Bermea O., González-Partida E., Rivas-Solórzano H., Oesler G., García-Meza V., Hernández E., Morales P., Cienfuegos E., 2003. Environmental geochemistry of the Guanajuato Mining District, Mexico. *Ore Geology Reviews*, 23, 277-297.
- Castro-Larragoitia, J., Kramar U., Puchelt H., 1997. 200 years of mining activities at La Paz/ San Luis Potosí/ México. Consequences for environment and geochemical exploration, *Journal of Geochemical Exploration*, 58, 81-91.
- Clark K.F., Foster C.T., Damon P.E., 1982. Cenozoic mineral deposits and subduction – related magmatic arcs in Mexico, *Geological Society of America Bulletin*, 93, 533–544.
- Comisión Nacional del Agua (CNA), 2000. Manual de Presas de Jales, México, Subdirección General Técnica, Gerencia de Ingeniería Básica y Normas Técnicas, 120 p.
- Consejo de Recursos Minerales (COREMI), 1992. Monografía Geológico – Minera del Estado de Guanajuato, México D.F., Subsecretaría de Minas e Industria básica de la Secretaría de Energía, Minas e Industria Paraestatal, México, primera Edición, 136 p.
- Dold, B., 1999. Mineralogical and geochemical changes of copper flotation tailings in relation to their original composition and climatic setting-implications for acid mine drainage and element mobility: Département de minéralogie, Université de Genève, tesis doctoral, xiii + 230 p.
- Dudka S., Domy C.A., 1997. Environmental impacts of metal ore mining and processing: A Review, *Journal of Environmental Quality*, 26, 590–602.
- Fernández, V., 1879, Práctica del beneficio de minerales de plata auríferos usado en el Distrito de Guanajuato llamado de patio, *La Naturaleza*, 4, 1877–1879.
- Galindo-Montiel, J.Y., 1993. La Producción en el Distrito Minero de Guanajuato Desde el S. XVII Hasta la Epoca Actual. Universidad de Guanajuato, Facultad de Minas, Metalurgia y Geología, tesis de maestría, 357 p.
- Gray N.F., 1997. Environmental impact and remediation of acid mine drainage: a management problem, *Environmental Geology*, 30, 62–71.
- Gross W.H., 1975. New ore discovery and source of silver – gold veins, Guanajuato, México, *Economic Geology*, 70, 1175–1189.

- Guiza R., Rendón F., Baltierra J.J., 1949. Estudio Geológico del Distrito Minero de Guanajuato, Gto. (zona de la veta Madre), México, Instituto Nacional para la Investigación de Recursos Minerales, Boletín 22, 75 p.
- Heald P., Foley N.K., Hayba D.O., 1987. Comparative anatomy of volcanic – hosted epithermal deposits: acid – sulfate and adularia – sericite types, *Economic Geology*, 82, 1–26.
- Humboldt A., 1822. *Ensayo Político Sobre el Reino de la Nueva España*, México, Editorial Porrúa, S.A. Quinta Edición 1991, 698 p.
- Jáuregui de Cervantes A., 1998. *Relato histórico de Guanajuato*, Guanajuato, Gto., Ediciones La Rana, Instituto de Cultura del Estado de Guanajuato, 189 p.
- Johnson, D.A., Whittle K., 1999. The chemistry of the Hispanic – American amalgamation process, *Journal Chemical Society Dalton Translations*, 4238-4239.
- Larocque A.L., Rasmusen P.E., 1998. An overview of trace metals in the environment, from mobilization to remediation, *Environmental Geology*, 33, 85–91.
- Mango, H.N., 1992. Origin of epithermal Ag - Au - Cu - Pb - Zn mineralization on the Veta Madre, Guanajuato, México, Dartmouth College, Hanover, New Hampshire, tesis de doctorado, 138 p.
- Martínez-Reyes J., 1992. Mapa geológico de la Sierra de Guanajuato: Universidad Nacional Autónoma de Mexico, Instituto de Geología. Escala 1:100,000.
- Martínez-Reyes, J., Vassallo L.F., Franco F.J., 1995., *Geología y potencial minero de la porción central – poniente del Estado de Guanajuato*, folleto de divulgación Estación regional del Centro, Instituto de Geología de la UNAM y Dirección de promoción minera de la Secretaria de Desarrollo Económico, Gobierno del Estado de Guanajuato, 70 p.
- Miranda-Gasca M.A., 2000. The metallic ore-deposits of the Guerrero Terrane, western Mexico: an overview, *Journal of South American Earth Sciences*, 13, 403–413.
- Moore J.N., Luoma S.N., 1990. Hazardous wastes from large – scale metal extraction, *Environment Science and Technology*, 24, 1278–1284.
- Nriagu, J.O., 1994. Mercury pollution from the past mining of gold and silver in the Americas, *The Science of the Total Environment*, 149, 167-181.
- Petruk W., Owens D.R., 1974. Some mineralogical characteristics of the silver deposits in the Guanajuato mining district, Mexico, *Economic Geology*, 69, 1078–1085.
- Plumlee G.S., 1999. The environmental geology of mineral deposits in *The Environmental Geochemistry of Mineral Deposits*, Plumlee (ed.), Part a: Processes, Techniques, and Health, Colorado, Reviews in Economic Geology, Society of Economic Geologist, Inc., Colorado, 6A, 71-116.
- Plumlee G.S., Nash J.T., 1995. Geoenvironmental models of mineral deposits – fundamentals and applications In du Bray E.A. (ed.), *Preliminary descriptive geoenvironmental models of mineral deposits: U.S. Geological Survey Open-File Report*, 1–9.

- Plumlee G.S., Smith K.S., Berger B.R., Foley-Ayso N., Klein, D.P., 1995. Creede, Comstock and Sado epithermal vein deposits In du Bray E.A. (ed.), Preliminary descriptive geoenvironmental models of mineral deposits: U.S. Geological Survey Open-File Report, 152–156.
- Querol F.S., Lowther G.K., Navarro E., 1988. Yacimientos Minerales del Distrito de Guanajuato, Gto., en Salas G. P. (ed.), Geología Económica de México: México, Fondo de Cultura Económica, 515-528.
- Ramos–Arroyo Y.R., Siebe–Grabach C.D., 1998. Variabilidad espacial de condiciones geoquímicas en presas de jales: Actas INAGEQ, 4, 51-63.
- Ramos–Ramírez E., 1991. Reconstrucción mineralógica de los jales de Guanajuato y el estudio sobre el seguimiento de las especies químicas contenidas en sus componentes no metálicos, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad de Guanajuato, México, tesis maestro en ciencias, 135 p.
- Randall-Roberts J., 1990. Geology of El Cubo mine and area, Guanajuato, México in Clark, K. F. (Editor) Mexican Silver Deposits Guidebook, Society of Economic Geologists Field Conference: SEG Guidebooks Series, 6, 213–227.
- Randall-Roberts J.A., Saldaña E., Clark K.F., 1994, Exploration in a Volcano-Plutonic Center at Guanajuato, México, Economic Geology, 89, 1722-1751.
- Robertson W.D., 1994, The physical hydrology of mill-tailings impoundments in J.L. Jambor and D.W. Blowes (eds.), Short Course Handbook on Environmental Geochemistry of Sulfide Mine – Wastes, Mineralogical Association of Canada, 1-18.
- Sociedad Cooperativa Minero Metalúrgica Santa Fé de Guanajuato S.A. de C.L. (SCMMSFG), 2002. Archivos de producción de 1977 a 2001: Guanajuato, México, 1460 p.
- Salomons W., 1995. Environmental impact of metals derived from mining activities: Processes, predictions, prevention, Journal of Geochemical Exploration, 52, 5-23.
- Vassallo L.F., Martínez–Reyes J., Paris, J.P., 1996. Estructuras circulares y lineales en el Distrito Minero de Guanajuato, México y su significado en la prospección minera, Revista Mexicana de Ciencias Geológicas, 13, 252 – 257.
- Vasallo L.F., 1988. Características de la composición mineralógica de las menas de la Veta Madre de Guanajuato, Revista del Instituto de Geología, UNAM, 7: 232-243.
- Wandke A., Martínez J., 1928. The Guanajuato Mining District, Guanajuato México: Economic Geology, XXIII, 1, 1-44.
- White III W.W., Lapakko K. A., Cox R. L., 1999, Static test methods most commonly used to predict acid-mine drainage: practical guidelines for use and interpretation: in The Environmental Geochemistry of Mineral Deposits, Plumlee (ed.), , Part a: Processes, Techniques, and Health: Colorado, Reviews in Economic Geology, Society of Economic Geologist, Inc., 6A, 325–338.

## CAPITULO 3

### 3.- Procesos geoquímicos que ocurren en los depósitos de jales: planteamiento de escenarios teóricos para jales del Distrito de Guanajuato.

#### 3.1 Resumen

En este capítulo se describen los procesos geoquímicos que controlan la movilidad de elementos con potencial tóxico (EPT: As, Cu, Pb y Zn) en los depósitos de jales. Se propone el uso del programa PHREEQC2 *for Windows* como una aproximación para conocer el potencial de acidificación y liberación de elementos con potencial tóxico de muestras de jales. Para el desarrollo de las simulaciones se utilizó como archivo de entrada la composición en moles  $\text{kg}^{-1}$  de los sulfuros pirita ( $\text{FeS}_2$ ), arsenopirita ( $\text{FeAsS}$ ), calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ), galena ( $\text{PbS}$ ) y esfalerita ( $\text{ZnS}$ ) de una muestra con concentraciones altas de metales. La muestra proviene de un yacimiento profundo en la parte Central de la Veta Madre (mina de Rayas).

Se considera la oxidación total de los sulfuros contenidos en 1 kg de la muestra en 1 L de agua agregando oxígeno disuelto para conocer el caso extremo de acidificación y de concentraciones de EPT disueltos. A la disolución resultante de la oxidación total se agregó calcita para observar el papel que tiene la variación del pH en el control de la solubilidad de los EPT, ya sea por precipitación de fases secundarias (carbonatos y sulfatos) ó por adsorción en la superficie de ferrihidrita formada in situ. También se simuló la precipitación de sulfuros secundarios al agregar metano para favorecer el proceso de sulfato-reducción.

La solubilidad de As es controlada por adsorción en el rango de pH de ácido a neutro y se libera a pH alcalino. El Cu es controlado por adsorción en ferrihidrita y por precipitación como brocantita [ $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$ ] y malaquita [ $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ ]. El Pb precipita como anglesita ( $\text{PbSO}_4$ ) a pH ácido y de pH neutro a alcalino se adsorbe en ferrihidrita y también puede precipitar como hidróxido [ $\text{Pb}(\text{OH})_2$ ]. El Zn casi no se adsorbe debido a su baja afinidad por los sitios de adsorción en ferrihidrita al competir con otros metales y sólo precipita como  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  a pH superior a 6.5.

Al simular la sulfato-reducción precipitan los sulfuros pirita, calcopirita, galena y esfalerita, no se apreció precipitación de arsenopirita y bajo éstas condiciones el As permanece en solución.

### 3.2 Introducción

En los yacimientos minerales los EPT se encuentran principalmente como sulfuros metálicos y en menor medida como óxidos y carbonatos en las zonas someras que se han oxidado. Los minerales extraídos luego de ser molidos y sometidos a un proceso de beneficio, son confinados en depósitos de jales, donde tienen un tamaño menor a 500  $\mu\text{m}$  y pueden oxidarse por los agentes atmosféricos, generando acidez y liberando los EPT a las fases acuosas.

La figura 3.1 es un modelo de las interacciones entre las fases que coexisten en un depósito de jales. Las fases sólidas pueden clasificarse según su origen y reactividad en: sulfuros que generan acidez al oxidarse ( $\text{FeS}_2$ ,  $\text{CuFeS}_2$  y  $\text{FeAsS}$ ), sulfuros que no generan acidez al oxidarse ( $\text{PbS}$  y  $\text{ZnS}$ ), fases que neutralizan acidez (calcita y algunos aluminosilicatos), fases poco reactivas (feldespatos, cuarzo) y fases sólidas secundarias (carbonatos oxi-hidróxidos y sulfatos).

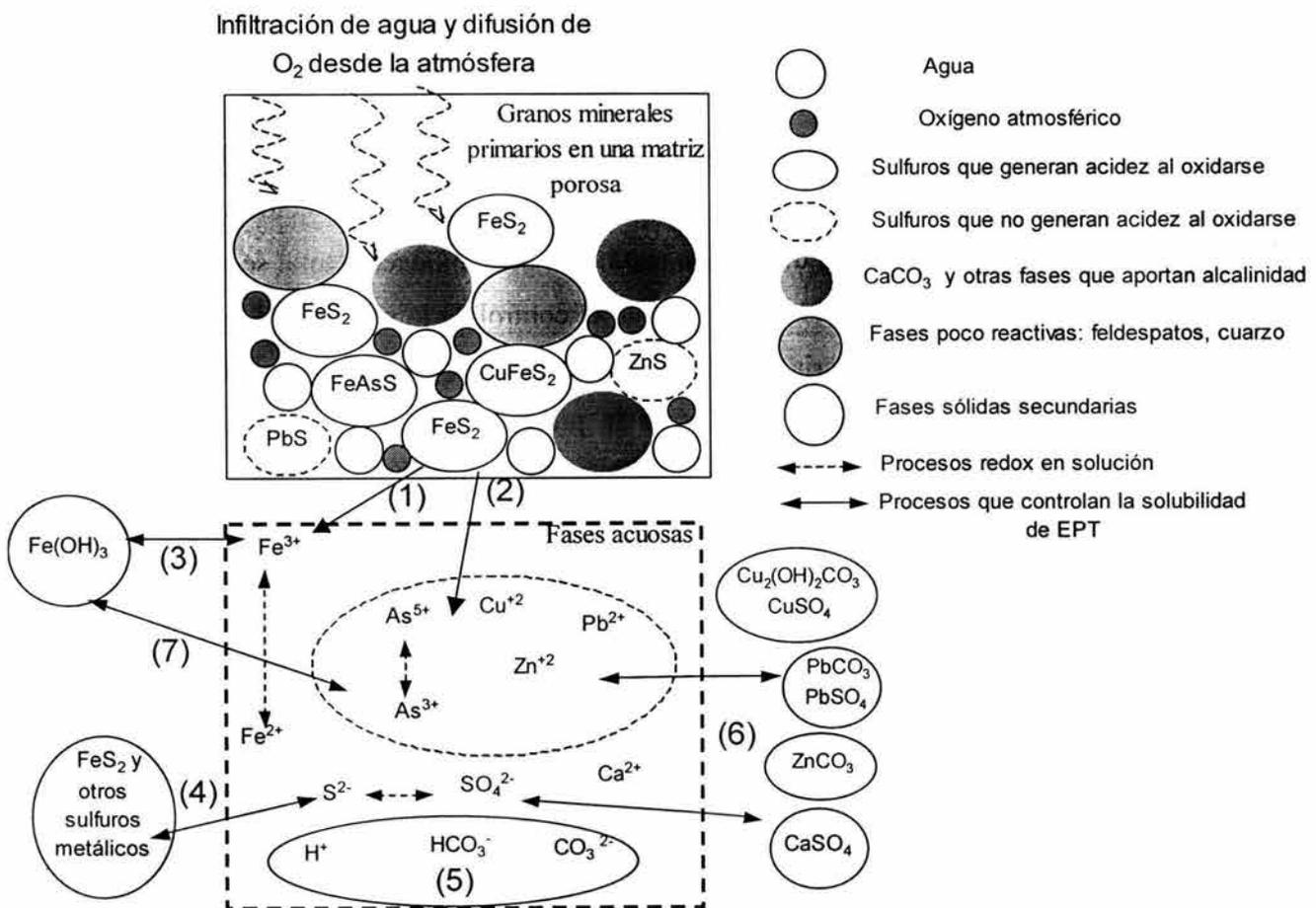


Figura 3.1. Modelo de las interacciones entre las fases minerales que existen en un depósito de jales.

Los procesos que se discutirán se indican por números entre paréntesis, los cuales son:

- Oxidación de sulfuros. Libera acidez, altas concentraciones de sulfatos y EPT a la fase acuosa (encerrados en un óvalo de línea punteada). La oxidación puede ser de naturaleza abiótica, por oxígeno disuelto a valores de pH mayores a 4 (proceso 1); o por el ión férrico, que es utilizado por algunas comunidades bacterianas como aceptor final de electrones, a pH menor a 4 (proceso 2). La oxidación conlleva la hidrólisis del ión férrico que produce ferrihidrita (proceso 3).
- Sulfato-reducción (proceso 4), controla la solubilidad de los EPT al precipitarlos como sulfuros secundarios, genera alcalinidad.
- Neutralización de la acidez por calcita (proceso 5). El equilibrio entre protones y los aniones carbonato y bicarbonato regula los valores de pH y tiene influencia directa en las reacciones de precipitación y adsorción.
- Precipitación de los EPT como sulfatos ó carbonatos (proceso 6), favorecida a pH alcalino; puede ser reversible si vuelve a presentarse acidificación en el medio.
- Adsorción de EPT en la superficie de ferrihidrita y otros oxi-hidróxidos formados in situ (proceso 7). Si hay condiciones reductoras esta reacción se vuelve reversible ya que se disuelve la ferrihidrita liberando a los EPT.

En fase acuosa se presentan reacciones entre los EPT y los aniones mayores ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ) y las especies de EPT disueltas se distribuyen entre libres ó complejadas. Los EPT en disolución precipitan o son adsorbidos según la especie acuosa en que se encuentran. Otras reacciones que también llegan a presentarse en los jales y que no son tratadas en este capítulo son la complejación de los EPT con sustancias orgánicas disueltas y el intercambio catiónico.

En disolución existen pares de especies electroactivas ( $\text{As}^{3+}$ - $\text{As}^{5+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ - $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{S}^{2-}$ - $\text{S}^{6+}$ ). El comportamiento de las especies de As esta bien documentado (Smedley y Kinniburgh, 2002; y el número 19 de 2004 de la revista *Applied Geochemistry* trata del comportamiento geoquímico del As). El hierro y el azufre al presentarse en fases sólidas tienen papeles predominantes en la solubilidad de los EPT. El azufre se encuentra principalmente como sulfuros en los yacimientos, al oxidarse se libera en disolución como sulfato, el cual a su vez es utilizado por comunidades de bacterias sulfato-reductoras que lo transforman en sulfuros (Baker y Banfield, 2003). El ión ferroso se encuentra principalmente como sulfuros, además de formar carbonatos; el ión férrico se encuentra principalmente en los oxi-hidróxidos. En condiciones oxidantes, los oxi-hidróxidos adsorben a los EPT en su superficie; sin embargo en ausencia de oxígeno, estos compuestos son

utilizados por poblaciones microbianas para oxidar a la materia orgánica (Froehlich *et al.*, 1979) y los EPT anteriormente retenidos son liberados. En condiciones reductoras y presencia de sulfuro, los EPT precipitan como sulfuros secundarios.

Se proponen los controles de solubilidad para los EPT que pueden presentarse en los jales del Distrito de Guanajuato en función de las condiciones redox utilizando el programa PHREEQC2 *for Windows* (Parkhurst y Appelo, 1999). Se considera la disolución total de una muestra con altos contenidos de sulfuros metálicos (colectada en un yacimiento profundo en la Veta Madre) por oxígeno disuelto. A la disolución resultante se agregó secuencialmente calcita para contrastar los procesos que controlan la solubilidad de los EPT: precipitación de fases secundarias y la adsorción en ferrihidrita. También se simuló el proceso de sulfato-reducción agregando metano para observar el control por precipitación de sulfuros secundarios.

### **3.3 Oxidación de sulfuros y su cinética**

#### **3.3.1 Definición del potencial redox**

El potencial redox (pe ó Eh) es una expresión de la transferencia de electrones que ocurre en la naturaleza (Langmuir, 1997). Los mecanismos bioquímicos y las reacciones inorgánicas que se producen en el ambiente consumen y generan energía que se manifiesta como flujos de electrones hacia sustancias que tienen en sus átomos orbitales libres y disponibles para su ocupación (especies electroactivas). Las especies electroactivas son de elementos que en las condiciones de la superficie terrestre presentan diferentes estados de oxidación, como por ejemplo el azufre con los iones sulfuro ( $S^{2-}$ ) y sulfato ( $SO_4^{2-}$ ) y el hierro con los iones ferroso ( $Fe^{2+}$ ) y férrico ( $Fe^{3+}$ ).

En un sistema natural existen varios pares de especies electroactivas. Cada par define un pe (Eh) con una magnitud numérica característica. El Eh de una fase acuosa podría medirse por potenciometría directa entre un electrodo de referencia y uno inerte (generalmente de Pt), sólo si la reacción es rápida y reversible y si el electrodo es selectivo hacia un par redox sencillo. Por lo general, los electrones que producen el potencial que genera la lectura en el electrodo provienen de un proceso que involucra a más de un par de especies electroactivas y que no se encuentran en equilibrio mutuo de transferencia de electrones (Nordstrom, 1986).

Las ecuaciones donde intervienen especies electroactivas no necesariamente representan reacciones químicas que ocurran en la realidad: el concepto de electrón libre en solución acuosa es sólo un modelo para expresar este proceso y siempre se produce una reacción complementaria para abastecer o consumir los electrones (Stumm y Morgan, 1981).

Para cuantificar el potencial redox, se utiliza por convención el electrodo estándar de hidrógeno (SHE, por sus siglas en inglés), que consiste de un electrodo de platino en contacto con una solución de protones de actividad ( $a_{H^+}$ ) igual a 1, a una presión de 1 atmósfera y a una temperatura de 25°C (figura 3.2 a).

En la figura 3.2 b) se muestra una celda electroquímica, compuesta por dos medias celdas, A y B, conectadas por un puente salino que funciona como conductor de electrones. En la media celda A, el electrodo de platino idealmente se comporta como un medio inerte de transferencia de electrones hacia ó desde la disolución. Considerando al par  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$ , la reacción del electrodo se representa por la ecuación:

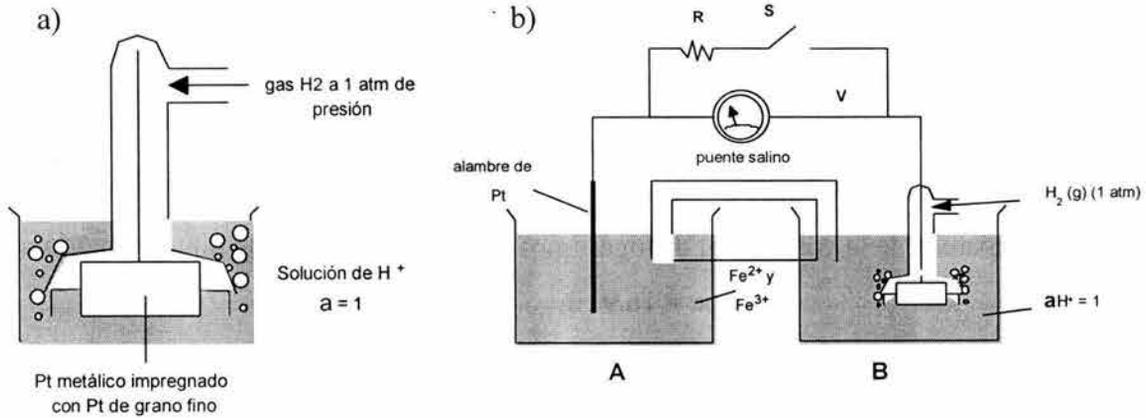


Figura 3.2. a) Electrodo estándar de hidrógeno y b) celda electroquímica para cuantificar cambios de potencial redox, adaptadas de Stumm y Morgan (1981).

Si la reacción 3.1 procede hacia la derecha, el electrodo de Pt remueve electrones desde A, si procede hacia la izquierda, el electrodo abastece de electrones a la solución. Sólo se produce reacción si el electrodo se encuentra conectado con una fuente o un sumidero de electrones, (fuerza electromotriz o  $E_h$ ), de tal manera que el potencial eléctrico que adquiere el electrodo refleja la tendencia de los electrones a "escapar" hacia la disolución. Por convención la tendencia se representa como una "actividad de electrones"  $ae^-$ , por analogía con el pH se asume:

$$pe = -\log_{10} ae^- \quad (3.2)$$

La constante de equilibrio para la reacción (3.1) es:

$$K_{eq} = a_{Fe^{2+}} / (a_{Fe^{3+}} ae^-) \quad (3.3)$$

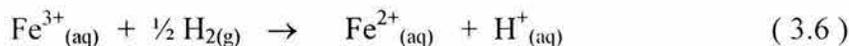
o en términos de  $ae^-$ :

$$ae^- = K_{eq} aFe^{2+}/aFe^{3+} \quad (3.4)$$

Considerando ahora la media celda B, la constante de equilibrio para este caso es:

$$K_{SHE} = PH_2^{1/2}/(aH^+ ae^-) \quad (3.5)$$

Si se promueve intercambio de e<sup>-</sup>s en las dos medias celdas, se produce la reacción global:



La dirección de la reacción sigue una tendencia a moverse desde la media celda que tiene mayor actividad de electrones hacia la de menor actividad. Con un voltímetro (V) se puede registrar la diferencia de potencial (Eh) entre los dos electrodos, debido a que por convención el potencial del SHE es cero; Eh representa el potencial de electrodo para la media celda A.

La cantidad de electrones en una solución (su nivel redox ó Eh), se expresa en unidades de volts (V) o en unidades de actividad de electrones (ae<sup>-</sup> o pe). Eh y pe se relacionan por la ecuación:

$$pe = Eh (F)/2.303 RT \quad (3.7)$$

Donde F es la constante de Faraday (9.648 x 10<sup>4</sup> C mol<sup>-1</sup>)

R la constante universal de los gases (8.314 J °K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>)

T la temperatura absoluta (°K), se considera la temperatura estándar 25°C ó 298° K.

2.303 aparece de la conversión de logaritmos naturales a log<sub>10</sub>. Sustituyendo las constantes:

$$pe = 16.9 Eh \quad (3.8)$$

La energía libre de Gibbs puede relacionarse con el voltaje desarrollado por una reacción en una celda electroquímica, considerando a la ecuación (3.6):

$$\Delta G_{reacción} = \Delta G^0 + RT \ln [(aFe^{2+})(aH^+)]/[(aFe^{3+})PH_2^{1/2}] \quad (3.9)$$

Y dado que, por convención, aH<sup>+</sup> = PH<sub>2</sub> = 1;

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln aFe^{2+}/aFe^{3+} \quad (3.10)$$

Puede considerarse a la energía electroquímica como una expresión de la energía libre:

$$\Delta G = -nFEh, \text{ ó en estado estándar: } \Delta G^0 = -nFEh^0 \quad (3.11)$$

Donde n es el número de electrones transferidos

Dividiendo la ecuación (3.10) por -nF:

$$\frac{-\Delta G}{nF} = \frac{-\Delta G^0}{nF} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{aFe^{2+}}{aFe^{3+}} \quad (3.12)$$

Sustituyendo la ec. (3.11):

$$Eh = E^0 - RT/nF \ln aFe^{2+}/aFe^{3+} \quad (3.13)$$

E<sup>0</sup> es el potencial de electrodo estándar para el par Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup>. Los potenciales de electrodo estándar pueden calcularse desde las energías libres estándar de formación (Stumm y Morgan,

1981). La reacción general, que se conoce como la ecuación de Nernst, a 25°C y substituyendo constantes da:

$$Eh = E^{\circ} + \frac{0.059}{n} \log \left( \frac{\text{producto de actividades de especies oxidadas}}{\text{producto de act. esp. reducidas}} \right) \quad (3.14)$$

El factor 0.059 aparece de substituir los valores numéricos de la T a 25° C, F la constante de Faraday y R la constante Universal de los gases.

El potencial redox de un sistema natural puede conocerse por lectura directa con un electrodo, otra aproximación es el uso de la ecuación de Nernst y los datos de concentraciones de especies electroactivas en solución.

Los sistemas expuestos a la atmósfera están en contacto directo con oxígeno, a profundidad su concentración va disminuyendo. El flujo de oxígeno en sedimentos y suelos es controlado por el tamaño de partícula y por el grado de saturación de agua en los poros. Otro factor que limita las concentraciones de oxígeno se debe a su utilización por el metabolismo de poblaciones microbianas. En el cuadro 3.1 se muestra la secuencia de consumo de agentes oxidantes por el metabolismo microbiano. El cambio en las condiciones de aporte de oxígeno y/o materia orgánica vuelve a transformar las condiciones redox y esta secuencia puede revertirse.

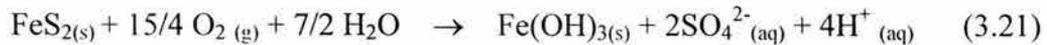
Cuadro 3.1 Procesos de oxidación de la materia orgánica, modificada de Walton–Day (1999) y de Froelich *et al.* (1979).

Proceso	Reacción	No. de reacción	$\Delta G^{\circ}$ * (Kj mol <sup>-1</sup> de glucosa)
Reducción de oxígeno	$CH_2O + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O$	(3.15)	-3190
Reducción de manganeso	$CH_2O + 2MnO_2 + 4H^+ \rightarrow 2Mn^{2+} + 3 H_2O + CO_2$	(3.16)	-3090 Birnessita -3050 Nstutita -2920 Pirolusita
Reducción del nitrato	$2CH_2O + NO_3^- + 2H^+ \rightarrow NH_4^+ + H_2O + 2CO_2$	(3.17)	-2750
Reducción del hierro	$CH_2O + 4FeOOH_{(s)} + 8H^+ \rightarrow 4Fe^{2+} + 7 H_2O + CO_2$	(3.18)	-1410 hematita -1330 FeOOH
Sulfato reducción	$CH_2O + SO_4^{2-} + H^+ \rightarrow HS^- + 2H_2O + 2CO_2$	(3.19)	-380
Fermentación de metano	$CH_2O \rightarrow CH_4 + CO_2$	(3.20)	-350

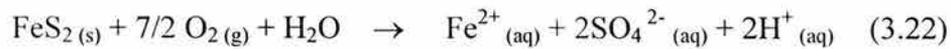
\* $\Delta G^{\circ}$  : energías libres de formación

### 3.3.2 Oxidación de sulfuros y generación de acidez

La generación de acidez en depósitos de jales es controlada por la oxidación de pirita, la cual puede ser abiótica por oxígeno disuelto y biótica por el ión férrico. La tasa de oxidación biótica es de 1 a 5 órdenes de magnitud mayor que la abiótica (Singer y Stumm, 1970). La oxidación abiótica de la pirita, que ocurre a pH mayor a 4 se favorece con un balance adecuado de agua y oxígeno: (Plumlee, 1999):



Se han identificado dos pasos para este proceso, primero hay oxidación del sulfuro por el oxígeno (Singer y Stumm, 1970):



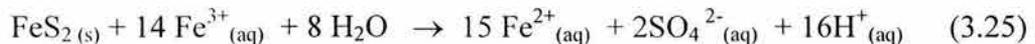
Posteriormente ocurre la oxidación de  $\text{Fe}^{2+}$  a  $\text{Fe}^{3+}$ , también por oxígeno:



La concentración del oxidante férrico disuelto es limitada por la formación de ferrihidrita a pH cercanos a la neutralidad:



Al bajar el pH a menos de 4.0 la bacteria *Acidithiobacillus ferrooxidans* utiliza el ión ferroso para sus actividades metabólicas y lo oxida al estado férrico, el pH ácido favorece que permanezca en solución (Baker y Banfield, 2003). El ion férrico es un oxidante más agresivo que el oxígeno y genera cuatro veces más moles de protones (Plumlee, 1999):



Se han estudiado con mucho detalle las cinéticas de oxidación de pirita a diferentes valores de pH (Nicholson *et al.*, 1988; Moses y Herman, 1991, Nicholson *et al.*, 1990). En la figura 3.3 se muestra la relación de la tasa de oxidación de pirita entre: A) el tamaño de grano y B) la concentración de  $\text{O}_2$  disuelto. En A) se aprecia que la tasa de oxidación incrementa al disminuir el tamaño de grano, a mayor área superficial es más rápida la oxidación. En B) se observa que a bajos niveles de  $\text{O}_2$  disuelto, la tasa de oxidación es más intensa que cuando hay altas concentraciones de oxígeno, disminuyendo la tasa de oxidación hasta llegar a un valor constante. Esto sugiere que la pirita tiene en su superficie un número limitado de sitios que interaccionan con el oxígeno, los cuales llegan a saturarse.

La reactividad de la pirita también depende de la textura y del grado de cristalinidad. La pirita de origen sedimentario tiene mayores áreas superficiales disponibles al oxígeno que la de origen hidrotermal, debido a texturas framboidales y microcristalinidad (Nicholson *et al.*, 1988).

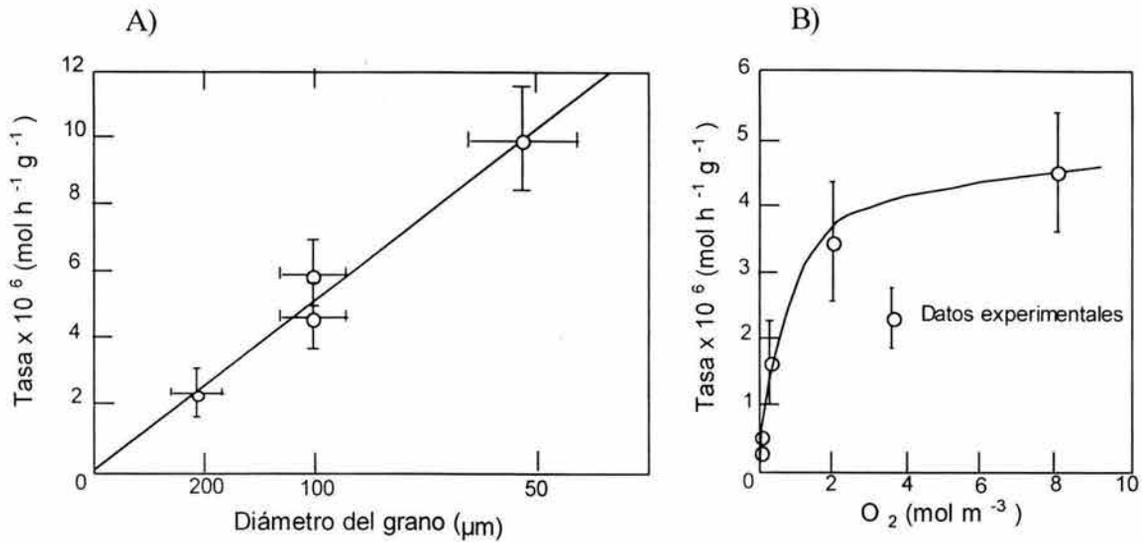


Figura 3.3. Tasas de oxidación de la pirita y su relación con A) el tamaño de grano y B) concentración de oxígeno disuelto (modificada de Nicholson *et al.*, 1988).

Nicholson *et al.* (1990), a través de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X, demostraron que en la superficie de pirita se forma una capa de óxidos de hierro y sulfatos secundarios con un grosor aproximado de 0.6 a 10 μm que reducen la difusión de oxígeno hacia los átomos de azufre. El coeficiente de difusión a través de la capa de óxidos es  $3 \times 10^{-12} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  y sugiere una similitud con sustancias pobremente cristalinas con una estructura abierta pero no con medios porosos, cuyos coeficientes de difusión están del orden de  $10^{-6}$  a  $10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ .

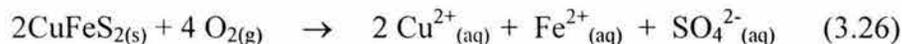
Existen muchos estudios referentes a las tasas de oxidación de sulfuros para predecir la generación de sustancias disueltas (Banwart y Malmström 2001, Bozkurt *et al.*, 2000). Estos modelos comenzaron por el interés metalúrgico de acelerar la oxidación y hacer más eficiente la recuperación de metales (Ritchie, 1994). La tasa media de oxidación de la pirita es de  $5.34 \times 10^{-9} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$  para el rango de pH de 4 a 8 (Nicholson, 1994).

Aunque se conocen muy bien los mecanismos de oxidación de la pirita en medios ácidos y alcalinos y la influencia de diversos agentes químicos, al escalar estas observaciones a residuos con millones de toneladas de materiales no se cumplen las tasas de reacción (Malmström *et al.*, 2000). Existen varias razones para ello, que se discutirán más adelante.

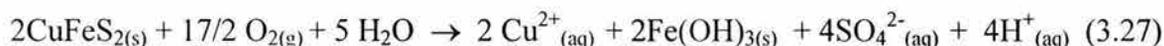
Se han hecho muchos esfuerzos para proponer modelos de predicción del comportamiento de jales (Davis y Ritchie, 1986; Pantelis y Ritchie, 1991; Wunderly *et al.*, 1996 y Lefebvre *et al.*, 2001). Todos se basan en la oxidación de la pirita y dan énfasis a la disponibilidad de oxígeno y sus mecanismos de transporte desde la superficie de los jales a todo el cuerpo del depósito.

Otras reacciones de importancia que ocurren en jales de yacimientos epitermales son la oxidación de calcopirita y arsenopirita (que como la pirita generan acidez al oxidarse) y de la galena y esfalerita, que no generan acidez cuando se oxidan.

La ecuación que describe la oxidación de calcopirita es (Plumlee, 1999):

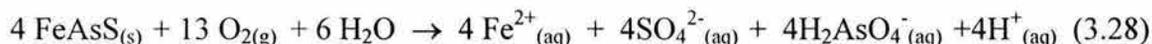


Sin embargo, el ión ferroso no permanece en un ambiente expuesto a la atmósfera, por lo que se produce la hidrólisis y la precipitación de ferrihidrita, que también genera ácido:

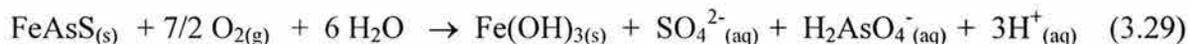


La tasa de oxidación de calcopirita es de 1 a 2 órdenes de magnitud menor que la pirita (Rimstidt *et al.*, 1994).

Mok y Wai (1994) propusieron un mecanismo de oxidación de arsenopirita:

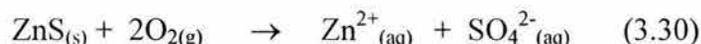


Que también considera la hidrólisis por el ión ferroso:



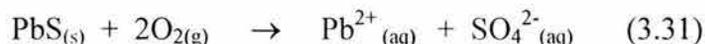
La tasa de oxidación depende del agente oxidante, si éste es el ión férrico, la oxidación de arsenopirita es 10 veces superior a la de la pirita (Rimstidt *et al.*, 1994) y si es oxígeno es menor (Mok y Wai, 1994).

La esfalerita se oxida según la ecuación (Plumlee, 1999):



La oxidación de ZnS puede liberar Cd que normalmente sustituye al Zn debido a que tiene la misma carga y radio iónico similar, la oxidación de la esfalerita ferrosa produce acidez.

La galena se oxida según la ecuación (Plumlee, 1999):



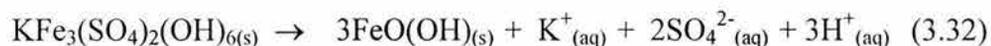
La oxidación de galena produce el sulfato de plomo (anglesita) casi instantáneamente, ya que tiene un producto de solubilidad muy bajo y se forman costras de precipitados secundarios que protegen a la galena de posterior oxidación (Plumlee, 1999).

Una muestra que contiene sulfuros metálicos, aluminosilicatos y calcita presenta resistencia al intemperismo, la textura de los granos de sulfuros es fundamental. Las texturas framboidal y coloforme se oxidan más rápido que las euhedrales con mayor orden cristalino, además los elementos traza en las estructuras cristalinas desestabilizan a los sulfuros (Plumlee, 1999). Si los granos de sulfuros son muy pequeños (menores a 20  $\mu\text{m}$ ) y se encuentran inmersos en una matriz de

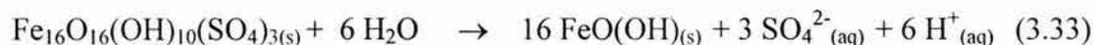
cuarzo ó feldespato, los sulfuros difícilmente se oxidarán a menos que sean expuestos por un molido muy fino (Plumlee, 1999).

Las asociaciones entre sulfuros determinan su potencial de reactividad, por ejemplo Cruz *et al.* (2001a y 2001b) demostraron a través de estudios electroquímicos que el contacto de sulfuros con diferente potencial de oxidación controlan la reactividad de la pirita, promoviendo la oxidación o inhibiéndola. Minerales con bajo potencial de electrodo estándar (ZnS con  $-0.76$  V y PbS con  $-0.13$  V) se oxidan preferentemente cuando están en contacto electroquímico con sulfuros de mayor potencial estándar de electrodo como  $\text{Ag}_2\text{S}$  ( $0.8$  V).

La hidrólisis de algunas sales férricas también es una fuente de acidez, tanto en zonas de intemperismo natural de yacimientos minerales como en depósitos de jales que ya se oxidaron. Los hidroxisulfatos de hierro jarosita  $[\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6]$  y schwertmannita  $[\text{Fe}_{16}\text{O}_{16}(\text{OH})_{10}(\text{SO}_4)_3]$  que se forman en ambientes ácidos y con altas concentraciones de sulfatos, almacenan acidez que puede liberarse en un evento de lluvia (Dold, 1999). La reacción de disolución de jarosita es (Plumlee, 1999):

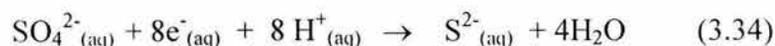


Para la disolución de schwertmannita Dold (1999) propone:

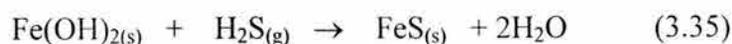


### 3.3.3 Procesos de sulfato-reducción

En los depósitos de jales, en condiciones de ausencia de oxígeno (en zonas inundadas ó a profundidad), puede revertirse el proceso de oxidación y producirse sulfato-reducción; ésta se favorece por la presencia de altas concentraciones de sulfato en sedimentos y por la rápida acumulación de materia orgánica (Rowell, 1981). En condiciones reductoras, la bacteria *Desulfovibrio desulfuricans* tiene un papel muy importante en la sulfato-reducción (Fortin *et al.*, 1996):



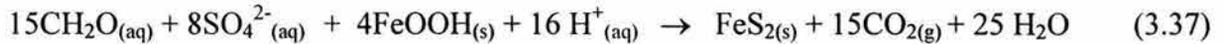
El  $\text{H}_2\text{S}$  formado reacciona con el  $\text{Fe}^{2+}$  presente en solución y liberado de los sedimentos para formar el sulfuro ferroso mackinawita:



Posteriormente se produce una reacción con  $\text{S}^0$  para formar pirita:



La reacción de reducción neta que ocurre es (Walton-Day, 1999):



Puede apreciarse que éste proceso consume acidez, con una relación de 2 moles de sulfato por mol de protones neutralizados. En éstas condiciones los EPT disueltos pueden precipitarse como sulfuros secundarios debido a los valores de productos de solubilidad tan bajos: CuS de  $4 \times 10^{-38}$ , FeS de  $1 \times 10^{-19}$ , PbS de  $1 \times 10^{-29}$  y ZnS de  $4.5 \times 10^{-24}$ ; sin embargo las altas concentraciones de metales en solución pueden inhibir el desarrollo de comunidades bacterianas sulfato-reductoras (Brierley, 1990).

### 3.3.4 Procesos de neutralización de acidez

En muchos depósitos minerales, los sulfuros ocurren intercrecidos o en proximidad a minerales de carbonatos o aluminosilicatos, que tienen capacidad de neutralizar la acidez. Para simplicidad de cálculos estequiométricos se considera que sólo la pirita genera acidez y sólo la calcita la neutraliza, ésto se expresa por la reacción (Plumlee, 1999):



El  $\text{CO}_2$  se reparte entre ácido carbónico ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ) y los iones bicarbonato ( $\text{HCO}_3^-$ ) y carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) según el pH (figura 3.4). Puede formarse yeso si hay saturación de  $\text{CaSO}_4$  en solución y la ferrihidrita puede transformarse en un óxido con mayor orden cristalino.

El intemperismo de calcita puede plantearse a través de las siguientes reacciones, según el pH:

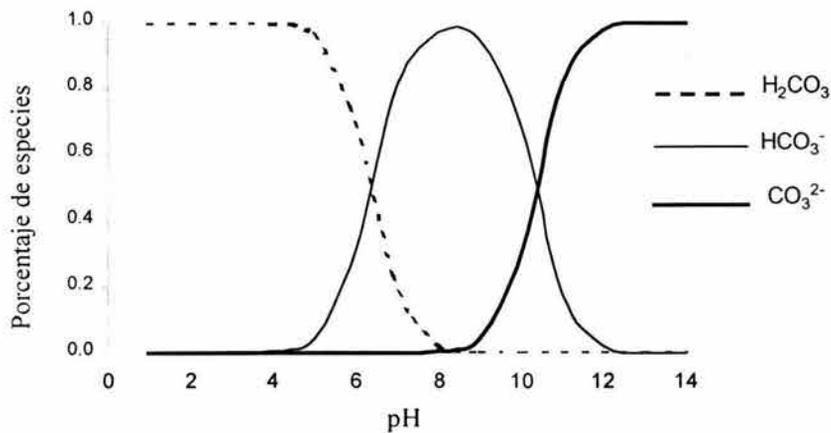
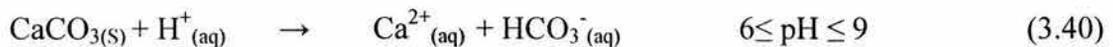
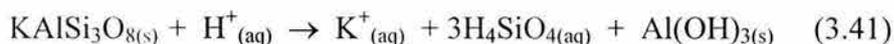


Figura 3.4. Diagrama de distribución de las especies de carbonato en función del pH.

Según la reacción 3.38, serían necesarios dos moles de calcita para neutralizar el ácido que genera un mol de pirita, sin embargo, Dold (1999) sugiere que el rango de pH al que neutraliza la calcita es de 6 a 9, donde la especie dominante es  $\text{HCO}_3^-$ , por lo que en realidad se requerirían 4 moles de calcita para neutralizar la acidez que produce un mol de pirita.

El intemperismo de feldespatos y plagioclasas también consume acidez según las reacciones para feldespato potásico (reacción 3.41) y para la anortita (reacción 3.42):

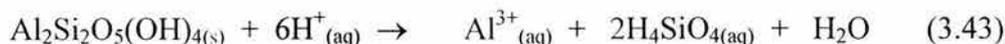


Los minerales se intemperizan selectivamente según la naturaleza de los enlaces químicos. Los enlaces iónicos que se forman a altas temperaturas en minerales como el olivino o la anortita son más fácilmente atacados por el agua que los enlaces covalentes que se forman a baja temperatura como en los minerales cuarzo y albita, según el orden de las series de Bowen (Nahon, 1991).

Con el fin de comparar las tasas de intemperismo, Lasaga (1984) realizó cálculos para estimar los tiempos en que se disolverían completamente esferas de 1 mm a pH 5 de diferentes grupos minerales (Cuadro 3.2).

Puede apreciarse que sólo los minerales calcita (0.1 años), dolomita (1.6 años) y anortita (112 años) podrían actuar para neutralizar la acidez en intervalos de tiempo cortos, menores a 100 años.

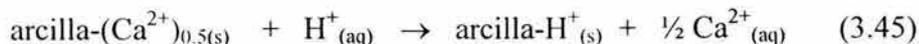
Las arcillas minerales pueden proporcionar capacidad de neutralización de acidez (Deutsch, 1997), a pH menores que los carbonatos, cuando éstos han sido consumidos, como en la disolución de la caolinita:



La presencia de gibsita como fase sólida proporciona una capacidad de neutralización adicional ya que puede consumir protones disueltos, según la reacción:



Los cationes base presentes en los sitios de intercambio en arcillas y la materia orgánica también son una fuente de neutralización. Los protones en el sistema pueden competir por los sitios de intercambio y ser parcialmente retenidos de acuerdo con la concentración en solución de los cationes que compiten. La reacción con calcio intercambiable es:



Como también se comentó, la reducción bacteriana de sulfatos puede proporcionar alcalinidad al sistema por la generación de bicarbonato.

Cuadro 3.2. Tiempo aproximado para la disolución a pH 5 de esferas de 1 mm de diámetro de varios minerales, adaptado de Lasaga (1984).

Mineral	Tiempo de vida (años)
Cuarzo	34,000,000
Caolinita	6,000,000
Muscovita	2,600,000
Microclina	921,000
Albita	575,000
Gibbsita	276,000
Enstatita	10,100
Anortita	112
Dolomita	1.6
Calcita	0.1

El comportamiento de las aguas que drenan de residuos mineros depende de los porcentajes mineralógicos y de las cinéticas de consumo de cada mineral. La calidad de las aguas estará en función de la cantidad de minerales con capacidad de neutralización de acidez y la acidificación sólo se reflejará cuando se consuman estos minerales. La calcita tiene una tasa de disolución promedio de  $1 \times 10^{-5} \text{ mol m}^{-2}\text{s}^{-1}$  (Chou et al, 1989) que es 4 órdenes de magnitud mayor que la de la pirita ( $5.3 \times 10^{-9} \text{ mol m}^{-2}\text{s}^{-1}$ ) por lo que se intemperiza mucho más rápido. La arsenopirita tiene una tasa de oxidación por oxígeno similar a la pirita (Mok y Wai, 1994) y la de calcopirita es aproximadamente la mitad de la de la pirita (Strömberg y Banwart, 1994).

Cada yacimiento mineral y depósito de residuos tendrán un comportamiento característico, en función de la composición mineralógica y de las condiciones geoquímicas del sitio. Se han propuesto varias secuencias de consumo de minerales neutralizadores de la acidez y cada sistema funciona a un pH específico. Por ejemplo Blowes y Ptacek (1994), proponen una secuencia para jales de sulfuros masivos en el lago Elliot, Canadá en donde la calcita regula el pH en el rango de 7 a 6, la siderita de 6 a 4, la gibbsita de 4 a 3.5 y debajo de 3.5 el pH es regulado por la ferrihidrita.

La evolución de la mineralogía es función del pH, del potencial redox y de las concentraciones de sustancias en solución. En la figura 3.5 se muestra un diagrama de la estabilidad de fases de hierro en función del pH y el potencial redox. La pirita es estable en condiciones reductoras, libres de la influencia de oxígeno. La ferrihidrita es el principal producto de la oxidación de la pirita (junto

con el yeso si hay neutralización por carbonatos). La presencia de altas concentraciones de sulfato en condiciones ácidas favorecen la formación de jarosita  $[\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6]$ .

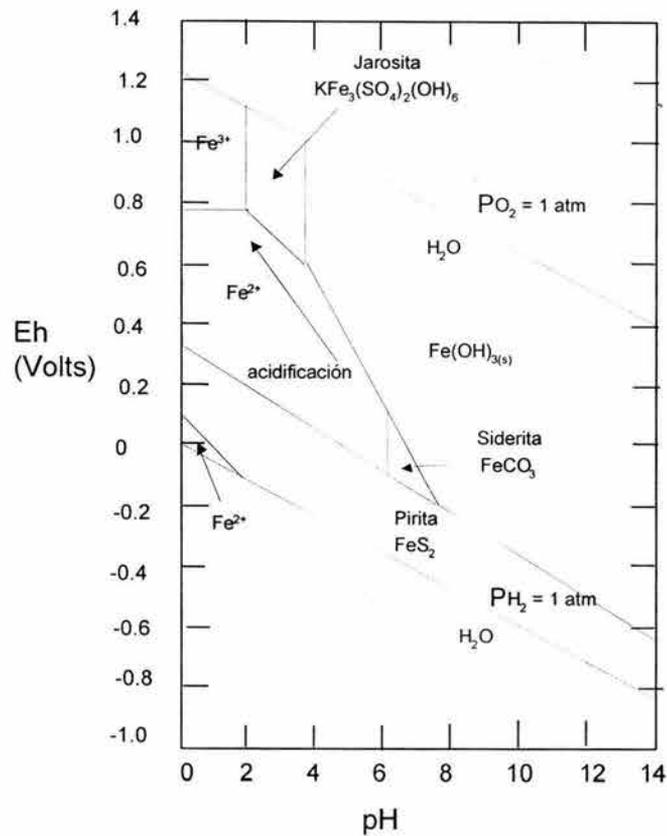


Figura 3.5. Diagrama de pH-Eh para mostrar los campos de estabilidad de fases de hierro ( $a_{\text{Fe}^{2+}} = a_{\text{K}^+} = 10^{-4} \text{ M}$ ;  $a_{\text{S}} = 10^{-2} \text{ M}$ ). Adaptada de Deutsch, 1997.

### 3.4 Métodos para estimar la capacidad de neutralización neta de acidez

La evaluación de la "peligrosidad" de los residuos mineros se evalúa con el balance estequiométrico entre pirita (se asigna a la capacidad de generación de acidez o CGA) y calcita (a la que se asigna la capacidad de neutralización de acidez ó CNA), la diferencia entre CNA y CGA se conoce como la capacidad de neutralización neta de acidez (CNNA).

USEPA (1994), propone tres aproximaciones para conocer los valores de la CNNA en depósitos de jales: pruebas estáticas, pruebas cinéticas y la utilización de modelos geoquímicos. En el capítulo 1 se realizó una descripción sobre el uso de modelos geoquímicos en la predicción del comportamiento de residuos de minas. Las pruebas estáticas son conocidas también como pruebas ABA (de Acid-Base-Account) y son las que se utilizan actualmente para legislar el vertido de residuos de las compañías mineras en los EUA, Canadá y Europa.

Existen varios métodos llamados “estáticos” de estimación del ABA. El original fue propuesto en 1974 en minas de carbón por Sobek (referido en Lawrence, 1990). Se basa en la estimación de azufre total y carbono inorgánico, que se asignan respectivamente a piritita y calcita a través de constantes derivadas de la estequiometría. Los cálculos se expresan en kg-eq de calcita por tonelada de muestra (kg-eq  $\text{CaCO}_3 \text{ t}^{-1}$ ).

Posteriormente, Sobek *et al.* (1978) proponen la evaluación de la CNNA haciendo reaccionar una cantidad de muestra con HCl al 10 % en ebullición, el ácido consumido se cuantifica por titulación con NaOH hasta pH 8.3 y se asigna directamente a los minerales que reaccionarían con los protones generados por la oxidación de la piritita. Este método ha sido duramente criticado ya que no toma en cuenta las diferentes especies de azufre, con capacidad de generación de acidez (sulfuros metálicos como piritita, calcopiritita y arsenopiritita además de sulfatos férricos) y sin capacidad como la galena, la esfalerita y el yeso. Por otra parte el HCl ataca no sólo a los carbonatos más reactivos (calcita y dolomita) sino a carbonatos de Fe y Mn e incluso a fases de aluminosilicatos como anortita, por lo que el valor obtenido es una sobreestimación.

Además durante la titulación del ácido con NaOH también se precipitan hidróxidos metálicos que también favorecen una sobreestimación de la CNNA (White III *et al.*, 1999). Estos métodos suponen que la neutralización se realiza a pH ácido, donde existe el ión  $\text{CO}_3^{2-}$ , el cual puede neutralizar dos moles de protones.

Dold (1999) propone que a  $\text{pH} < 4$  debe considerarse la acidez que produce la hidrólisis de los minerales jarosita y schwertmannita, que también se restan del azufre total. Lawrence y Sheske (1997) proponen modificar el método ABA realizando una descripción mineralógica de las muestras estudiadas y asignando coeficientes de reactividad a cada fase mineral (cuadro 3.3). Paknuc, (1998) refuerza estas ideas desarrollando una aproximación mineralógica para conocer la capacidad de neutralización de acidez y observa que los métodos sobreestiman la CNNA.

Según lo anterior, se requerirían dos moles de calcita para neutralizar la acidez que produce un mol de piritita. Sin embargo, como lo propuso Dold (1999), la neutralización por calcita se produce a pH 7 donde predomina el bicarbonato ( $\text{HCO}_3^-$ ) que sólo tiene capacidad de neutralizar un protón, por lo que en realidad se requieren cuatro moles de calcita para neutralizar la acidez.

Las legislaciones en EU y Canadá establecen que si la estimación de la CNNA es menor a  $-20 \text{ kg-eq CaCO}_3 \text{ t}^{-1}$  de muestra deben realizarse pruebas cinéticas para conocer las tasas de liberación de protones y de neutralización de la acidez. La desventaja de los métodos estáticos es que no proporcionan información sobre las tasas de oxidación de los sulfuros metálicos.

Las pruebas cinéticas consisten en registrar las tasas de los procesos geoquímicos bajo condiciones controladas en laboratorio, sin embargo es muy difícil intentar escalar estos resultados a situaciones que existen en el sitio donde hay millones de toneladas de residuos y no existe control sobre los factores ambientales (Malmström *et al.*, 2000).

Existen diferentes métodos para las pruebas cinéticas, el más utilizado es el de las celdas húmedas (Sobek *et al.*, 1978). Se simulan ciclos de humedad/sequedad para acelerar el intemperismo y se cuantifican las sustancias disueltas para plantear tasas de disolución de minerales. Pueden manipularse factores como la temperatura, los tamaños de partícula, la aireación y la presencia de bacterias; los resultados deben tomarse con reservas ya que estas condiciones pueden ser muy lejanas a las que existen en los depósitos de residuos.

Cuadro 3.3. Grupos minerales con capacidad de neutralización de acidez y coeficientes de reactividad asignados a pH 5 (modificada de Lawrence y Sheske, 1997 y Plumlee, 1999).

Grupo mineral	Minerales típicos	Coefficiente reactividad (pH 5)
Disuelven rápidamente	calcita, cerusita, dolomita, magnesita, estroncianita	1.0
Intemperismo rápido	olivino, anortita, granate, rhodocrosita, siderita, ankerita, brucita, fluorita, labradorita, wollastonita	0.4
Intemperismo intermedio	epidota, hedenbergita, hornblenda, glaucofano, tremolita, actinolita, serpentina, crisotilo, talco, clorita, biotita, diópsido, rodonita, hematita	0.02
Intemperismo lento	albita, oligoclasa, vermiculita, montmorilonita, gibbsita, Caolinita, Magnetita	0.01
Intemperismo muy lento	feldespato potásico, muscovita	0.001
Inertes	cuarzo, rutilo, zircón	0.004

Los estudios en columnas también se han usado para evaluar las tasas de intemperismo (Strömberg y Banwart, 1999). La desventaja que tienen estos estudios es que se realizan sobre muestras empacadas que pierden las condiciones originales de retención de humedad y aireación,

fundamentales para controlar la oxidación. Además son limitados en el tiempo y puede ser que para que se observe generación de acidez se requiere extender los plazos de los experimentos, sin embargo, esto implica costos de operación y analíticos muy altos.

### **3.5 Precipitación y adsorción como controles de la solubilidad de metales**

#### 3.5.1 Precipitación

Uno de los procesos que controla la concentración de EPT disueltos es la precipitación de una fase sólida que lo contiene. La factibilidad de que precipite una fase secundaria desde una fase acuosa puede estimarse a través del producto de actividad iónica (PAI), el cual se define como:

$$PAI = \log 10 [\text{anión}][\text{catión}]/K_{ps \text{ fase secundaria}} \quad (3.46)$$

Siendo  $K_{ps \text{ fase secundaria}}$  el producto de solubilidad de la fase sólida que podría precipitar.

Como criterios de precipitación se utiliza:

si  $PAI < 0$ , el mineral se encuentra subsaturado y puede disolverse

si  $PAI = 0$ , el mineral se encuentra en equilibrio con la solución

si  $PAI > 0$ , puede precipitar la fase mineral desde la fase acuosa ya que se encuentra sobresaturado

Los equilibrios de solubilidad sólo proporcionan los límites superiores de las concentraciones de sustancias en solución y consideran la formación de pares iónicos en solución. Existen en la literatura numerosas bases de datos sobre productos de solubilidad. Los códigos de especiación geoquímica tienen compilaciones de esas bases de datos y proporcionan la opción de mostrar las cantidades de fases secundarias que podrían precipitar. Los valores de las constantes de equilibrio se ajustan según la temperatura del sistema.

#### 3.5.2 Adsorción

La adsorción es la acumulación neta de materia en la interfase entre una fase sólida y una fase acuosa; difiere de la precipitación en que no se desarrolla una estructura molecular tridimensional (Stumm y Morgan, 1981). La adsorción ocurre cuando un ión ó molécula disueltos son fijados en un sustrato sólido. La coprecipitación se da cuando una especie disuelta se incorpora como un componente menor al precipitar una fase sólida (Spósito, 1989).

Los procesos de adsorción son debidos en gran parte a las propiedades fisicoquímicas de las superficies de oxi-hidróxidos de hierro y manganeso. Los óxidos hidratados de hierro y de manganeso son comunes en suelos y sedimentos, donde las condiciones no son fuertemente

reductoras, se presentan como costras y agregados alrededor de los granos de aluminosilicatos y como granos de óxidos con áreas superficiales del orden de  $200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  a  $600 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  (Drever, 1988). Los óxidos tienen en la superficie grupos funcionales hidroxilo que interactúan con la fase acuosa, las cargas en superficie son originadas por protonación o desprotonación de estos grupos. Los complejos formados entre los grupos funcionales en superficies y las especies en fase acuosa se clasifican de una manera análoga a los que existen en solución acuosa: complejos de esfera externa y de esfera interna (Hering, 1995).

Las superficies de los óxidos y arcillas desarrollan carga eléctrica por dos vías principales: por sustituciones isomórficas de iones con valencia diferente o desde reacciones de los grupos funcionales de la superficie con iones en la solución con la que están en contacto. Todas las superficies de los óxidos minerales presentan una variación de la carga en función del pH, estas variaciones se producen por la protonación o desprotonación de los grupos funcionales; cuando una superficie tiene igual porcentaje de grupos funcionales tanto protonados como desprotonados, no hay carga. El pH al que se produce esta ausencia de carga y en el que cambian de carga las superficies se le conoce como punto de carga cero.

En la figura 3.6 a) se ilustra la diferencia entre adsorción y precipitación, en la figura 3.6 b) se muestran las variaciones de carga en la superficie para algunos óxidos metálicos.

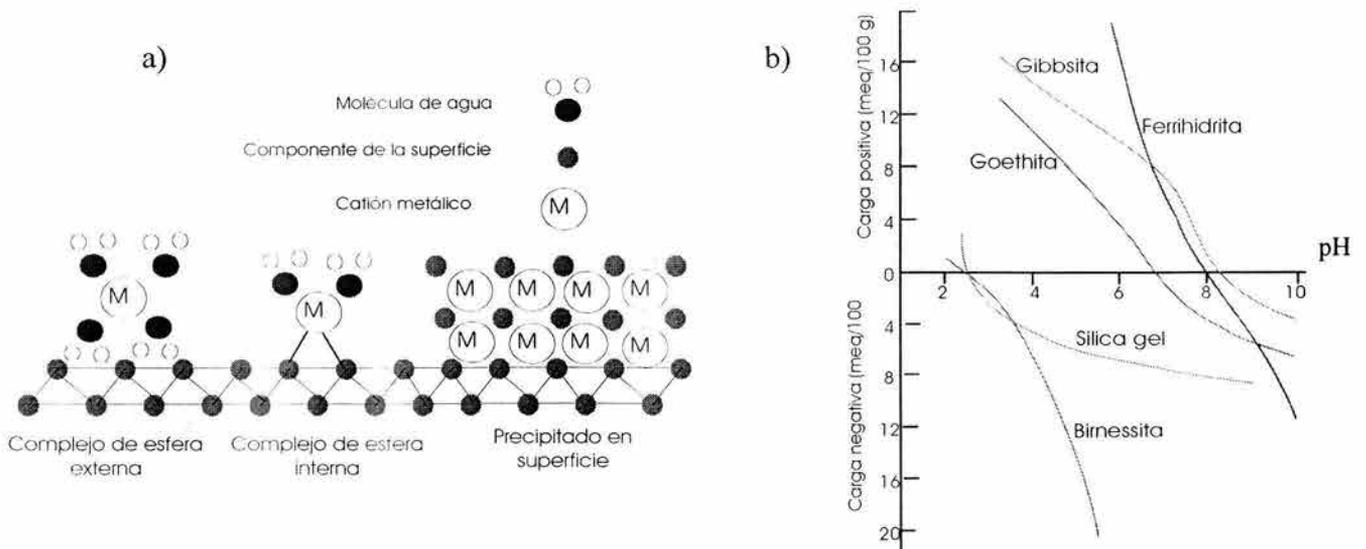


Figura 3.6 a) Formación de complejos de esfera externa e interna y diferencia con la precipitación (modificado de Dold, 1999). b) Variaciones de carga en superficie en función del pH (Langmuir, 1997).

En 3.6 a) se aprecia la formación de complejos de esfera externa, donde no hay un contacto directo entre el catión adsorbido y la superficie debido a que se encuentra hidratado así como la formación de complejos de esfera interna (también llamada adsorción específica) donde hay formación de enlaces entre el catión y la superficie.

La concentración de metales y oxianiones de As y Se disueltos puede ser controlada por procesos de adsorción, en función del pH del medio y de la disponibilidad de sitios para la adsorción, debido a que los cationes mayores pueden estar ocupándolos. Si los óxidos se disuelven debido al cambio de condiciones redox, los metales adsorbidos pueden ser liberados. Los cambios en el pH también pueden favorecer la liberación a la fase acuosa.

En la figura 3.7 se muestran las tendencias teóricas de adsorción tanto para a) cationes como para b) oxianiones. Los cationes a pH ácido no presentan adsorción debido a que las superficies se encuentran protonadas y por lo tanto con carga positiva; a pH alcalinos, la carga en la superficie es negativa y se presentan atracciones electrostáticas con los cationes, por lo que pueden adsorberse. El comportamiento de los oxianiones es inverso, debido al desarrollo de cargas positivas en la superficie a pH ácido.

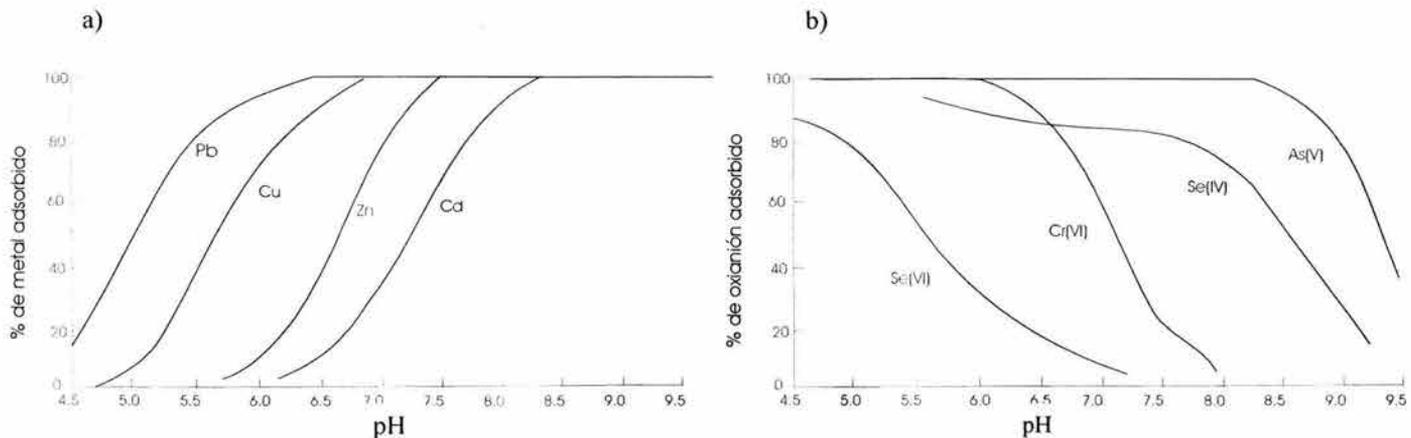


Figura 3.7 Tendencias de adsorción en superficie de ferrihidrita para a) cationes y b) oxianiones, concentraciones en solución de  $[5 \times 10^{-5}]$  M ( adaptado de Smith, 1999).

Existen muchos modelos de adsorción que toman en cuenta las interacciones electrostáticas entre la fase acuosa, la interfase y la superficie además de todos los iones en solución tanto como iones libres, complejados e hidratados. Dzombak y Morel, (1990) publicaron una compilación de las constantes de adsorción en ferrihidrita  $[\text{Fe}(\text{OH})_3]$  y prueban los diferentes modelos de adsorción que se han propuesto: de la doble capa eléctrica, de la capa difusa y de la triple capa (Langmuir, 1997).

### 3.6 Condiciones de los sitios que influyen en los procesos geoquímicos

La oxidación es el factor limitante para la transformación de los metales pesados y el As a especies más móviles, la evolución de las especies químicas depende de las condiciones del sitio.

En la figura 3.8 se muestra un modelo conceptual sobre los flujos de agua y oxígeno en un depósito de jales y su relación con los procesos geoquímicos.

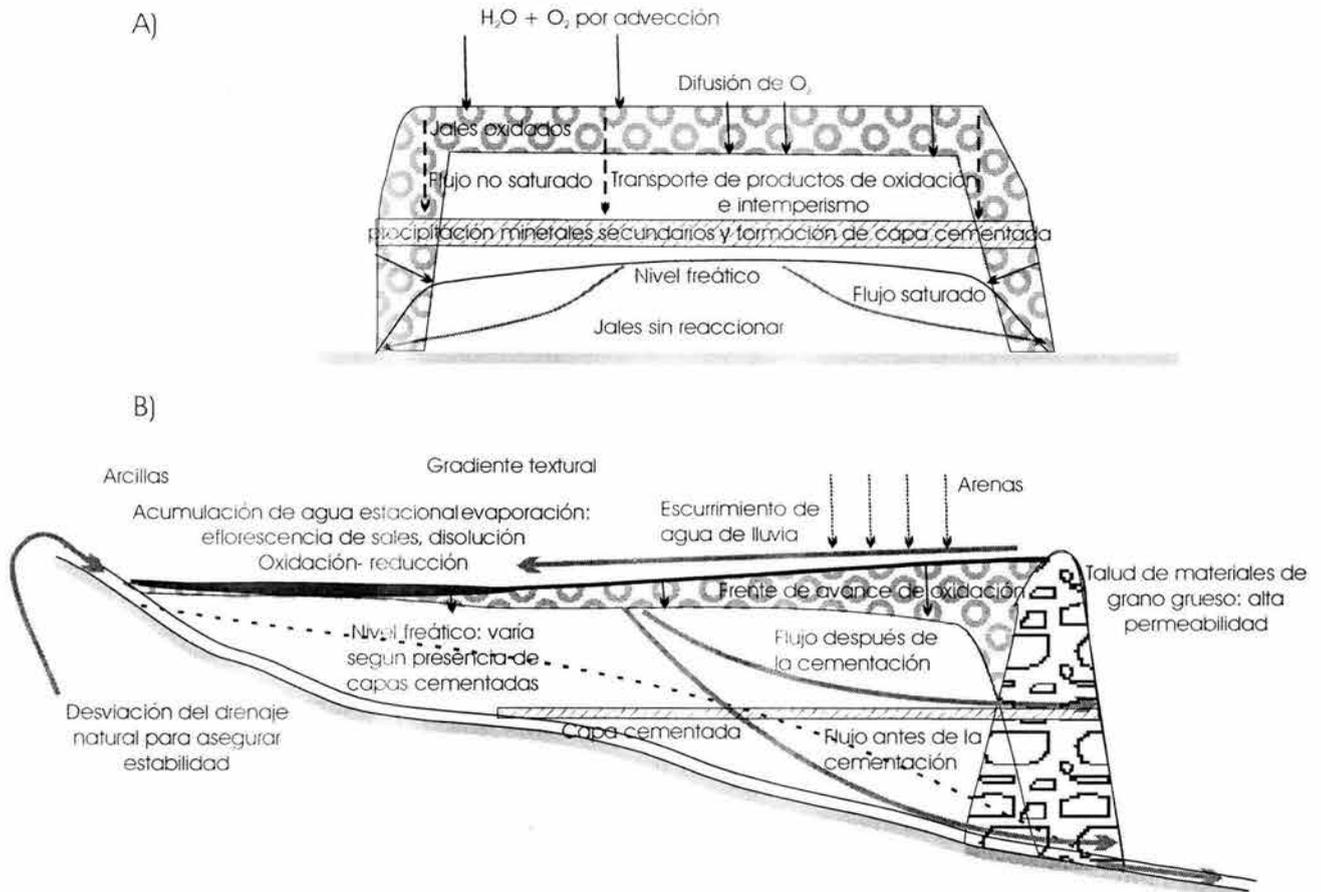


Figura 3.8. Modelo conceptual de flujos de agua y oxígeno en jales y relación con los procesos geoquímicos; A) corte transversal frontal, B) corte transversal longitudinal, modificada de Nordstrom y Alpers (1999).

Un depósito de jales se forma por la acumulación de minerales molidos. Primero se construye una cortina con clastos gruesos que permiten un fácil drenado del agua que transporta a los residuos en suspensión. Esta agua puede encontrarse saturada respecto a algunos minerales secundarios, como yeso y tener altas concentraciones de solutos derivados de los reactivos del beneficio.

Según la distribución de tamaños de partícula en la superficie, hay un flujo preferencial de oxígeno atmosférico hacia el cuerpo del depósito. Este flujo genera un frente de avance donde se oxidan los sulfuros y se liberan altas concentraciones de sulfato y otros iones a las aguas que se

infiltran. Se distinguen tres zonas a profundidad en este frente de avance de oxígeno: 1) zona oxidada cercana a la superficie y a los bordes del depósito (relleno de círculos en la figura 3.8); 2) debajo de esta zona oxidada donde los poros no están saturados existe una zona intermedia con granos que aún no se oxidan y 3) una zona baja, donde los poros se encuentran saturados (abajo del nivel freático en la figura 3.8), donde los sulfuros permanecen sin oxidar (Blowes y Jambor 1990).

El transporte de oxígeno puede ser por tres mecanismos: por advección de disuelto en aguas de infiltración (máximo de  $10 \text{ g L}^{-1}$  a  $25^\circ \text{ C}$ , según APHA-AWWA-WPCF, 1980), por difusión de los gases de poro (cerca de la superficie se tienen los mismos niveles que el atmosférico, es decir 21% en el gas de poro) y por convección (Ritchie, 1994). Los aportes por  $\text{O}_2$  disuelto por advección son insignificantes respecto a la difusión (Walton-Day, 1999).

Los valores de permeabilidad del depósito al aire definen los umbrales donde el transporte es por difusión o por convección. La permeabilidad de los jales al aire depende de los tamaños de partícula y varía desde  $10^{-12} \text{ m}^{-2}$  a  $10^{-9} \text{ m}^{-2}$ . Sobre un valor umbral de la permeabilidad al aire de los sustratos de  $10^{-9} \text{ m}^{-2}$  la convección es el proceso que controla los flujos de oxígeno y abajo de éste, es por difusión (Ritchie, 1994). Las texturas gruesas favorecen más los procesos de convección y en tamaños de grano fino es más favorable la difusión (Lefebvre *et al.*, 2001).

La infiltración de agua de lluvia, aparte de favorecer un medio reactivo, arrastra sustancias en solución, que pueden saturarse respecto a fases que precipitan y forman minerales secundarios, principalmente yeso ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), ferrihidrita [ $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ], jarosita [ $\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_6\text{SO}_4$ ] y schwertmannita [ $\text{KFe}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$ ]; pueden formarse capas cementadas impermeables impidiendo la difusión de oxígeno (McSweeney y Madison, 1988; Blowes *et al.*, 1991). La formación de estas capas cementadas es favorecida por estratos ricos en calcita ya que favorecen la hidrólisis del ión férrico en solución (Dold y Fontboté, 2001).

Los flujos subterráneos de agua dentro de la estructura de los jales están influenciados por la presencia de estas capas, las cuales funcionan como fases que retienen a los EPT por adsorción. Dold y Fontboté (2002) observaron en unos jales en Chile que estos estratos se enriquecen en metales (cobre en este caso) al grado de tener leyes económicas como para volver a procesar los jales. Estos mismos autores resaltan la importancia que tiene el mecanismo de construcción del depósito, ya que cuando se construye un depósito sobre otro abandonado, hay flujos de agua que arrastran elementos hacia el depósito localizado abajo que favorecen la acumulación de fases secundarias y la cementación.

En la superficie de los jales se encuentran dos zonas con condiciones redox contrastantes (figura 3.9). En la zona proximal a la cortina del depósito la textura es arenosa, con buena permeabilidad ( $K= 10^{-4} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ) y los poros no saturados; las concentraciones de oxígeno en el gas de poro disminuyen desde los niveles atmosféricos (21 %) hasta agotarse al oxidar los sulfuros. La extensión del frente de oxidación depende del tiempo que llevan los residuos expuestos a la atmósfera y puede variar desde pocos metros hasta decenas de metros, según la profundidad a la que se forman capas cementadas que no permiten el flujo de oxígeno ni la infiltración de agua.

la zona distal a la cortina tiene textura arcillosa con permeabilidad muy baja ( $K= 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ) y presenta inundación estacional. Inicialmente las aguas estancadas están oxigenadas por el mezclado con el aire ó por el crecimiento de algas que liberan oxígeno, sin embargo si hay acumulación de materia orgánica pueden presentarse condiciones reductoras. Se muestra un perfil teórico del potencial redox para esta zona, donde pueden encontrarse procesos de reducción a profundidades de pocos cm por el consumo de oxígeno, la reducción de los oxihidróxidos de hierro y la sulfato reducción que puede dar lugar a la formación de sulfuros secundarios.

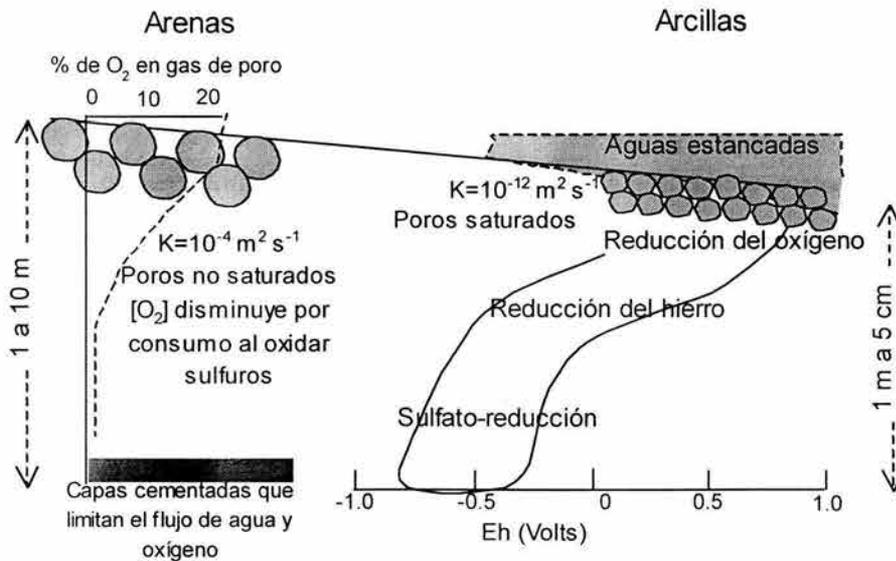


Figura 3.9. Contraste entre las zonas arenosas y arcillosas en los jales y perfiles representativos de oxígeno para zonas arenosas y del potencial redox en zonas arcillosas, adaptada de Waltron-Day (1999).

La disponibilidad de agua y oxígeno y por consiguiente el potencial redox, se relacionan con la estructura del complejo poroso. Tanto la porosidad total como la distribución del tamaño de poros no son propiedades estáticas. Existe un rango muy grande de tamaños de poro, que incluye a los

muy finos o residuales, interlaminares e intercristalinos (menores a un diámetro de 500 nm), poros entre 500 nm y 50 micras, dentro de agregados (poros de almacenamiento), que retienen agua de drenaje y poros mayores a 50 micras, ubicados entre fisuras y agregados, que no retienen agua y que pueden drenar y llenarse con aire (Brady y Weil, 1996). Las propiedades de carga superficial de las arcillas minerales y la presencia de sustancias con grupos funcionales orgánicos favorecen el agrupamiento entre las partículas. La formación de agregados (peds) favorece la presencia de poros interped y la circulación de fluidos. El rango de tamaños de poro, su continuidad y tortuosidad determinan la movilidad de gases y el agua de poro en suelos y sedimentos. Debido a que las tasas de aporte de oxígeno dependen principalmente del arrastre de aire por el drenado de agua en los macroporos, el potencial redox puede asociarse a los patrones de drenaje (Brady y Weil, 1996).

### **3.7 Delimitación de los casos geoquímicos teóricos en jales de Guanajuato utilizando el código PHREEQC2 for Windows .**

Como archivo de entrada para el programa PHREEQC2 for Windows (Parkhurst y Appelo, 1999) se utilizaron las concentraciones en moles  $\text{kg}^{-1}$  de sulfuros de una muestra que tiene muy altas concentraciones de metales y As colectada en un yacimiento profundo de la parte central de la Veta Madre (cuadro 3.4). No se consideraron otras fases (cuarzo ó aluminosilicatos) para no causar interferencias por otros elementos al probar el efecto del oxígeno disuelto en la oxidación y en la posterior reacción de la disolución resultante con calcita y metano. No se consideraron efectos cinéticos como el recubrimiento con fases secundarias, de tal manera que los sulfuros se disuelven completamente.

Cuadro 3.4 Cantidades de minerales consideradas para realizar las simulaciones

Mineral	Moles de mineral $\text{kg}^{-1}$
Pirita ( $\text{FeS}_2$ )	0.95
Calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ )	0.74
Galena ( $\text{PbS}$ )	0.099
Esfalerita ( $\text{ZnS}$ )	0.593
Arsenopirita ( $\text{FeAsS}$ )	0.002

Se realizaron cinco tipos de simulaciones:

1. Poner en suspensión las cantidades de cada sulfuro del cuadro 3.4 en 1 L de agua y agregar secuencialmente oxígeno disuelto (reacción *batch*) hasta lograr la disolución total (disolución

A). Se agregó un total de 10 moles de O<sub>2</sub> disuelto, la concentración máxima que puede encontrarse en aguas bien aireadas es aproximadamente de 10 g L<sup>-1</sup> a 25° C, el equivalente a 0.3125 moles L<sup>-1</sup> de O<sub>2</sub> (APHA-AWWA-WPCF, 1980). Esto implica que teóricamente se agregaba O<sub>2</sub> que llegaba a su nivel de saturación y se consumía, volvía a agregarse O<sub>2</sub> hasta completar los 10 moles (es decir se agregó 32 veces oxígeno para saturar la disolución y cada vez que se agregó fue consumido hasta que se oxidó la totalidad de los sulfuros).

2. Oxidación total de la muestra en condiciones atmosféricas y neutralización secuencial con calcita, permitiendo la precipitación de fases secundarias sin adsorción. Los sulfuros suspendidos en un litro de agua se expusieron a un aporte infinito de oxígeno atmosférico, asumiendo que la disolución permaneció saturada de O<sub>2</sub>. A la disolución resultante (equivalente a disolución A) se agregó calcita secuencialmente para realizar reacciones *batch* hasta un máximo de 5 moles para observar su efecto en la regulación del pH y la precipitación de fases secundarias.
3. Oxidación total en condiciones atmosféricas (disolución A), neutralización secuencial con calcita (reacción *batch*) y adsorción en ferrihidrita formada in situ sin permitir la precipitación de fases secundarias.
4. Agregar calcita secuencialmente a la disolución A y observar el efecto competitivo de la precipitación y la adsorción en ferrihidrita.
5. Hacer reaccionar la disolución A con metano (reacción *batch*) para favorecer el proceso de sulfato-reducción y la precipitación de sulfuros secundarios.

En la figura 3.10 se muestra un esquema de los tratamientos aplicados para evaluar los controles de la solubilidad de los EPT. En el cuadro 3.5 se listan las reacciones que se consideraron en la modelación y sus valores del logaritmo de la constante de equilibrio a 25°C.

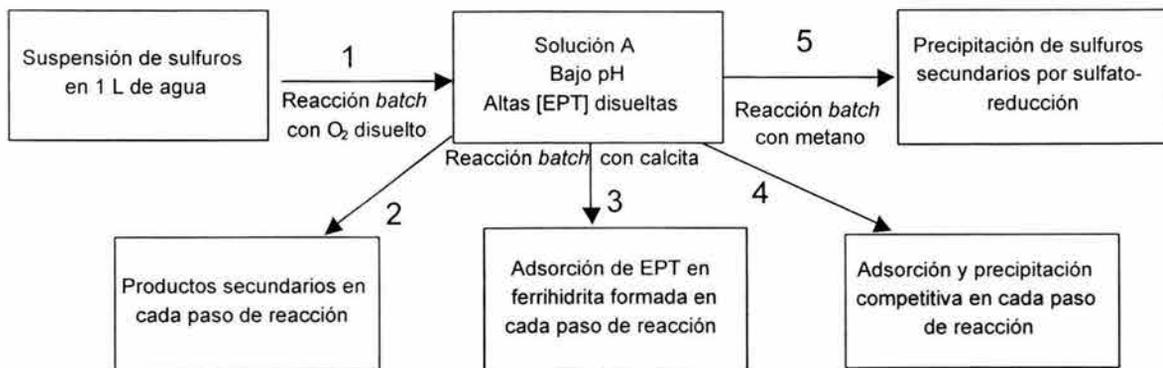


Figura 3.10. Tratamientos aplicados durante la simulación, los números se describen en el texto.

Cuadro 3.5 Reacciones utilizadas en las simulaciones, constantes tomadas de Eary, (1999), las constantes para FeAsS se calcularon con datos de Pokroski *et al.* (2002). Hfo\_wOH<sup>0</sup> se refiere a la superficie de ferrihidrita.

Mineral	Reacción	Log K 25° C (Kcal mol <sup>-1</sup> )
Ox. pirita por O <sub>2</sub>	$\text{FeS}_{2(s)} + \text{H}_2\text{O} + 7/2 \text{O}_{2(aq)} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$	-18.47
Ox. pirita por Fe <sup>3+</sup>	$14 \text{Fe}^{3+} + \text{FeS}_{2(s)} + 8\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{SO}_4^{2-} + 15\text{Fe}^{2+} + 16\text{H}^+$	96.78
Ox. esfalerita	$\text{ZnS}_{(s)} + 2\text{O}_{2(aq)} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{O}_4^{2-}$ (covelita)	-11.61
Ox. calcopirita	$\text{CuFeS}_{2(s)} + 4 \text{O}_{2(aq)} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{Cu}^{2+} + 2\text{SO}_4^{2-}$	-35.27
Ox. Galena PbS	$\text{PbS} + 2 \text{O}_2 \rightarrow \text{PbSO}_4$	-12.78
Ox. FeAsS	$\text{FeAsS} + 3.5 \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{HAsO}_4^{2-} + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+$	-36.49
Anglesita	$\text{PbSO}_4 = \text{Pb}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$	-7.79
Brocantita	$\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4 + 6 \text{H}^+ = 4 \text{Cu}^{2+} + 6\text{H}_2\text{O} + \text{SO}_4^{2-}$	15.34
CaCO <sub>3</sub> pH<6	$\text{CaCO}_3 + 2 \text{H}^+ = \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_{2(g)} + \text{H}_2\text{O}$	9.69
CaCO <sub>3</sub> 6-9	$\text{CaCO}_3 + \text{H}^+ = \text{Ca}^{2+} + \text{HCO}_3^-$	1.855
Cd(OH) <sub>2</sub>	$\text{Cd}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ = \text{Cd}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O}$	13.65
Cerussita	$\text{PbCO}_3 = \text{Pb}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	-13.13
Ferrihidrita	$\text{Fe}(\text{OH})_3 + 3 \text{H}^+ = \text{Fe}^{3+} + 3 \text{H}_2\text{O}$	4.89
Goethita	$\text{FeOOH} + 3 \text{H}^+ = \text{Fe}^{3+} + 2 \text{H}_2\text{O}$	0.5
Yeso	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = \text{Ca}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 2 \text{H}_2\text{O}$	-4.58
Jarosita - K	$\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 + 6 \text{H}^+ = \text{K}^+ + 3 \text{Fe}^{3+} + 2 \text{SO}_4^{2-} + 6 \text{H}_2\text{O}$	9.21
Malaquita	$\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3 + 2 \text{H}^+ = 2 \text{Cu}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_3^{2-}$	-5.18
Otavita	$\text{CdCO}_3 = \text{Cd}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	-13.74
Smithsonita	$\text{ZnCO}_3 = \text{Zn}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	-10.0
Zn(OH) <sub>2</sub>	$\text{Zn}(\text{OH})_2 + 2 \text{H}^+ = \text{Zn}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O}$	12.2
pirita	$\text{FeS}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{Fe}^{2+} + 2\text{HS}^-$	-18.48
esfalerita	$\text{ZnS} + \text{H}^+ = \text{Zn}^{2+} + \text{HS}^-$	-11.62
calcopirita	$\text{CuFeS}_2 + 2\text{H}^+ = \text{Cu}^{2+} + \text{Fe}^{2+} + 2\text{HS}^-$	-35.27
Galena	$\text{PbS} + \text{H}^+ = \text{Pb}^{2+} + \text{HS}^-$	-12.78
FeAsS	$\text{FeAsS} + 3\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+ + \text{e}^- = \text{H}_3\text{AsO}_3 + \text{HS}^- + 2\text{H}^2 + \text{Fe}^{2+}$	-36.52
Ads AsO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	$\text{Hfo\_wOH}^0 + \text{AsO}_4^{3-} + 3\text{H}^+ = \text{Hfo\_wH}_2\text{AsO}_4^0 + \text{H}_2\text{O}$	29.31
Ads HAsO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	$\text{Hfo\_wOH}^0 + \text{HAsO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ = \text{Hfo\_wHAsO}_4^- + \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$	23.51
Ads H <sub>2</sub> AsO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	$\text{Hfo\_wOH}^0 + \text{AsO}_4^{3-} = \text{Hfo\_wAsO}_4^{3-}$	10.58
Ads Cu - d	$\text{Hfo\_wOH}^0 + \text{Cu}^{2+} = \text{Hfo\_wOCu}^+ + \text{H}^+$	0.6
Ads Cu - f	$\text{Hfo\_sOH}^0 + \text{Cu}^{2+} = \text{Hfo\_sOCu}^+ + \text{H}^+$	2.85
Ads Pb-d	$\text{Hfo\_wOH}^0 + \text{Pb}^{2+} = \text{Hfo\_wOPb}^+ + \text{H}^+$	0.3
Ads Pb-f	$\text{Hfo\_sOH}^0 + \text{Pb}^{2+} = \text{Hfo\_sOPb}^+ + \text{H}^+$	4.71
Ads Zn -d	$\text{Hfo\_wOH}^0 + \text{Zn}^{2+} = \text{Hfo\_wOZn}^+ + \text{H}^+$	-1.99
Ads Zn - f	$\text{Hfo\_sOH}^0 + \text{Zn}^{2+} = \text{Hfo\_sOZn}^+ + \text{H}^+$	0.97

3.7.1 Oxidación secuencial por oxígeno disuelto.

Se simuló la adición secuencial de 0, 0.001, 0.01, 0.1, 0.3125 (nivel de saturación a 25° C), 0.5, 0.75, 1, 2.5, 5 y 10 moles de oxígeno disuelto. En la figura 3.11 se muestra la variación en el pH y las concentraciones en solución en mg L<sup>-1</sup> de los EPT liberados.

Al oxidar completamente la muestra, el pH baja hasta valores menores a 1. Desde que empieza a reaccionar el oxígeno disuelto comienza también la liberación de los EPT, sus concentraciones en solución aumentan hasta que se disuelven totalmente los sulfuros metálicos. Las concentraciones máximas disueltas son de 382 mg L<sup>-1</sup> de sulfato, 95.1 mg L<sup>-1</sup> de Fe, 47.1 mg L<sup>-1</sup> de Cu, 38.6 mg L<sup>-1</sup> de Zn, 0.74 mg L<sup>-1</sup> de As y sólo 7x10<sup>-4</sup> mg L<sup>-1</sup> de Pb debido a que precipita como anglesita a pH muy ácido.

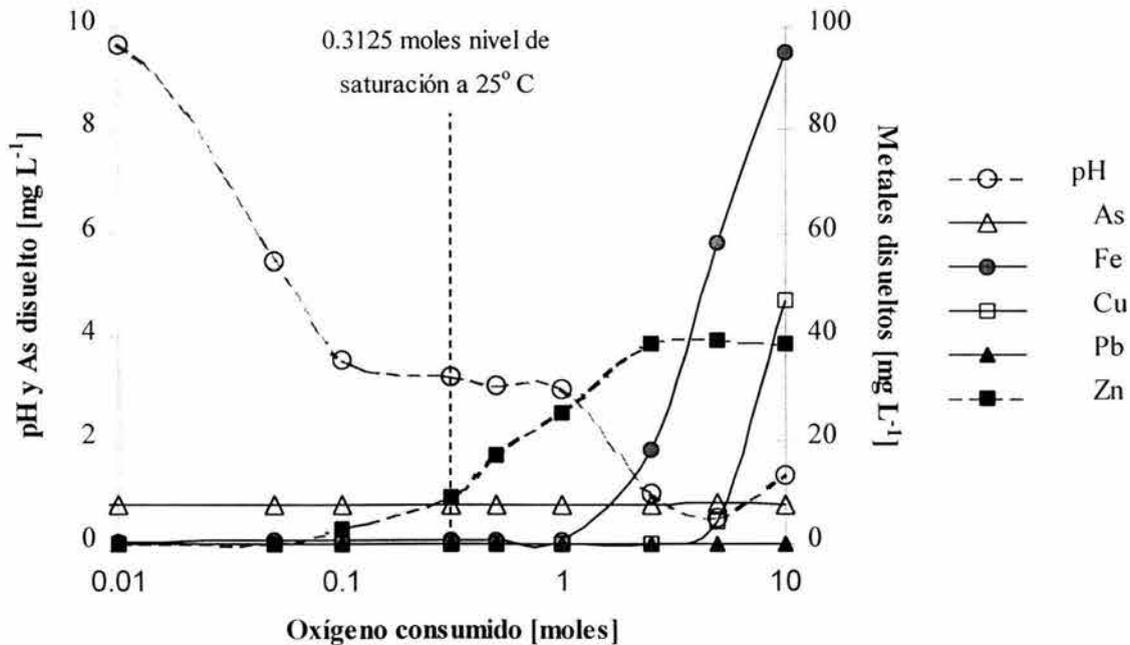


Figura 3.11. Oxidación teórica de la muestra por adición de oxígeno disuelto mostrando las variaciones en el pH y las concentraciones de metales y As liberados en disolución.

El pH inicial, con una concentración de oxígeno disuelto de 0.001 moles es de 9.6. Se observa un primer descenso en el pH desde 9.6 a 3.56, cuando reaccionan 0.1 moles de O<sub>2</sub>. Este descenso se debe a la oxidación de arsenopirita, que genera 4 moles de protones por mol de arsenopirita que se oxida (según ecuación 3.31). Con éste descenso en el pH se libera el total de As: 0.002 M que equivalen a 0.74 mg L<sup>-1</sup>.

Cuando hay 0.3125 moles de oxígeno disuelto, la máxima concentración posible en aguas naturales bien aireadas, el pH es de 2.96. Después de agregar 2.5 moles de oxígeno se presenta un segundo descenso. El hierro va incrementando hasta llegar a 1.7 moles, que equivale a la suma del hierro en pirita (0.95 moles) y calcopirita (0.74 moles). Los metales llegan a su máximo estequiométrico según la cantidad original de los sulfuros.

3.7.2 Oxidación total en condiciones atmosféricas, neutralización con calcita y precipitación de fases secundarias.

Se simuló la oxidación completa de la muestra considerando un aporte infinito de oxígeno. A la disolución resultante se agregó calcita (0, 1, 1.5, 2, 2.5, 2.75, 3, 3.25, 3.5, 4, 4.5 y 5 moles) para observar su efecto en la regulación del pH. En la figura 3.12 se muestra la variación en el pH al agregar calcita y las variaciones en las concentraciones de EPT disueltos.

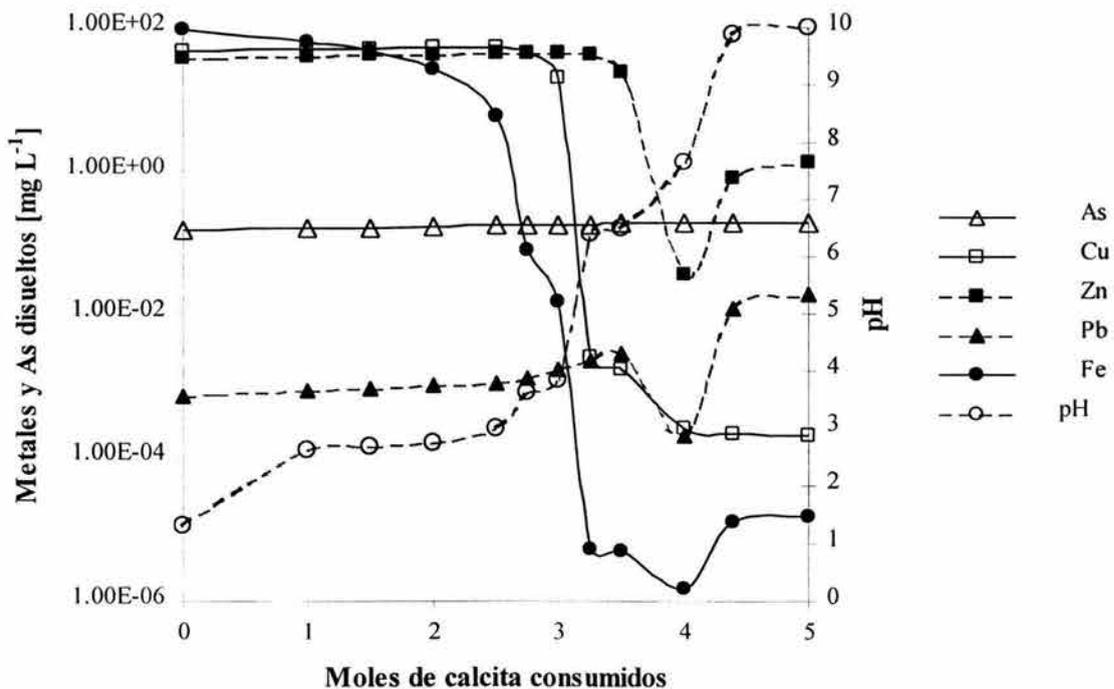


Figura 3.12. Oxidación completa de la muestra por oxígeno en condiciones atmosféricas y variación del pH, del hierro y de EPT (As, Cu, Pb y Zn) que resultan al agregar calcita.

El pH y las concentraciones de EPT en solución no tienen modificaciones fuertes si no hasta que se agregan 2.5 moles de calcita; el pH comienza a subir de 3 a 6.4 con 3.25 moles de calcita. Según los cálculos estequiométricos y la Normatividad que sugiere la EPA (Lawrence, 1990) se

requieren al menos dos moles de calcita por mol de minerales generadores de acidez (1.7 moles de pirita y calcopirita) o sea 3.4 moles de calcita para mantener el pH cercano a la neutralidad. El código PHREEQC2 *for Windows* asume que la neutralización de acidez sucede a pH menor a 4.5, por el ión carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) con capacidad de neutralizar dos protones. El hierro se precipita como ferrihidrita hasta que llega su máximo estequiométrico (1.69 moles).

Las variaciones en el pH permiten evaluar que fases secundarias y en que cantidades pueden precipitar. En la figura 3.13 se muestra la cantidad de fases secundarias que contienen Cu, Pb y Zn que precipitarían al incrementar el pH.

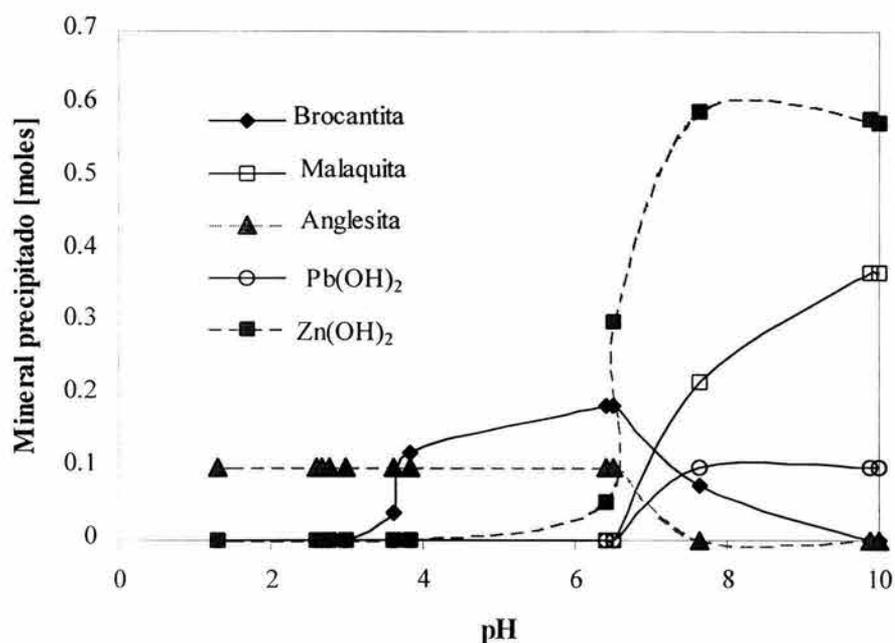


Figura 3.13. Formación de fases secundarias al incrementar el pH agregando calcita a la disolución formada por la suspensión de sulfuros.

Bajo las condiciones simuladas no se apreció una fase de As que controle su solubilidad, y éste permanece disuelto. Al ir agregando calcita, el elemento que precipitaría a un pH menor es el Cu (2.98), que resulta después que 2.5 moles de calcita reaccionan con la disolución ácida. La fase que se forma es brocantita,  $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$  y es dominante en el rango de pH de 3.8 a 7.5; al incrementar el pH la fase que precipita es la malaquita,  $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ .

Las fases que controlan la solubilidad del plomo también dependen del pH, la anglesita es la fase dominante desde el pH inicial, sin calcita (1.3) hasta un pH de 6.5; al incrementar la

calcita y a mayores valores de pH la fase dominante es el  $\text{Pb}(\text{OH})_2$ . El zinc comienza a precipitar como  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  a pH arriba de 3.8.

3.7.3 Oxidación total en condiciones atmosféricas, neutralización y adsorción sin permitir la precipitación de fases secundarias.

Se simuló la oxidación de los sulfuros suspendidos en 1 L de agua con un aporte ilimitado de oxígeno atmosférico. A la disolución ácida resultante se agregó calcita secuencialmente (reacción *batch*) para neutralizar el pH y favorecer la adsorción de los EPT en la superficie de ferrihidrita formada en cada paso de la reacción. En esta simulación no se permitió la precipitación de fases secundarias. Se ajustaron los parámetros de adsorción de tal manera que el número de sitios disponibles para la adsorción incrementara con los moles de ferrihidrita formados in situ. Las constantes que se utilizaron para las reacciones en la superficie de ferrihidrita se listan en el cuadro 3.6.

Cuadro 3.6. Propiedades de la superficie de ferrihidrita (Dzombak y Morel, 1990)

Peso molecular	89 g HFO por mol de Fe
Área superficial	$5330 \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1}$
Punto de carga cero	8.1
Densidad de sitios alta afinidad	0.005 moles sitios por mol de Fe
Densidad de sitios baja afinidad	0.2 moles sitios por mol de Fe

En la figura 3.14 se muestran los porcentajes de EPT adsorbidos en la superficie de ferrihidrita en función del pH. Para el As se aprecia un incremento de 0 a 100 % adsorbido al incrementar el pH de 1.3 a 2.7. A valores de pH mayores a 5, el As se libera y llega a un mínimo de 67% a pH de 7.4, este comportamiento es acorde con lo que se ha reportado para la adsorción de As en superficies de oxi-hidróxidos (Bowell, 1994).

El cobre comienza a adsorberse a un pH de 3.5 y llega a un máximo de 50% del cobre adsorbido a pH de 7.42. El porcentaje de plomo adsorbido va incrementando con el pH, y tiene un máximo a pH 8.16 con 67 %. El porcentaje de zinc adsorbido es menor al 5 % y no es removido de la solución por adsorción.

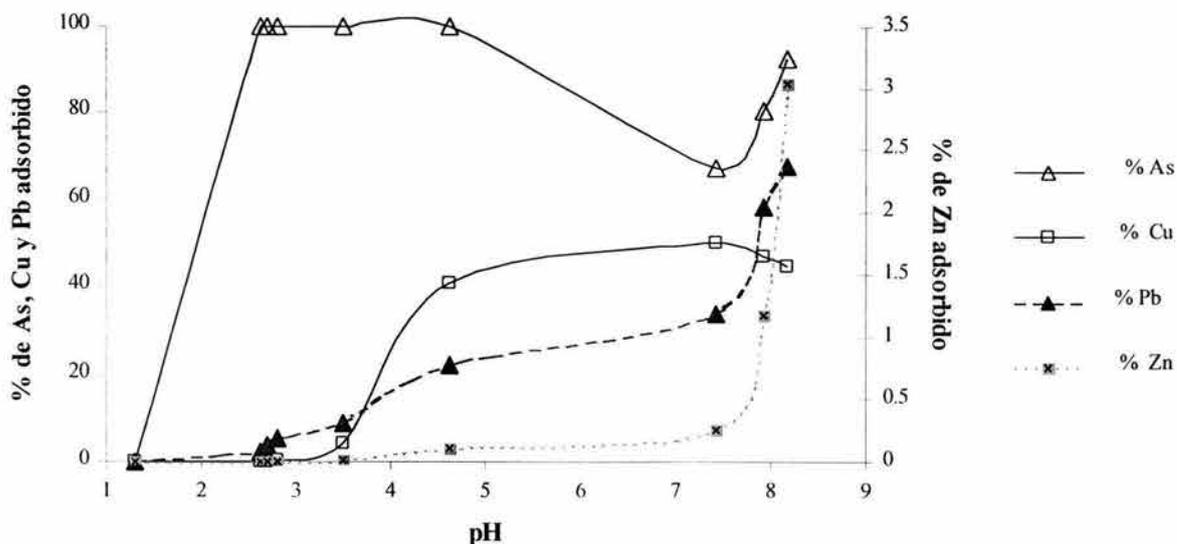


Figura 3.14. Variación de los porcentajes de elementos adsorbidos en ferrihidrita en función del pH.

Las condiciones de simulación son muy extremas debido a las altas concentraciones de metales y As disueltos y el hecho de que los porcentajes de elementos permanecen constantes después de un valor de pH, sugiere que los sitios disponibles para la adsorción se saturan, sin embargo éste es un mecanismo muy eficiente para la remoción de EPT desde una disolución. Simulaciones realizadas con disoluciones diluídas mostraron que casi la totalidad de Cu, Pb y Zn son adsorbidos por ferrihidrita.

3.7.4 Oxidación total en condiciones atmosféricas, neutralización con calcita y adsorción en ferrihidrita permitiendo la precipitación de fases secundarias.

Se simuló la oxidación completa de la suspensión de sulfuros con un aporte ilimitado de oxígeno atmosférico; a la disolución resultante se agregó secuencialmente calcita para incrementar el pH. Se ajustó la simulación para que se llevaran a cabo simultánea y competitivamente reacciones de adsorción y precipitación como controles de la solubilidad de los EPT (Anexo 3). En la figura 3.15 se muestra la variación de EPT en solución al simular competitivamente la adsorción y la precipitación.

El comportamiento de los elementos es muy similar a las simulaciones cuando sólo se permite la precipitación. El arsénico tiene el mismo comportamiento que cuando sólo se simula la adsorción ya que a las condiciones probadas no hay una fase que controle la solubilidad del arsénico y su concentración en disolución disminuye del rango de pH 2 a 3.7 por adsorción en ferrihidrita.

Se describirán las especies que resultarían para Cu (figura 3.16), Pb (figura 3.17) y Zn (figura 3.18) al agregar calcita. Las especies Cu-d, Pb-d y Zn-d se refieren al Cu, Pb y Zn disueltos y Cu-ferr, Pb-ferr y Zn-ferr a las que se encuentran adsorbidas en ferrihidrita.

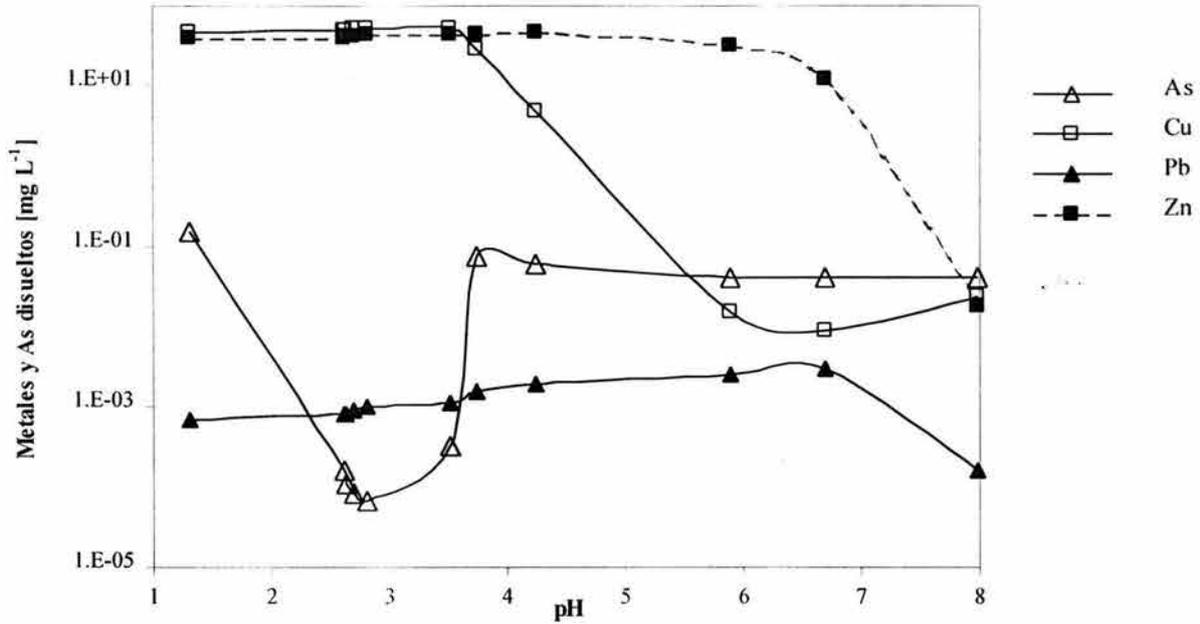


Figura 3.15. Variación de metales y As en solución al simular adsorción y precipitación competitiva.

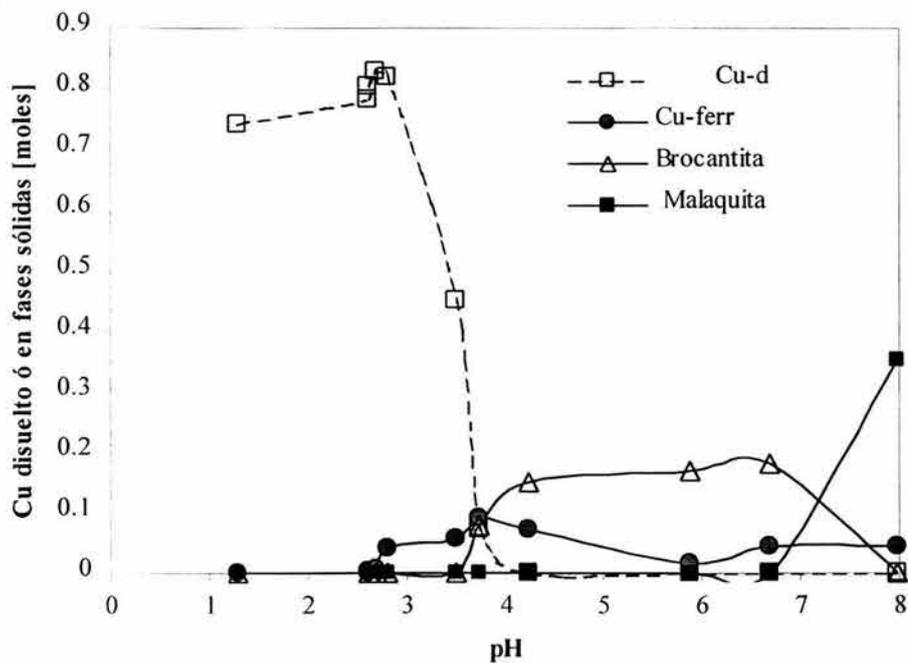


Figura 3.16. Variación de especies de cobre al agregar calcita y desarrollo simultáneo de reacciones de precipitación y adsorción.

Puede apreciarse que el proceso que ocurre primero es la adsorción, que comienza a un pH aproximado de 2.7, manteniéndose constante en el rango de pH de 6.5 a 8, posiblemente los sitios de adsorción se encuentran saturados. A partir de pH 3.7 y hasta un pH de 7 es dominante la brocantita  $[\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4]$  y a un valor mayor de 7 la malaquita  $[\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3]$  es el mineral que controla la solubilidad de cobre. Estas simulaciones consideran condiciones de equilibrio, sin embargo la cinética de adsorción es muy rápida y no es posible contrastar los efectos de la velocidad de reacción.

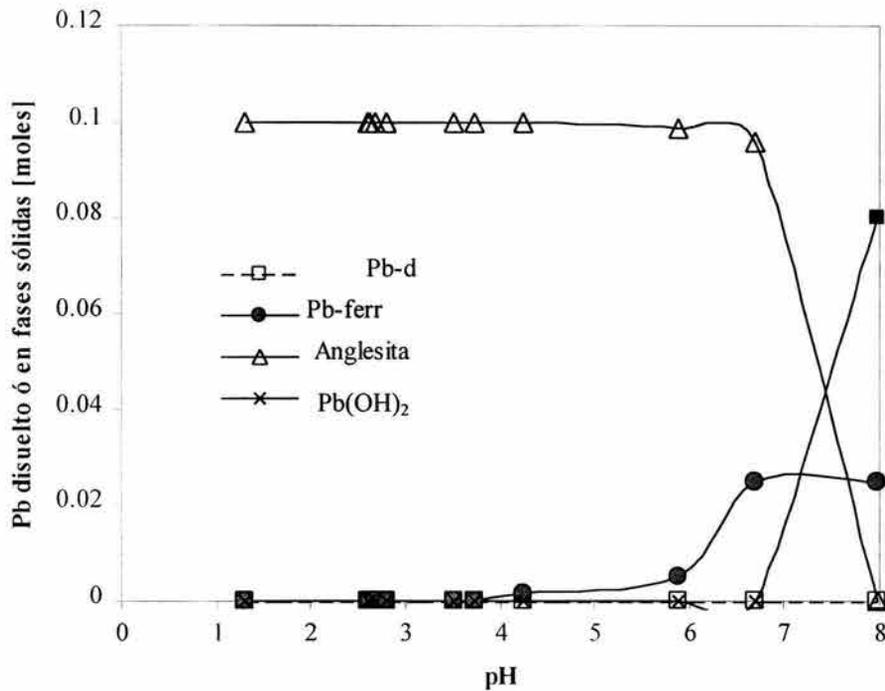


Figura 3.17. Variación de especies de plomo al agregar calcita y desarrollo simultáneo de reacciones de precipitación y adsorción.

En la figura 3.17 se aprecia que la anglesita se forma en condiciones ácidas, al incrementar el pH el plomo puede precipitar como hidróxido. Arriba de pH 6.5 el plomo es controlado por adsorción y se mantiene constante, posiblemente los sitios se encuentran saturados.

En la figura 3.18 se grafican las variaciones de las especies de Zn al incrementar el pH con las concentraciones de calcita. Se aprecia que la adsorción es un control importante en el rango de pH cercano a la neutralidad y la cantidad de Zn adsorbida permanece constante por la saturación de los sitios en la superficie. El hidróxido es la principal fase de Zn a pH arriba de 7.

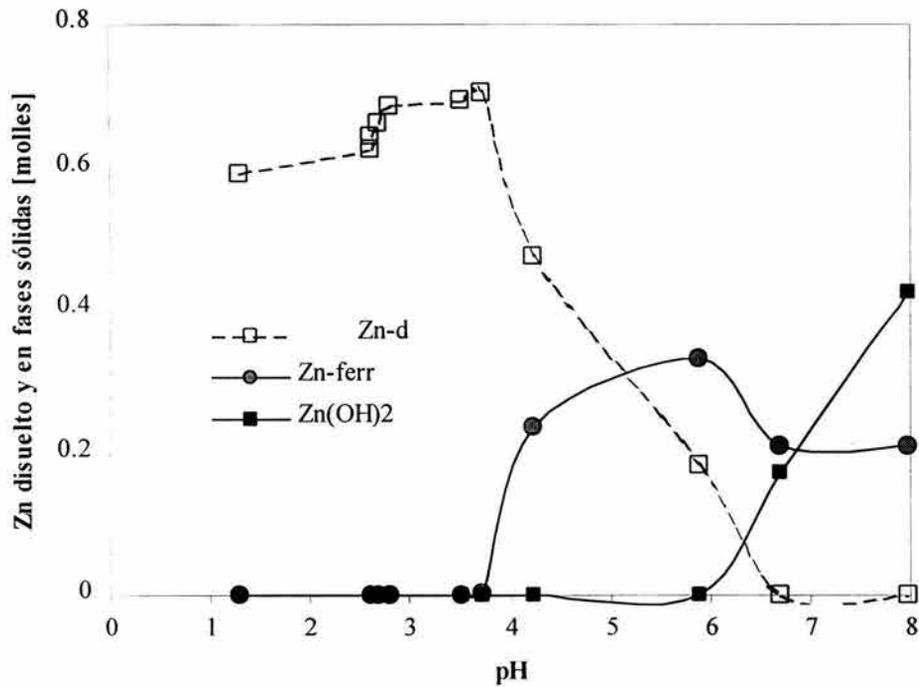


Figura 3.18. Variación de especies de zinc al agregar calcita y desarrollo simultáneo de reacciones de precipitación y adsorción.

3.7.5 Oxidación total en condiciones atmosféricas y reacción con metano para favorecer sulfato-reducción.

En la figura 3.19 se grafica la formación de sulfuros secundarios al agregar metano.

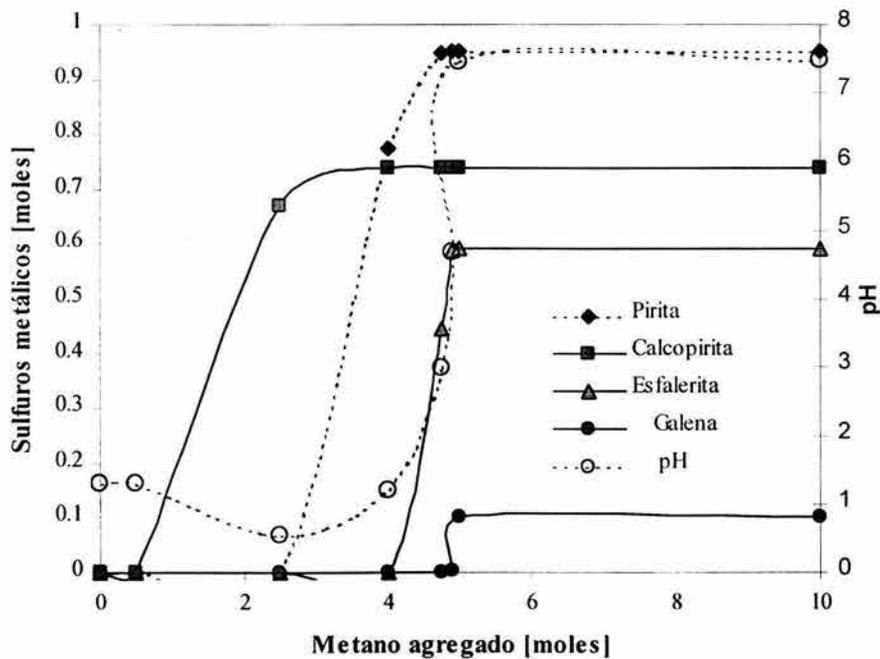


Figura 3.19. Reacción con metano y precipitación de sulfuros secundarios

Se aprecia que conforme se agrega metano el pH baja ligeramente, sin embargo cuando se agregan 4 moles hay un incremento a condiciones alcalinas (el total de sulfatos disueltos es 3.98 moles), se precipita la totalidad de Fe, Cu, Pb y Zn como pirita, calcopirita, esfalerita y galena secundarias; a las condiciones probadas no hay precipitación de arsenopirita.

### **3.8 Conclusiones**

El proceso más importante desde el punto vista ambiental que se presenta en los depósitos de jales es la oxidación de la pirita, que genera acidez. La disponibilidad de agua y oxígeno en los sitios es fundamental para que esta reacción se lleve a cabo. Otros sulfuros que al oxidarse generan acidez son calcopirita y arsenopirita y según sus cantidades en los residuos pueden ser relevantes en cuanto a la generación de acidez.

La calcita es muy importante ya que neutraliza la acidez proporcionando un medio alcalino que favorece tanto la precipitación de fases secundarias que contienen EPT como la adsorción de los mismos en superficies de ferrihidrita formada in situ.

Las simulaciones propuestas se refieren a condiciones de equilibrio que no consideran las cinéticas de reacción y se realizaron en condiciones extremas que difícilmente se encontrarían en los jales ya que la muestra utilizada tiene concentraciones anómalas muy altas de metales; además los jales se encuentran húmedos sólo en tiempo de lluvias y no existe agitación. Sin embargo, permite evaluar el efecto del pH (controlado por la calcita) en las reacciones competitivas de precipitación y adsorción y de las condiciones reductoras al simular sulfato-reducción.

La adsorción es un control muy importante de la solubilidad (principalmente para arsénico), en las condiciones descritas los sitios de adsorción se saturaron, pero las concentraciones que se tenían en solución eran muy altas (mayores a  $100 \text{ mg L}^{-1}$  en todos los casos). El plomo se precipita como anglesita en condiciones ácidas y no se encuentra en solución en todo el intervalo de pH.

El cobre se encuentra controlado por la precipitación como brocantita o malaquita, según el pH y en menor medida por adsorción.

El zinc tiene un control competitivo entre adsorción y precipitación como hidróxido.

Según éstas simulaciones el As una vez liberado puede permanecer disuelto, para removerlo de una disolución se requiere la presencia de ferrihidrita y condiciones ácidas ya que en condiciones reductoras difícilmente podría precipitarse como arsenopirita; los demás EPT: Cu, Pb y Zn si son removidos de una disolución en condiciones reductoras ya que precipitarían como sulfuros secundarios.

### 3.9 Referencias

- APHA-AWWA-WPCF, 1980. Standard Methods For the Examination of Water and Wastewater, 15ª Edición, Washington D.C., 1134 p.
- Baker, B.J., Banfield, J.F., 2003. Microbial communities in acid mine drainage, *FEMS Microbiology Ecology*, 44, 139–152.
- Banwart, S.A., Malmström, M.E., 2001. Hydrochemical modelling for preliminary assessment of minewater pollution. *Journal of Geochemical Exploration*, 74, 73–97.
- Blowes, D.W., Jambor, J.L., 1990. The pore – water geochemistry and the mineralogy of the vadose zone of sulfide tailings, Waite Amulet, Quebec, Canada. *Applied Geochemistry*, 5, 327–346.
- Blowes, D.W., Ptacek, C.J., 1994. Acid – neutralization mechanisms in inactive mine tailings. In *Short Course Handbook on Environmental Geochemistry of Sulfide Mine – Wastes*, Edited by J.L. Jambor and D.W. Blowes, Mineralogical Association of Canada, 271-292.
- Blowes, D.W., Reardon, E.J., Jambor, J.L., Cherry, J.A., 1991. The formation and potential importance of cemented layers in inactive sulfide mine tailings. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55, 965-978.
- Bowell, R.J., 1994. Sorption of arsenic by iron oxides and oxyhydroxides in soils: *Applied Geochemistry*, 9, 279-286.
- Bozkurt, S., Moreno, L., Neretnieks, I., 2000. Long-term processes in waste deposits. *The Science of The Total Environment*, 250, 101-121.
- Brady, N., Weil, R. 1996. *The Nature and Properties of Soils*. Prentice Hall International Inc., 740 p.
- Brierley, C.L., 1990. Bioremediation of metal-contaminated surface and groundwaters. *Geomicrobiology Journal*, 8, 201-223.
- Chou, L., Garrels R. M., Wollast R., 1989. Comparative study of the kinetics and mechanisms of dissolution of carbonate minerals. *Chemical Geology*, 70, 269–282.
- Cruz R., Bertrand C., Monroy M., González I., 2001a. Effect of sulfide impurities on the reactivity of pyrite and pyritic concentrates: a multi-tool approach: *Applied Geochemistry*, 16, 803-819.
- Cruz R., Méndez B.A., Monroy M., González I., 2001b. Cyclic voltammetry applied to evaluated reactivity in sulfide mining residues: *Applied Geochemistry*, 16, 1631-1640.
- Davis, G.B., Ritchie, A.I., 1986. A model of oxidation in pyritic mine wastes, 1. Equations and approximate solution. *Applied Mathematics Modelling*, 10, 314-322.
- Deutsch, W.J., 1997. *Groundwater Geochemistry, Fundamentals and applications to contamination*. Lewis Publishers, 221 p.
- Dold, B., 1999. Mineralogical and Geochemical Changes of Copper Flotation Tailings in Relation to their Original Composition and Climatic Setting-Implications for Acid Mine Drainage and Element Mobility. *Terre et Environment*, Vol. 18, tesis doctoral, xiii + 230 p.
- Dold, B., Fontboté L., 2001. Element cycling and secondary mineralogy in porphyry copper tailings as a

- function of climate, primary mineralogy, and mineral processing. *Journal of Geochemical Exploration*, 74, 3-55.
- Dold, B., Fontboté L., 2002. A mineralogical and geochemical study of element mobility in sulfide mine tailings of Fe-oxide Cu-Au deposits from the Punta del Cobre belt, northern Chile. *Chemical Geology*, 189, 135-163.
- Dzombak, D.A., Morel, F.M. 1990. *Surface Complexation Modelling. Hydrous Ferric Oxide*. New York: Wiley-Interscience, 393 p.
- Eary, E., 1999. Geochemical and equilibrium trends in mine pit lakes. *Applied Geochemistry*, 14, 963-987.
- Fortin, D., Davis B. Beveridge, T.J., 1996. Role of *Thiobacillus* and sulfate-reducing bacteria in iron biocycling in oxic and acidic mine tailings. *FEMS Microbiology Ecology*, 21, 11-24.
- Froelich, P. N., Klinkhammer, G.P., Bender, M. L., Luedike, N.A., Heath, G.R., Cullen, D., Dauphin, P., Hammond, D., Hartman, B., Maynard, V., 1979. Early oxidation of organic matter in pelagic sediments of the eastern equatorial Atlantic: suboxic diagenesis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 43, 1075-1090.
- Hering, J.G., 1995. Interaction of organic matter with mineral surfaces: effects on geochemical processes at the mineral-water interface. *Aquatic Chemistry: Interfacial and Interspecies Processes*; Edited By Chin Pao Huang, Charles R. O'Melia and James J. Morgan. *Advances in Chemistry Series*, 244. American Chemical Society, Washington, D.C., 95-110.
- Langmuir, D., 1997. *Aqueous Environmental Geochemistry*. Prentice Hall, 590 p.
- Lasaga, A.C., 1984. Chemical kinetics of water - rock interactions. *Journal of Geophysical Research*, 89, 4009-4025.
- Lawrence, R.W., 1990. Prediction of the behavior of mining and processing wastes in the environment; in Doyle F. (ed), *Proceedings of the Western Regional Symposium on Mining and Mineral Processing Wastes*: Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc., Littleton, Colo., 115-121.
- Lawrence, R.W., Sheske, M., 1997. A method to calculate the neutralization potential of mining wastes. *Environmental Geology*, 32, 100-106.
- Lefebvre, R., Hockley D., Smolensky J., Gélinas, P., 2001. Multiphase transphser processes in waste rock piles producing acid mine drainage. 1: Conceptual model and system characterization. *Journal of Contaminant Hidrology*, 52, 137-164.
- Malmström, M.E., Destouni, G., Banwart, S.A., Strömberg, B., 2000. Resolving the scale-dependance of mineral wathering rates. *Environmental Science and Technology*, 34, 1375-1378.
- McSweeney, K., Madison. F. W., 1988. Formation of a cemented subsurface horizon in sulfidic minewaste. *Journal of Environmental Quality*, 17, 256-262.

- Mok, W. M., Wai, C. M., 1994. Mobilization of arsenic in contaminated river waters. In: Nriagu, J.O. (ed). Arsenic in the environment. Part I: Cycling and characterization . John Wiley Interscience, New York, 99-108.
- Moses, C., Hermann, J. S., 1991. Pyrite oxidation at circumneutral pH. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55, 471-482.
- Nicholson, R., Gillham, R.W., Reardon E.J., 1988. Pyrite oxidation in carbonate - buffered solution: 1. Experimental kinetics. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 52, 1077-1085.
- Nicholson, R., Gillham, R.W., Reardon E.J., 1990. Pyrite oxidation in carbonate - buffered solution: 2. Rate control by oxide coatings. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54, 395-402.
- Nicholson, R. 1994. Iron-Sulfide Oxidation Mechanisms: laboratory Studies. In Short Course Handbook on Environmental Geochemistry of Sulfide Mine – Wastes, Edited by J.L. Jambor and D.W. Blowes. Mineralogical Association of Canada, 163-183.
- Nordstrom, D. K., 1986. *Geochemical Thermodynamics*. Blackwell Scientific Publications 466 p.
- Nordstrom, D.K., Alpers, C.N., 1999. Geochemistry of acid mine waters. In *The Environmental Geochemistry of Mineral Deposits. Part A: Processes, Techniques and Health Issues*, Geoffrey S. Plumlee and Mark J. Logsdon (eds.), *Reviews in Economic Geology*, Society of Economic Geologists, Inc., Colorado 6A, 133–160.
- Paktuc, A.D., 1998. Mineralogical constraints on the determination of neutralization potential and prediction of acid mine drainage. *Environmental Geology*, 39, 103–112.
- Pantelis, G., Ritchie, A.I.M., 1991. Macroscopic transport mechanisms as a rate limiting factor in dump leaching of pyritic ores. *Applied Mathematics Modelling*, 15, 136-143.
- Parkhurst, D.L., Appelo, C.A.J. 1999. User's guide to PHREEQC (version 2) a computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. U.S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey, 326 p.
- Plumlee, G.S., 1999. The environmental geology of mineral deposits. *The Environmental Geochemistry of Mineral Deposits, Part a: Processes, Techniques, and Health Issues*, Geoffrey S. Plumlee and Mark J. Logsdon (eds.), *Reviews in Economic Geology*, Society of Economic Geologists, Inc., 6 A, 71-116.
- Pokroski, G.S., Kara, S., Roux, J., 2002. Stability and solubility of arsenopyrite FeAsS, in crustal fluids: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66, 2361-2378.
- Rimstidt, J. D., Chermak, J. A., Gagen, P. M., 1994. Rates of reaction of galena, sphalerite, chalcopyrite and arsenopyrite with Fe(III) in acidic solutions. In: Alpers, C.N. and Blowes, D.W. (eds.) *Environmental Geochemistry of sulfide Oxidation*. ACS Symposium Series, Washington, DC, 55, 2-13.
- Ritchie, A.I.M., 1994. Sulfide Oxidation Mechanisms: Controls and Rates of Oxygen Transport, In Short Course Handbook on Environmental Geochemistry of Sulfide Mine – Wastes, Edited by J.L. Jambor and D.W. Blowes. Mineralogical Association of Canada, 201-246.

- Rowell, D.L., 1981. Oxidation and Reduction, in *The Chemistry of Soil Processes*, edited by D.J. Greenland and M.H.B. Hayes, John Wiley & Sons, 1895 p.
- Singer, P.C., Stumm, W. 1970. Acid mine drainage: the rate - determining step. *Science*, 167, 1121-1123.
- Smedley, P.L., Kinniburgh, D.G., 2002. A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Applied Geochemistry*, 17, 517-568.
- Smith, K.S., 1999. Metals sorption on mineral surfaces: an overview with examples relating to mineral deposits. *The Environmental Geochemistry of Mineral Deposits, Part a: Processes, Techniques, and Health Issues*, Geoffrey S. Plumlee and Mark J. Logsdon (eds.), *Reviews in Economic Geology*, Society of Economic Geologists, Inc., Colorado, 6A, 161-182.
- Sobek, A.A., Schuller, W.A., Freeman, J.R., Smith, R.M., 1978. Field and laboratory methods applicable to overburden and minesoils: EPA 600/2-78-054, 203 p.
- Sposito, Garrison, 1989. *The Chemistry of Soils*, Oxford University Press, 277 p.
- Strömberg, B., Banwart, S., 1994. Kinetic modelling of geochemical processes at the Aitik mining waste rock site in northern Sweden. *Applied Geochemistry*, 9, 583-595.
- Strömberg, B., Banwart, S., 1999. Weathering kinetics of waste rock from the Aitik copper mine, Sweden: scale dependent rate factors and pH controls in large column experiments. *Journal of Contaminant Hydrology*, 39, 59-89.
- Stumm, W., Morgan J. J., 1981. *Aquatic Chemistry*. Second Edition. John Wiley & Sons, 780 p.
- USEPA, 1994. *Acid Mine Drainage Prediction*, Technical Document, 52 p.
- Walton-Day C., 1999. Geochemistry of the processes that attenuate acid mine drainage in wetlands. *The Environmental Geochemistry of Mineral Deposits, Part a: Processes, Techniques, and Health Issues*, Geoffrey S. Plumlee and Mark J. Logsdon (eds.), *Reviews in Economic Geology*, Society of Economic Geologists, Inc., Colorado, 6A, 215-228.
- White III, W. W., Lapakko, K. A., Cox, R. L., 1999. Static -test methods most commonly used to predict acid-mine drainage: practical guidelines for use and interpretation. *The Environmental Geochemistry of Mineral Deposits, Part a: Processes, Techniques, and Health Issues*, Geoffrey S. Plumlee and Mark J. Logsdon (eds.), *Reviews in Economic Geology*, Society of Economic Geologists, Inc., Colorado, 6A, 325-338.
- Wunderly, M.D., Blowes, D.W., Frind, E. O., Ptacek, C.J., 1996. Sulfide mineral oxidation and subsequent reactive transport of oxidation products in mine tailings impoundments: A numerical model. *Water Resources Research*, 32, 3173-3187.

## CAPITULO 4

### **4.- Cartografía de jales en el Distrito Minero de Guanajuato, México y evidencias de campo de los procesos geoquímicos.**

#### **4.1 Resumen**

Se realizó una cartografía de los jales de cianuración y flotación que hay en el Distrito de Guanajuato para conocer su ubicación, volumen y área total que representan. Se compiló información respecto al origen geológico de los residuos, el método de beneficio y construcción del que resultaron, la edad de abandono y se describió su situación actual respecto a la erosión. Se escogieron cinco sitios que han evolucionado naturalmente (que después del abandono no fueron regados o hubo posteriores depósitos) donde se describieron perfiles representativos evaluando propiedades relacionadas con los procesos de oxidación, reducción y precipitación, tales como: el color, la textura, el contenido de carbonatos, el pH, la conductividad eléctrica y la materia orgánica, se colectaron 18 muestras en los horizontes de estos perfiles para cuantificar el cobre, plomo y zinc totales y conocer su mineralogía.

Existen por lo menos 24 depósitos de jales, los que ocupan un área de 81.8 hectáreas y representan 39.5 millones de toneladas. Hay once jales de cianuración, depositados entre 1905 y 1946. En su construcción no se contempló la desviación del drenaje natural y cuatro de ellos están fuertemente erosionados. Hay al menos trece presas de jales que resultaron de la flotación *bulk* y que cuentan con obras de desviación del drenaje. Durante el vaciado se desarrolló una clasificación textural que formó en la superficie dos zonas con propiedades contrastantes: una proximal a la cortina, de textura arenosa, baja capacidad de retención de humedad y bien aireada, y otra, distal a la cortina, más baja topográficamente y de textura arcillosa. Las zonas distales tienen baja permeabilidad y capacidad de aireación y acumulan agua en tiempo de lluvias.

En todos los jales hay pH alcalinos, excepto en horizontes arenosos de un sitio con 70 años de abandono (Pozuelos) con pH aproximado de 5, que indica que en condiciones bien aireadas y drenadas se presenta acidificación local.

Las concentraciones de metales en los jales son de medias a altas según Normas internacionales: 49 a 387 mg kg<sup>-1</sup> de Cu, 13 a 178 mg kg<sup>-1</sup> de Pb y 36 a 448 mg kg<sup>-1</sup> de Zn y los jales pueden ocasionar impactos negativos al ambiente por los volúmenes tan grandes.

## **4.2 Introducción**

Los problemas ambientales de la minería en México son una herencia del pasado. Un gran porcentaje de residuos mineros fueron generados antes de este siglo (en algunos Distritos a lo largo de más de 450 años) cuando no existía ningún tipo de legislación y control ambiental, y ahora existen cientos de millones de toneladas de jales dispersos en el territorio nacional de los que no se conocen sus condiciones y sus potenciales afectaciones al ambiente. La ubicación de residuos de minas y de las minas abandonadas en los Distritos mineros históricos de México debe ser una actividad prioritaria para conocer y delimitar los riesgos al ambiente y a la salud humana que representa la dispersión de los elementos con potencial tóxico (EPT). Es importante conocer dónde, cuánto y como están los depósitos de jales para evaluar si representan un peligro ambiental.

Existen muchos métodos para cartografiar depósitos de jales y resaltar los que debido a sus altas tasas de liberación de acidez y de EPT representan un riesgo al ambiente. Plumlee y Lodgson (1999) presentan un resumen de estos métodos y proponen como mejor alternativa de manejo la integración de sistemas de información geográfica.

Aunque los yacimientos minerales pueden agruparse según su origen geológico y se espera que residuos con un origen similar tengan un comportamiento geoquímico ambiental similar (Plumlee y Nash, 1995), cada residuo tiene un comportamiento específico debido a las diferentes zonas explotadas de los yacimientos, a las variaciones de recuperación en los métodos de beneficio y a las condiciones climáticas y de drenaje en cada sitio. Se requiere de un levantamiento en campo para conocer que condiciones hay en los jales y como varían espacialmente sus propiedades.

Los depósitos de jales son materiales no consolidados cuyas partículas pueden moverse fácilmente tanto por la acción del viento como por el impacto de las aguas de lluvia (Rorke, 2000). Los jales que no presentan obras para desviar el agua de escurrimiento de la cuenca de captación tienen altos riesgos de erosión hídrica. Cuando la lluvia ha caído varios días, los poros tienen un nivel de saturación cercano al 100 % y los jales pueden llegar a fluir por efecto de su peso, resultando en pérdida de estabilidad y deslizamiento (Terlien, 1998).

Si los jales no contienen cantidades altas de EPT que puedan liberarse, o no presentan condiciones extremas de acidez, alcalinidad ó salinidad, pueden ser colonizados por las plantas nativas del sitio (Bradshaw y Johnson, 1992). El desarrollo natural de la vegetación en jales después del abandono es influenciado por los procesos erosivos, las características químicas del sustrato y el régimen de humedad dentro de los depósitos (Chambers y Sidle, 1991). La cobertura vegetal disminuye la energía del impacto de las gotas de lluvia, además las raíces retienen a las partículas, y

la humificación de la materia orgánica ayuda en la cementación de los granos e incrementa su capacidad de retención de humedad.

Los minerales depositados no permanecen estables sino que reaccionan hasta que llegan a una situación de equilibrio en función de las condiciones de los sitios. Los procesos más importantes que se presentan en los jales y que controlan los niveles de pH y la migración de metales son la oxidación de sulfuros y la neutralización de acidez (Jurjovec *et al.*, 2002).

La superficie de un depósito de jales es la zona más reactiva debido a su contacto directo con el agua y el oxígeno que participan como reactivos en los procesos de oxidación. Los aportes de agua y oxígeno a los granos de sulfuros dependen de la capacidad de retener agua disponible y la capacidad de aireación que hay en los sitios.

En campo pueden evaluarse propiedades relacionadas con los procesos geoquímicos. El color es una evidencia de la oxidación de los sulfuros metálicos (Shum y Lavkulich, 1998; Shaw *et al.*, 1998; Boulet y Larocque, 1998), los óxidos de hierro formados se aprecian por tonalidades amarillas, anaranjadas o rojizas, (Rowell, 1981; Bigham, 1994). Otro proceso que se aprecia mediante el color es la acumulación de materia orgánica debido al oscurecimiento del sustrato. Al agregar unas gotas de HCl al 10% a una muestra puede estimarse el contenido de carbonatos según su nivel de efervescencia. A través de la evaluación de la textura al tacto y de las condiciones de humedad es posible definir si los jales se encuentran bien aireados como para tener oxígeno y agua disponibles para la oxidación.

Los objetivos a cubrir en este capítulo fueron:

1. Realizar una cartografía de los jales de cianuración y flotación en el Distrito de Guanajuato: definir su ubicación, estructura, dimensiones, yacimiento de procedencia, edad de abandono y su situación actual respecto a la erosión.
2. Identificar los escenarios extremos de acidificación a través de la lectura de perfiles usando métodos sencillos de campo (color, textura, estimación del contenido de carbonatos, pH y conductividad eléctrica) en sitios que no han recibido influencia humana después del depósito.
3. Plantear escenarios extremos de liberación de EPT (Cu, Pb y Zn) a través de la caracterización de 18 muestras colectadas en los horizontes de los perfiles descritos.

### **4.3 Métodos de campo y de laboratorio**

#### **4.3.1 Cartografía de los depósitos de residuos**

Desde Julio de 1996 a Diciembre de 2000 se realizó una intensa campaña de campo en el Distrito de Guanajuato para conocer cuántos depósitos de jales existen. Se utilizaron 3 cartas topográficas INEGI escala 1:50,000: hoja Nuevo Valle de Moreno F-14-C-42, hoja Guanajuato F-14-C-43 y hoja Silao F-14-C-53; los depósitos de jales no se encuentran ubicados en estos mapas. Se usaron cuatro mapas urbanos editados en 1975 escala 1:10,000 para estimar los volúmenes de depósito ubicados en la zona Norte de la ciudad. Para definir la litología se utilizó la carta geológica editada por Martínez-Reyes (1992). Se usaron fotografías aéreas escala 1:37,000 de 1986 donde es posible apreciar a los jales que ya existían por sus colores claros.

Se realizaron visitas a los sitios de depósito de jales donde se evaluaron las áreas en superficie y la altura del talud utilizando brújula, cinta métrica y un GPS Garmin E *trex-ventura*. Los volúmenes de depósito fueron estimados evaluando la cantidad de jales cada 5 metros verticalmente considerando la variación del área en función de la topografía y realizando una sumatoria. Aunque la porosidad y densidad varían con la profundidad, la textura y la presencia de capas cementadas, se consideró que todo el cuerpo de los jales tiene una densidad homogénea. Para los cálculos se utilizó un valor de densidad promedio de  $2 \text{ g cm}^{-3}$ . Se compiló información de los archivos de producción de las compañías mineras a los que se tuvo acceso, específicamente de la Sociedad Cooperativa Minero Metalúrgica Santa Fé de Guanajuato No. 1 S.C.L. (SCMMSFG, 2002). También se registró información oral referente a las características de los residuos en cuanto al método de beneficio, la edad de abandono aproximada así como el uso y manejo que se han efectuado en la superficie de los depósitos.

#### **4.3.2 Descripción de los perfiles representativos y muestreo de horizontes**

De 24 depósitos de jales que hay en el Distrito de Guanajuato, sólo nueve han evolucionado naturalmente, es decir, después del abandono no han sido regados ni cubierto con más jales o materiales para estabilizarlos de la erosión. De los nueve se escogieron cinco sitios representativos de las condiciones geológicas de los yacimientos, en el cuadro 4.1 se describen los factores que diferencian a cada sitio.

En cada sitio se reconoció la variación espacial en las propiedades y se escogieron perfiles representativos en las zonas de textura arenosa. Se describieron los perfiles y en cada estrato se determinó su grosor, el color (utilizando tablas estándar Munsell), se estimó la textura al tacto y el

contenido de carbonatos (Siebe *et al.*, 1996). Se tomaron 18 muestras de los horizontes con ayuda de una pala y espátulas, teniendo cuidado de no contaminar la muestra con material de otros estratos. Las muestras se guardaron en bolsas de polietileno debidamente etiquetadas. Se secaron al aire y se tamizaron a tamaño menor a 2 mm, se almacenaron a temperatura ambiente hasta su análisis.

Cuadro 4.1. Características generales de los jales para cada sitio estudiado.

Sitio / Factor	San Nicolás LS60	La Luz LL100	Pozuelos VM70	Valenciana-8 VM16	El Cedro VMS0
Origen geológico de los materiales beneficiados	Veta La Sierra <i>stockwork</i> en mina Asunción	Veta la luz, vetas de cuarzo y calcita en calizas y granito	Veta Madre, mina Sirena y sedimentos del río Guanajuato	Veta Madre Central: filones y brechas, 10 % oxidadas.	Veta Madre Sur <i>stockwork</i> de calcita y cuarzo en riolita
Edad de abandono/método de extracción	≈ 60 años Cianuración	≈ 100 años Cianuración	≈ 70 años Cianuración	16 años Flotación <i>bulk</i>	Recientes Flotación <i>bulk</i>
Estructura y tamaños de partícula	Apilamiento, 80 % > 0.1 mm	Apilamiento, estratificación paralela a pendiente, 80% > 0.1 mm	Terrazas de erosión estratificada 80% > 0.1 mm	Planicie y gradiente de tamaño de partícula, 80 % > 25 μm	Planicie y gradiente de tamaño de partícula, 80 % > 12.5 μm
Aireación y humedad	Bien aireados (BA) Baja capacidad de retención de humedad (BCRH)	BA BCRH	BA BCRH	Proximal: BA y BCRH Distal: aireación pobre e inundación estacional	Proximal: BA y BCRH Distal: aireación pobre e inundación estacional

#### 4.3.3 Métodos de laboratorio

En las 18 muestras se determinó el pH y la conductividad eléctrica en extractos de pastas de saturación (Black *et al.*, 1965), la materia orgánica y las concentraciones totales de Cu, Pb y Zn luego de una digestión con agua regia; en 8 muestras representativas de las 18 se determinó la mineralogía por DRX.

pH y conductividad eléctrica en extractos de pastas de saturación

Se pesaron 250 g de muestra en recipientes de polietileno de boca ancha de 1 L lavados previamente con HNO<sub>3</sub> al 10 % y tres veces con agua destilada. Se realizó una pasta de saturación agregando agua deionizada, utilizando una espátula y se dejó la pasta saturada 24 horas en equilibrio. Se filtró al vacío con un embudo Büchner y papel Whatman No. 24. En los extractos se analizó el pH con un potenciómetro Corning Mod. 10, calibrando con estándares comerciales J. T. Baker de pH 4, 7 y 10 y la conductividad eléctrica con un conductímetro Conductronic CL8, calibrando con solución de KCl 0.01 N, que debe dar una lectura de 1413  $\mu\text{S cm}^{-1}$  a 25° C.

Mineralogía por Difracción de Rayos X

Los difractogramas se realizaron en el Centro de Investigaciones en Química Inorgánica (CIQI) de la Universidad de Guanajuato. Se utilizó un difractómetro de polvos SIEMENS D-500 en muestras molidas en mortero de ágata, colocadas en un porta muestra de plexiglass bajo las siguientes condiciones: tubo de cobre FK60-04,  $d = 1.5418 \text{ \AA}$ , KV = 35, mA = 30, S =  $4 \times 10^3$  cuentas, T = 4, Rendijas = 1°, 1°, 1°, Ni, 0.15°,  $V_{\text{papel}} = 2 \text{ cm min}^{-1}$ ,  $V_{\text{goniómetro}} = 2^\circ \text{ cm}^{-1}$ ; barrido entre 80° y 5° en intervalos de 1°.

Materia orgánica

Se determinó el carbono orgánico total (Corg) por oxidación con dicromato en medio ácido (Rump y Krist, 1988), utilizando un espectrofotómetro Spectronic 20 Milton Roy Company y estándares preparados con glucosa. El contenido de materia orgánica se obtuvo multiplicando el Corg por el factor 1.724.

Cu, Pb y Zn totales

Las 18 muestras fueron digeridas en parrillas bajo campana de extracción con agua regia. A 1 g de muestra previamente molida en mortero de ágata y depositada en matraces Erlenmeyer de 50 ml se agregaron 10 ml de mezcla ácida (proporción en volumen de 75 % HCl y 25 % HNO<sub>3</sub>) calentando a 60° a sequedad repitiendo el tratamiento. Se recuperó el residual del matraz lavando con agua deionizada y transfiriendo a un matraz aforado de 50 ml filtrando en papel Whatman No. 24, se aforó a 50 ml con agua deionizada y se leyó Cu, Pb y Zn por espectrofotometría de absorción atómica de flama usando un equipo Perkin Elmer 503 con lámparas de cátodo hueco.

Se utilizaron muestras de un patrón interno del laboratorio de edafología ambiental de un suelo colectado en el Valle del Mezquital para conocer los porcentajes de recuperación del método de digestión. Los porcentajes de recuperación fueron: 96 % para Cu, 87 % para Pb y 108 % para Zn.

## **4.4 Resultados**

### **4.4.1 Ubicación y características generales de los jales**

Se encontraron 24 depósitos de jales de cianuración y flotación (figura 4.1) que cubren un área total de 81.8 has y constituyen un volumen de 39.5 millones de toneladas (Mt), en el cuadro 4.2 se describen sus características y su ubicación se muestra en la figura 1. En realidad existen al menos 29 depósitos de jales, sin embargo se consideraron como uno solo a seis depósitos que se encuentran muy cercanos en la comunidad de El Cedro (sitio 20), resultantes de la flotación *bulk* y construídos por la misma compañía minera.

El cálculo del volumen total de jales lleva un error, tanto por variaciones en la densidad de los minerales como en la topografía basal sobre la que se depositaron los jales. Este error se considera del  $\pm 20\%$  ya que la densidad puede variar de 1.6 a 2.4 g/cm<sup>3</sup>, por lo que los jales de cianuración y flotación representan de 31.6 a 47.4 Mt.

La mayoría de los jales se ubican dentro de la cuenca del río Guanajuato. Dos jales en La Luz se encuentran en la cuenca del río Silao (LL100 y LLM100, según claves en la tabla 2, sitios 1 y 2 en figura 1) y otro sitio en el territorio del río Laja (LSSR, sitio 24). Los tres ríos mencionados son afluentes del río Lerma.

### **4.4.2 Condiciones de los sitios y lectura de perfiles**

La descripción completa de las condiciones de los sitios mostrando mapas para La Luz (LL100), San Nicolás (LS60), Noria Alta (VM70) y Valenciana-8 (VM16), además de la lectura completa de los perfiles se discuten en el Anexo 4. Sólo se resumirán las propiedades en campo relacionadas con los procesos geoquímicos. En el cuadro 4.3 se integran los resultados de pH y conductividad eléctrica en extractos de pastas de saturación, la materia orgánica y las concentraciones totales de Cu, Pb y Zn con las lecturas en campo.

#### **4.4.2.1 Jales del mineral de La Luz (LL100)**

Se encuentran a 10 km al NW de la ciudad de Guanajuato, en la comunidad de La Luz, (sitio 1 en la figura 4.1). Ocupan 2 has, el grosor del depósito varía desde 20 hasta 35 m y representan un volumen aproximado de 1Mt (figura A4-1, anexo 4). Son de grano grueso, el 50 % es mayor a 200 micras. Se describió un perfil en la zona estabilizada a la erosión en la parte alta del depósito que se encontraba seco con una inclinación moderada (5 %) y exposición NW. El perfil es homogéneo en el contenido de carbonatos (25 a 50 %) y el pH (7.23, 7.26 y 7.12 para cada horizonte).

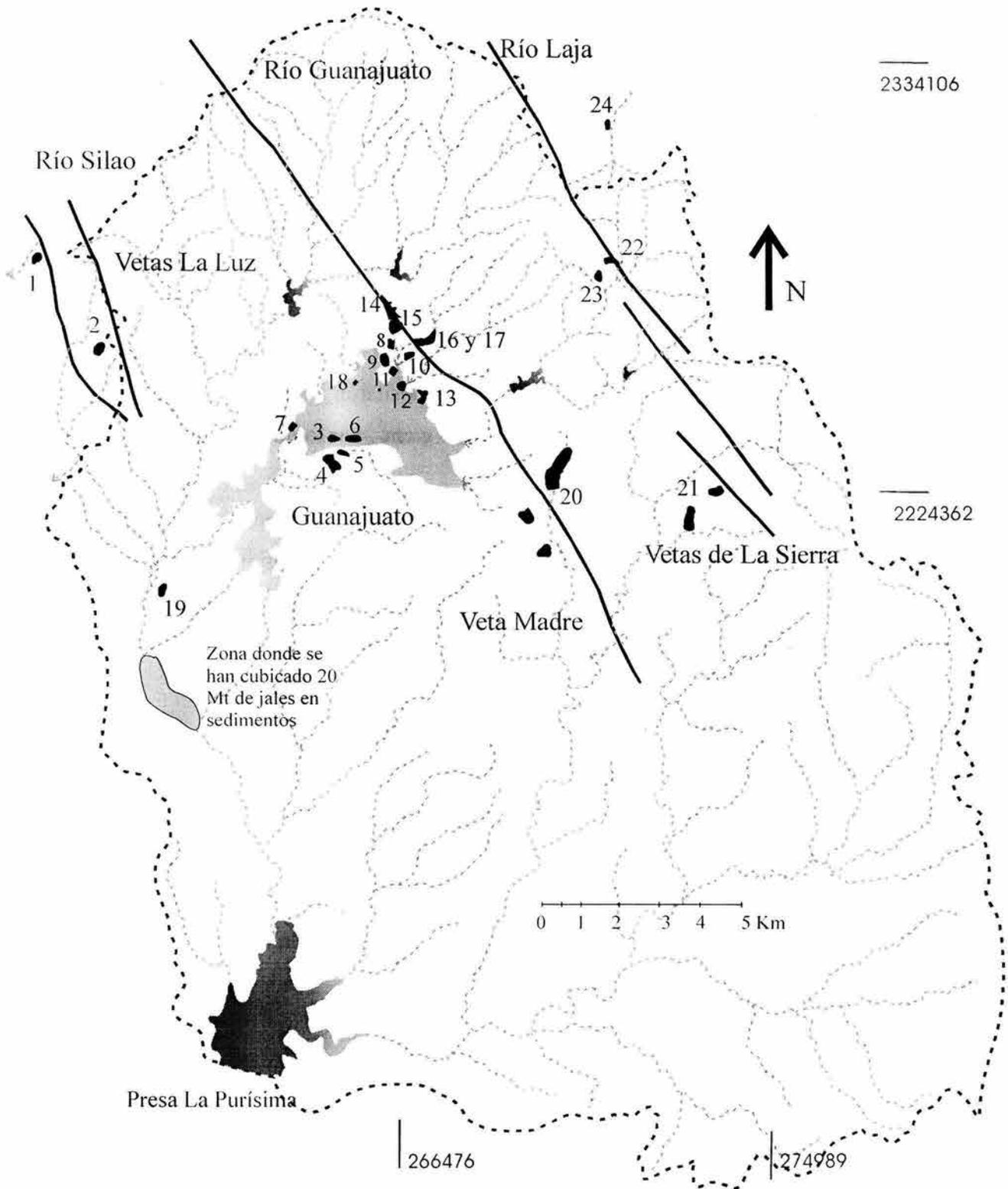


Figura 4.1. Ubicación de los depósitos de jales de cianuración y flotación en el Distrito minero de Guanajuato. Los números de los sitios se discuten en el cuadro 4.2.

Cuadro 4.2. Depósitos de jales del Distrito de Guanajuato, valores de volumen entre paréntesis corresponden a datos proporcionados por personal de SCMMSFG No. 1 S.C.L. LL – La Luz, VM – Veta Madre, LS – La Sierra, A – apilamiento, PSD – presa sin desviación del drenaje, PD – presa con desviación del drenaje, FB – flotación *bulk*.

Sitio Clasificación	Ubicación UTM	Altura de la planicie (msnm)	Área depósito (has) Altura talud (m)	Volumen (M t)	Método de beneficio, características y situación actual
<b>1 LL100</b> La Luz (LL- A)	2329740 256636	2.395	<b>2.1</b> 35	1.0 ± 0.1	Cianuración, grano grueso, 80% > 0.1 mm. más de 20 % de calcita, muy erosionados > 50 % volumen original. Aproximadamente 100 años de abandono, <b>evolución natural</b> .
<b>2 LLM100</b> Mexiamora (LL-PSD)	2327128 259379	2.350	<b>2.5</b> <b>20</b>	1.0 ± 0.1	Cianuración, grano grueso 80% > 0.1 mm.; muy erosionados > 50 % volumen original.
<b>3 VMNA70</b> Facultad Química (VM-PSD)	2324787 264223	1,992	<b>2.1</b> 21	0.9 ± 0.1	Cianuración, la mina Sirena y sedimentos del río ≈ 60 años de abandono. Estabilizados con cobertura de pasto, utilizados como campos deportivos
<b>4 VMD70</b> U Deportiva (VM-PD)	2324695 264515	2,005	<b>6.3</b> 38	2.8 ± 0.3	Cianuración, la mina Sirena y sedimentos del río, ≈ 65 años de abandono. Estabilizados con cobertura de pasto, utilizados como campos deportivos
<b>5 VM70</b> Pozuelos (VM-PSD)	2324693 264421	1,995	<b>1.7</b> 22	0.5 ± 0.05	Cianuración de la mina Sirena y sedimentos del río. Estratificados, terrazas de erosión, colonización vegetal al 100 %. 80% > 0.1 mm. ≈ 70 años de abandono, <b>evolución natural</b> .
<b>6 VMNP70</b> Campo Nieto Piña (VM-PSD)	2325178 264442	2,000	<b>2.2</b> 30	1.3 ± 0.1	Cianuración, de la mina Sirena y sedimentos del río ≈ 50 años de abandono. Estabilizados con cobertura de pasto, utilizados como campos deportivos
<b>7 VMR70</b> Hda. Rocha (VM-PSD)	2324843 263850	1.980	<b>0.2</b> <b>10</b>	0.05 ± 0.005	Cianuración, de la mina Sirena y sedimentos del río, ≈ 50 años. Fueron removidos en fecha reciente.
<b>8 VM44</b> Cata (VM-PD)	2327194 265746	2,120	<b>1.9</b> 27	0.4 ± 0.05 (0.32)	FB, 79 % < 0.25 mm. Construidos de 1952 a 1956. Gradiente de tamaño de partícula y estratificados. Se ha vaciado cascajo, basura y aceites sobre ellos.
<b>9 VM38</b> Presa 2 (VM-PD)	2326841 265607	2,105	<b>4.1</b> 50	0.6 ± 0.05 (0.4)	FB, de 1956 a 1962, 80 % < 0.25 mm. Estratificados y gradiente de tamaño de partícula. Utilizados como campos deportivos.
<b>10 VM30</b> Rayas (VM-PD)	2326608 266609	2,100	<b>2.7</b> 48	0.6 ± 0.05 (0.4)	FB, de 1962 a 1970, 78 % < 0.25 mm. Estratificados y gradiente de tamaño de partícula. Soportan instalaciones de la mina de Rayas.
<b>11 VM24</b> Barrio Nuevo (VM-PD)	2326405 266010	2,084	<b>1.2</b> 10	0.4 ± 0.05 (0.38)	FB, de 1968 a 1976, 78 % < 0.25 mm. Estratificados y Gradiente de tamaño de partícula. Superficie utilizada para construir unidad habitacional.
<b>12 VM22</b> Durán (VM-PD)	2326296 266274	2,086	<b>3.5</b> 43	1.3 ± 0.15 (0.42)	FB, de 1972 a 1978, 78 % < 0.25 mm. Estratificados y gradiente de tamaño de partícula. Utilizados como campos deportivos,

Cuadro 4.2. Continuación

Sitio clasificación	Ubicación UTM	Altura de la planicie (msnm)	Área depósito (has) Altura talud (m)	Volumen (Mt)	Método de beneficio, características y situación actual
<b>13 VM20</b> El Cuarto (VM-PD)	2326750 265712	2,063	<b>1.7</b> 42	0.7 ± 0.05 (0.65)	FB, de 1976 a 1980, 80 % < 0.25 mm. Estratificados y gradiente de tamaño de partícula. Campos deportivos y unidad habitacional.
<b>14 VM4</b> Valenciana-7 (VM-PD)	2327973 265742	2,185	<b>5.4</b> 35	2.0 ± 0.2 (2.00)	FB, de 1984 a 1994, 80 % < 0.25 mm. Estratificados y gradiente de tamaño de partícula Abandonados antes del muestreo, <b>evolución natural</b> .
<b>15 VM16</b> Valenciana-8 (VM-PD)	2327740 265800	2,150	<b>4.3</b> 55	3.3 ± 0.30 (3.00)	FB, de 1978 a 1982, 80 % < 0.25 mm. Estratificados y gradiente de tamaño de partícula Abandonados antes del muestreo, <b>evolución natural</b> .
<b>16 VM2</b> Jolula-9 (VM-PD)	2327420 266481	2,110	<b>1.6</b> 40	1.5 ± 0.15 (1.20)	FB, de 1994 a la actualidad, 80 % < 0.25 mm. Estratificación y gradiente de tamaño de partícula, <b>evolución natural</b>
<b>17 VM0</b> Jolula-9A (VM-PD)	2327656 266752	2,125	<b>0.9</b> 18	0.5 ± 0.05 (0.50)	FB, de 2001 a la actualidad, < 0.25 mm. Estratificación y gradiente de tamaño de partícula. En construcción
<b>18 VMM</b> Escuela Minas (VM-A)	2326597 265740	2,050	<b>0.15</b> 10	0.06 ± 0.005	Cianuración, en zona urbana, construcción de escuela de Minas en su superficie. 80 % < 0.25 mm, regados continuamente.
<b>19 VMNB</b> Noche Buena (VM-A)	2321115 260225	1,905	<b>0.6</b> 10	0.2 ± 0.02	Cianuración, abandonados, estratificados y cubiertos por vegetación. Cercanos a 20 Mt de sedimentos que provienen de amalgamación en haciendas de beneficio
<b>20 VMS0</b> El Cedro (VM-PD)	232400 269750	2,350	<b>27</b> 35	16.0 ± 1.0	FB, 80 % < 0.125 mm. Complejo de 6 presas de jales. Estratificados y gradiente de tamaño de partícula.
<b>21 LSEC</b> El Cubo (VS-PD)	2323750 273820	2,370	<b>3.8</b> 40	3.1 ± 0.5	FB, y cianuración. Complejo de 3 presas de jales, cubiertos con vegetación inducida. Estratificados y gradiente de tamaño de partícula.
<b>22 LS65</b> San Nicolás (VS-A)	2329489 271050	2,360	<b>1.9</b> 38	0.8 ± 0.075	Cianuración, apilamiento, abandonados, muy erosionados. Grano grueso, 80% > 0.1 mm. Colonizados por pirul, huizache y jara. Aproximadamente 65 años de abandono, <b>evolución natural</b>
<b>23 LS60</b> San Nicolás (VS-PSD)	2329110 270825	2,320	<b>3.1</b> 40	1.1 ± 0.15	Cianuración, planicies abandonadas, estratificadas. Grano grueso 80% > 0.1 mm Tajo de erosión que corta toda la estructura. Colonizados por pirul, huizache, jara. Aproximadamente 60 años de abandono, <b>evolución natural</b>
<b>24 LSSR</b> Santa Rosa (VS-PD)	2332930 271150	2,450	<b>1.</b> 25	0.4 ± 0.075	FB, en construcción, sobre zona de bosque de encinos.

Cuadro 4.3. Propiedades de los horizontes, de los perfiles muestreados. CRA: franco arcillo-arenosa, CLf: franco limosa fina, CLg: franco limosa gruesa, CA: franco arenosa, CRL: franco arcillo limosa, CR: franco arcillosa; Cu, Pb y Zn en mg kg<sup>-1</sup>.

Clave*	Horizonte	Prof. (cm)	Color en húmedo	%CaCO <sub>3</sub>	textura	pH	CE (μS cm <sup>-1</sup> )	% M.O.	Cu	Pb	Zn
LL100	C1	0-5	7.5YR 2/2	25-50	CRA	7.23	400	5.96	61.3	47	166
	C2	5-12	7.5YR 4/2	25-50	CRA	7.26	280	4.53	52.9	43	145
	C3	12-35	7.5YR 4/2	25-50	CLf	7.12	190	5.34	49.3	39	139
LS60	C1	0-40	2.5Y 6/2	2-10	CRA	7.26	280	0.99	128.6	43	136
	C2	40-75	2.5Y 6/2	2-10	CRA	7.05	3,050	1.71	387.0	75	121
	C3	75-105	2.5Y 6/2	2-10	CRA	7.94	3,760	0.99	119.0	34	109
VM70P1	C1	0-10	10YR 3/2	2-10	CLf	6.70	350	5.1	174.3	134	204
	C2	10-30	10YR 5/4	0.5 - 2	CLg	6.92	190	0.35	188.7	92	125
	C3	30-50	10 YR 6/8	0	CA	6.49	1,880	0.15	116.6	162	69
	C4	50-65	10 YR 6/4	0.5 - 2	CLg	7.16	250	0.34	138.2	155	133
	C5	65 - 90	10 YR 6/8	0	CA	5.24	2,420	0.05	92.5	136	47
VM70P2	C1	0-18	10YR 5/4	2 - 10	CRL	7.26	340	0.75	268.0	178	448
	C2	18 - 40/45	10YR 5/4	2 - 10	CRL	7.49	2,310	0.47	247.6	170	429
	C3	40/45 - 10	10YR 5/4	2 - 10	CRL	7.52	2,770	0.47	241.6	130	338
VM16	C1	0 - 0.5/4	2.5 Y 6/2	2- 10	CR	7.58	3,100	0.49	167.1	26	219
	C2	0.5/4 - 8/1	2.5 Y 5/2	2 - 10	CA	7.36	1,100	0.31	144.2	22	153
VMS0P	C1	0-4	5Y 5/1	10-25	CRA	7.52	1,010	0.35	74.5	13	36
	C2	4-20	5Y 5/1	10-25	CA	7.39	890	0.16	72.1	13	36

\* Clave del sitio según el Cuadro 4.2 y en el Anexo 4

La conductividad eléctrica es baja: 44, 290 y 190  $\mu\text{S cm}^{-1}$  en cada estrato. La colonización tanto por líquenes como por plantas permite la acumulación de materia orgánica (MO) en la superficie y ayuda en la formación de agregados estables a la erosión. Los contenidos de materia orgánica son altos en los tres horizontes: 5.96 %, 4.53 % y 5.34 %. El color varía de café muy oscuro (7.5YR 2/2) en el primer horizonte a café (7.5YR 4/2) en el segundo y tercero, a profundidad el color es gris claro (10YR 6/2). En las paredes se aprecia eflorescencia de fases secundarias blancas, posiblemente yeso además de fases rojizas de oxi-hidróxidos que ayudan a cementar los granos y estabilizar a los efectos de la erosión.

#### 4.4.2.2 Monte de San Nicolás (LS60)

Son una serie de planicies de jales ubicadas en la comunidad del Mineral del Monte de San Nicolás a 7 km al NE de la ciudad de Guanajuato (sitio 23 en figura 4.1). Ocupan un área de 3 has y representan un volumen total de 1.1 Mt (figura A4-3). El perfil que se describió estaba expuesto al Sur y se encontraba seco, con una inclinación moderada (5 %). Se tomaron en cuenta tres estratos diferenciables por la presencia de raíces. Los horizontes tienen el mismo color gris pardo claro en húmedo (2.5Y 6/2), textura franco arcillo arenosa (CRA), pH alcalino (7.26, 7.05 y 7.94) y carbonatos del 2 al 10 %. La conductividad eléctrica aumenta de 280  $\mu\text{S cm}^{-1}$  en el primer horizonte a 3,050  $\mu\text{S cm}^{-1}$  en el segundo y 3,760  $\mu\text{S cm}^{-1}$  en el tercero, que indica lavado de sales hacia abajo. El contenido de materia orgánica es de 0.99 % en el primer horizonte, 1.71% en el segundo y 0.99 % el tercero. La textura del material ofrece una capacidad de retención de agua media.

#### 4.4.2.3 Pozuelos (VM70)

Se encuentran a la entrada de la ciudad de Guanajuato por la carretera de León e Irapuato, cerca de la cortina de la presa Pozuelos y atrás de la estación de bomberos (sitio 5 en figura 4.1). El depósito tiene un área de 1.1 has y un volumen aproximado de medio millón de toneladas. Fueron tratados por cianuración, con un tiempo de exposición a la atmósfera de aproximadamente 70 años. Son de grano grueso (50 %  $>200 \mu\text{m}$ ) aunque en el lecho del arroyo se aprecian texturas arcillosas. Se leyeron dos perfiles, uno ubicado en la terraza alta y otro en la terraza baja (figura A4-5).

Perfil de la terraza alta (VM70P1): profundo, bien drenado; el horizonte superior es pedregoso por aportes de roca y suelo de la ladera, con alto contenido de materia orgánica (5.1 %). Hacia abajo los horizontes se van alternando en series de estratos limosos y arenosos y tienen bajos contenidos de materia orgánica según se aprecia en el cuadro 4.3. Los estratos limosos tienen pH neutro (6.92 y

7.16), color café amarillento ligero en húmedo (10YR 6/4), bajo contenido de carbonatos (0.5 al 2 %) y conductividad eléctrica baja (190 y 250  $\mu\text{S cm}^{-1}$ ). Los estratos arenosos tienen color amarillo en húmedo (10YR 6/8), pH ligeramente ácido (6.49 y 5.24), conductividad alta (1,880 y 2,420  $\mu\text{S cm}^{-1}$ ) y sin carbonatos. En los horizontes de textura gruesa se observaron agregados anaranjados de 1 cm de grosor que representan 20% del total además de eflorescencia de sales.

Perfil de la terraza baja (VM70P2): bien drenado, los tres horizontes descritos son homogéneos color café amarillento ligero en húmedo (10YR 5/4), textura franco arcillo-limosa (CRL) carbonatos del 2 al 10 % y pH alcalinos (7.26, 7.49 y 7.52). La conductividad eléctrica incrementa con la profundidad, de 340, 2,310 a 2,770  $\mu\text{S cm}^{-1}$ , que indica un lavado de sales hacia abajo en el perfil.

#### 4.4.2.4 Valenciana-8 (VM16)

Este depósito tiene aproximadamente 6 has de extensión y un volumen de 3.26 Mt (figura A4-6), son residuos de la flotación *bulk*, el tamaño de grano es del 80 % menor a 250  $\mu\text{m}$  y proceden de cuatro minas de la parte central de la veta Madre. Un porcentaje del 20 al 30 % proviene de la mina de Rayas, un yacimiento profundo con concentraciones altas de sulfuros metálicos. Llevan aproximadamente 16 años expuestos a la atmósfera. Debido al mecanismo de construcción, (aguas arriba) se aprecia un desnivel de aproximadamente 2 m desde la cortina de la presa hacia la zona distal. En las zonas distales hay acumulación del agua que escurre en toda la planicie y de las sustancias disueltas arrastradas. Cuando esta zona se inunda estacionalmente se aprecian coloraciones azules y gris metálico en los primeros cm de profundidad por la presencia del ión ferroso que indican reducción de oxi-hidróxidos; unos pocos centímetros más a profundidad (5-10 cm) se observan agregados negros asociados con residuos vegetales que al reaccionar con HCl desprenden un olor característico a sulfuros, evidencia de sulfato reducción. En tiempo de secas, las arcillas se fracturan permitiendo la difusión de oxígeno y la zona anteriormente reducida se oxida, se aprecian coloraciones rojizas y eflorescencia de yeso y otros sulfatos. Los ciclos estacionales influyen en las condiciones redox que pueden controlar la movilidad de los EPT.

Se describió un perfil en la zona media, con exposición Este y 5 % de inclinación. Los estratos arenosos se encontraban secos y los arcillosos húmedos donde se observó eflorescencia de sales. Los estratos arenosos están bien aireados y tienen baja capacidad de retención de humedad, mientras que los arcillosos retienen agua y están pobremente aireados. Se analizaron sólo los dos primeros horizontes, uno arcilloso (VM16PC1) delgado con 0.5 a 4 cm de grosor, color gris pardo

ligero en húmedo (2.5Y 6/2), carbonatos del 10 al 25 %, pH de 7.58 y conductividad eléctrica de  $3,100 \mu\text{S cm}^{-1}$ . El horizonte arenoso (VM16PC2) tiene el mismo color, carbonatos del 0.5 al 2, pH de 7.36 y conductividad de  $1,100 \mu\text{S cm}^{-1}$ .

#### 4.4.2.5 El Cedro VMS0

Al Este de la ciudad de Guanajuato en la comunidad de Calderones existen 6 planicies de jales que en total ocupan 29 has, con un volumen aproximado de 18 Mt (sitio 20 en figura 1). Se describió el depósito más reciente ya que las otras planicies se riegan continuamente, son residuos del proceso de flotación *bulk* con un tamaño de grano del 80% menor a  $125 \mu\text{m}$ . El sitio tiene forma de terraza relleno una cañada, con una altura del talud de 30 m. El perfil se encontraba seco con exposición W, se aprecia eflorescencia de sales en estratos arcillosos y una capa muy delgada (1 mm) de color rojo de óxidos entre estratos arcillosos y arenosos que evidencian la oxidación de la pirita. Se describieron sólo dos horizontes en la superficie, uno (VMS0PC1) con textura franco arcillo arenosa (CRA), color gris en húmedo (5Y 5/1), carbonatos del 10 al 25 %, pH de 7.52 y conductividad eléctrica de  $1,010 \mu\text{S cm}^{-1}$ . El inferior (VMS0PC2), textura franco arenosa (CA), con color gris en húmedo (5Y 5/1), carbonatos del 10 al 25 %, pH de 7.39 y conductividad de  $890 \mu\text{S cm}^{-1}$ .

#### 4.4.3 Mineralogía por DRX

Los minerales mayoritarios son los mismos en todos los jales pero en diferentes proporciones: cuarzo del 50 al 80 %, feldespato potásico del 5 al 10 %, plagioclasas mayoritariamente cálcicas del 5 al 10 % y calcita del 0 al 25 %. En la figura 4.2 se muestran los patrones de difracción de rayos-X de las 8 muestras analizadas resaltando por su importancia geoquímica las señales para esmectita (Sm), clorita (Chl), caolinita (K), yeso (Gy), calcita (Ca) y pirita (Py).

La muestra de La Luz (LL100C2) tiene las señales más fuertes para calcita y le siguen en intensidad las dos muestras de El Cedro (VMS0C1 y C2), procedentes de un yacimiento de *stockwork* emplazado en riolitas propilitizadas, donde la calcita es el principal mineral en la ganga (Randall-Roberts *et al.*, 1994).

Las señales para las arcillas minerales son mayores en las muestras colectadas en los horizontes de textura fina tanto de Valenciana-8 (VM16C1) como de El Cedro (VMS0C1), esto sugiere que las zonas con textura fina en los jales se encuentran enriquecidas en arcillas minerales.

Sólo se aprecia pirita en los jales de depósito reciente en El Cedro (muestras VMS0C1 y C2) y en el horizonte de textura fina en Valenciana-8 (VM16C1), esto puede deberse a que aún no se oxida la pirita y a que en los estratos de textura fina no hay difusión de oxígeno que favorezca la oxidación.

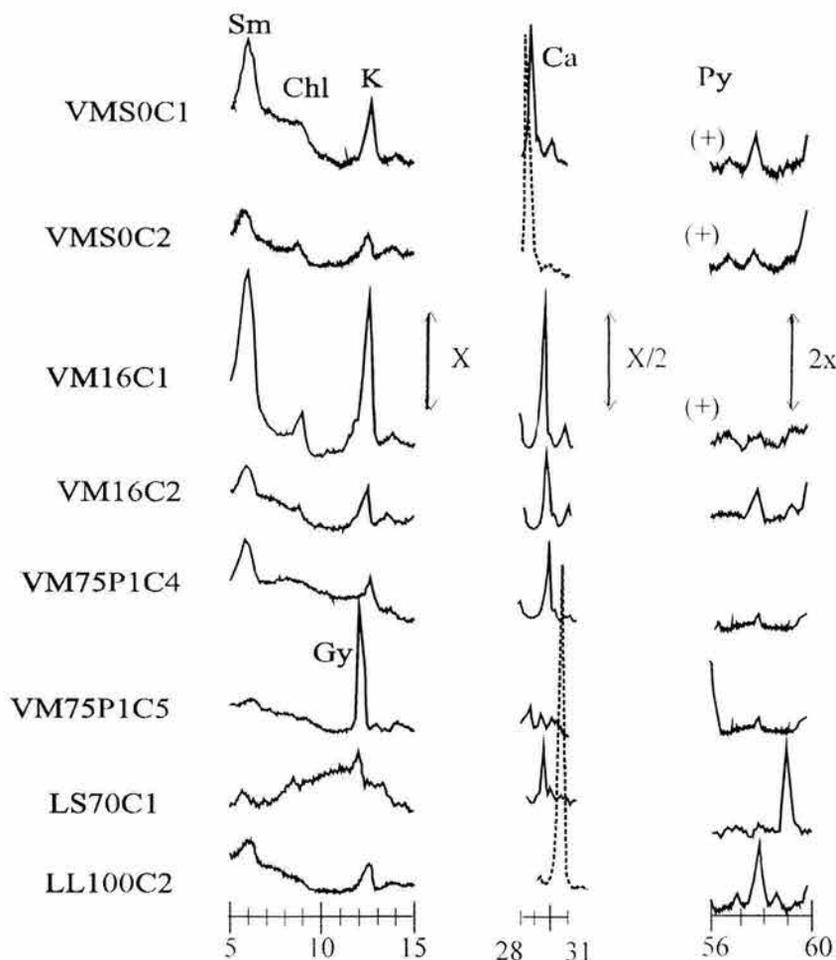


Figura 4.2. Intensidad de señales de minerales con importancia geoquímica de ocho muestras de jales: Sm – esmectita, Chl – clorita, Gy – yeso, K – caolinita, Ca – calcita, Py – pirita.

#### 4.4.4 Análisis de cobre, plomo y zinc totales

En las tres últimas columnas del cuadro 4.3 se muestran los valores de cobre, plomo y zinc totales. El menor contenido de cobre ( $49.3 \text{ mg kg}^{-1}$ ) se encontró en un perfil de La Luz y el mayor en el perfil de los jales del Monte de San Nicolás ( $387 \text{ mg kg}^{-1}$ ). La muestras de El Cedro son las que tienen las menores concentraciones tanto de plomo como de zinc ( $13$  y  $36 \text{ mg kg}^{-1}$  respectivamente), la molienda fina ( $80 \% < 125 \mu\text{m}$ ) debe favorecer una mejor recuperación de los sulfuros respecto a los otros sitios. Otra razón de las bajas concentraciones es que el yacimiento de

donde provienen estos jales es un *stockwork* con bajos contenidos de sulfuros metálicos (Mango, 1992). Las concentraciones mayores para Pb y Zn se encontraron en la muestra del horizonte 1, perfil 2 de los jales de Pozuelos (178 y 449 mg kg<sup>-1</sup> respectivamente) ubicado en la terraza media. En la figura 4.3 se muestran los promedios de las concentraciones de Cu, Pb y Zn totales con su desviación estándar, que permiten distinguir la variabilidad entre estratos.

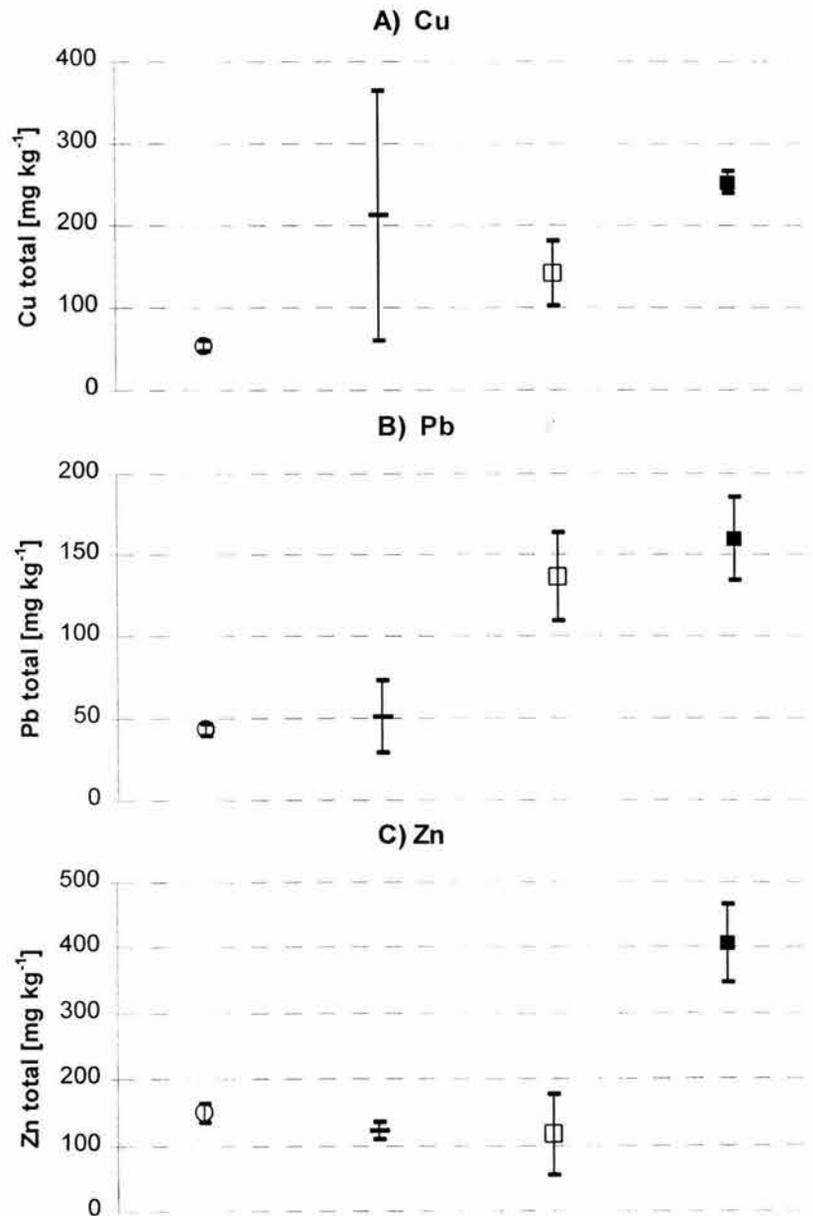


Figura 4.3. Variación de cobre, plomo y zinc totales en perfiles. ○ La Luz (LL100), ● Monte de San Nicolás (LS60), □ Pozuelos perfil 1 (VM70P1) y ■ Pozuelos perfil 2 (VM70P2).

En La Luz se aprecia una variación muy baja para las muestras en el perfil, la zona donde se colectaron se encuentra estabilizada a la erosión y no ha tenido otros aportes de jales por deposición, sin embargo en este sitio hay una gran movilización de materiales por la erosión hídrica y eólica y como se discutirá en el capítulo 6, las concentraciones de metales y As tienen una alta variabilidad espacial. Aunque las muestras colectadas en el perfil de San Nicolás fueron parecidas, se aprecia alta variación en las concentraciones de metales entre horizontes. Los jales de Pozuelos también tienen alta variación en las concentraciones de metales entre horizontes. Estos resultados muestran que los jales presentan una gran variabilidad espacial en sus propiedades, es conveniente la toma de muestras compuestas en la superficie, así mismo el diferenciar las zonas tanto proximales como distales en los jales de flotación.

## **4.5 Discusión**

### **4.5.1 Clasificación de los residuos**

La cantidad de jales que se encuentra en el Distrito y que sugiere la historia de extracción son 95 Mt (capítulo 2), en este trabajo se contabilizaron de 31.6 a 47.4 Mt sólo de jales de cianuración y flotación *bulk*. Los residuos de amalgamación fueron vaciados al río y se requiere de una caracterización de los sedimentos en la cuenca del río Guanajuato para conocer su extensión y cantidades, al menos se ha documentado la presencia de 20 Mt en la planicie aluvial de la comunidad de Santa Teresa (COREMI, 1992), la ubicación de estos sedimentos de jales se muestra en la figura 1. Las rocas que afloran en el Distrito de Guanajuato no tienen carbonatos, excepto las que presentan alteración propilítica y las facies de caliza de la formación Esperanza. En todas las vetas del Distrito hay calcita y este mineral no es eliminado en los procesos de beneficio, por lo que permanece en los jales. Un método muy sencillo para cartografiar la extensión de los residuos de amalgamación es realizando una estimación del contenido de calcita a través de la efervescencia con HCl al 10% en los sedimentos del río, tal como lo propusieron Rowan *et al.* (1995) y Miller (1997).

Una estimación exacta del volumen total de los jales debe desarrollarse a través de sondeos eléctricos verticales en cada sitio, que aparte de definir la profundidad a la roca basal, ayudaría a detectar la profundidad de la zona saturada y la presencia y extensión de capas cementadas, las que restringen la difusión de agua y oxígeno (Blowes *et al.*, 1991).

Conforme transcurre el tiempo, los jales son colonizados por la vegetación nativa, las plantas que crecen en las laderas no disturbadas extienden sus raíces hacia los depósitos. En jales sin

vegetación los polvos en la superficie son fácilmente removidos por las tolvaneras que transportan materiales finos hacia afuera de la estructura, depositándose en los suelos cercanos además de que se redistribuyen los materiales dentro de los jales. Coffey *et al.* (1986), proponen que la estratificación y una fuerte pendiente en los taludes aumenta la cizalla entre las partículas, incrementando las tasas de erosión.

Los tipos de residuos de minas que se encuentran en el Distrito de Guanajuato son:

**Terrerros** ó material de baja ley. Existen más de 20, no han sido procesados, tienen grano grueso y clastos mayores a 5 mm.

**Jales de amalgamación**, en el río Guanajuato se encuentran varios millones de toneladas de sedimentos de materiales residuales de las haciendas de beneficio por amalgamación, tan sólo en las terrazas aluviales de Santa Teresa hay más de 20 Mt (COREMI, 1992).

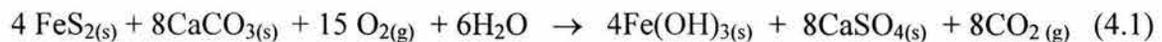
**Jales de cianuración**. Se ubicaron 11 depósitos, tienen tamaño de grano grueso por lo que se encuentran bien aireados y con baja capacidad de retención de humedad. Al construirse no se contemplaron obras de desviación del drenaje en las cuencas de captación y reciben toda el agua de escurrimiento presentando alto riesgo de erosión hídrica. Tres de estos jales han perdido por erosión más del 25 % de los materiales originalmente depositados (La Luz-LL100, San Nicolás-LS60 y Pozuelos-VM70). Estos jales son sistemas abiertos y los materiales que se erosionan son arrastrados por varios kilómetros, también hay liberación de sustancias disueltas. La erosión hídrica depende de las condiciones geográficas y climatológicas del sitio, así como también de la geofoma de los depósitos (Osterkamp y Troy, 1997) y al mecanismo de construcción, ya que jales vaciados debajo de plantas de beneficio y con estratigrafía paralela a la pendiente son fácilmente erosionables. Aparte de la vegetación, la erosión es disminuida por la presencia de agregados minerales. La estabilidad de los granos aumenta con sustancias cementantes como óxidos de hierro, yeso y la materia orgánica.

**Jales de flotación *bulk***. Se ubicaron 14, todos fueron construidos por el método de aguas arriba, son estructuras con una cortina de materiales gruesos y con obras para la desviación del drenaje natural, el cual se canaliza debajo de los depósitos. Durante el depósito drenan las aguas de proceso con residuos de reactivos de la flotación y los solutos que resultan de la oxidación de los sulfuros presentes, en los drenajes de los jales también se observaron flóculos de oxi-hidróxidos de hierro en suspensión. Al construirse se desarrolló una estratigrafía muy compleja y una clasificación de tamaños de partícula, de tal forma que hay dos zonas con una hidrología contrastante: proximal y distal a la cortina de retención. En la zona proximal la limitante para la oxidación es la humedad ya

que está bien aireada y se aprecian zonas donde eflorescen sulfatos secundarios y precipitan oxihidróxidos de hierro, en la zona distal hay acumulación de solutos y se presentan procesos estacionales de reducción del hierro y el sulfato.

#### 4.5.2 Condiciones de acidificación en los jales estudiados

La generación de acidez en los jales depende de las cantidades de minerales con capacidad de generar acidez (principalmente pirita) y para neutralizarla (calcita). En la ecuación 4.1 se resume el proceso de oxidación de pirita y neutralización de acidez por calcita que produce yeso y ferrihidrita (Plumlee, 1999):



La presencia de pirita y calcita dependen principalmente del origen geológico como se explicó en el capítulo 2. Los reactivos necesarios para la oxidación son el agua y el oxígeno y su presencia en la superficie de los jales depende de la granulometría y de la ubicación dentro del depósito y su relación con escorrentías naturales.

Evidencias del proceso de oxidación de sulfuros son el pH y la conductividad eléctrica, relacionada con el sulfato. La oxidación se refleja en los tonos rojizos y anaranjados del sustrato por la presencia de óxidos. La acumulación de yeso es una evidencia de que ha habido neutralización de protones por la calcita.

La única muestra en la cual se observó pH ácido fue una colectada en un horizonte arenoso del perfil ubicado en la terraza alta de los jales de Pozuelos (VM70P1C5). El perfil que se analizó se encuentra cercano a un escurrimiento natural. El horizonte tiene pH de 5.2 y conductividad de  $2,420 \mu\text{S cm}^{-1}$ , textura franco arenosa, no tiene carbonatos y presenta coloraciones amarillas y anaranjadas que indican la presencia de óxidos e hidroxisulfatos de hierro (posiblemente jarosita ó schwermannita) que al disolverse liberan acidez por hidrólisis (Dold y Fontboté, 2002). Los horizontes localizados arriba y abajo son de textura franco limosa fina, con bajo contenido de carbonatos y pH alcalino. Posiblemente por la textura del perfil hubo un flujo de agua preferencial que favoreció la oxidación de la pirita, se consumió la calcita original hasta agotarse y formar yeso, ya que se detectó este mineral por DRX.

En los estratos arcillosos de todos los jales pueden quedar retenidas las aguas de proceso y se observa eflorescencia de yeso producto de la oxidación y neutralización. Dold y Fontboté (2001), encuentran que en jales de pórfidos cupríferos en el desierto de Atacama en Chile la humedad es la limitante para la oxidación, los estratos de textura gruesa pierden humedad fácilmente y no se

oxidan en tanto que los estratos finos debido a su mayor capacidad de retención de humedad si presentan oxidación.

A nivel local (en los horizontes arenosos cercanos a escurrimientos naturales) los jales presentan acidificación y los factores que la favorecen se relacionan con una buena aireación y presencia de agua.

#### 4.5.3 Variación de las propiedades

Si bien sólo se analizaron muestras colectadas en perfiles, las zonas proximales pueden tener un comportamiento similar al de los horizontes de textura gruesa y las zonas distales al de los horizontes arcillosos. Se encontró que los horizontes arcillosos retienen humedad y tienen mayor conductividad eléctrica que los arenosos. Los horizontes arcillosos tienen relativamente una mayor cantidad de arcillas minerales por lo que las zonas distales, con textura arcillosa deben tener mayor porcentaje de arcillas minerales que las zonas proximales de textura arenosa.

La variación dentro de los sitios es debida a la clasificación durante el depósito y a redistribuciones de los materiales por los agentes erosivos. En cada etapa de depósito se desarrolla una estratigrafía y hay una clasificación textural que condiciona una distribución en la mineralogía. El tipo de mena es fundamental en las cantidades de sulfuros y por consiguiente de metales en los jales ya que los *stockworks* (mina Las Torres en la parte central de la Veta Madre) tienen menores porcentajes de sulfuros que los filones y las brechas (Mango, 1992).

La cantidad de calcita en los jales depende de su concentración en las vetas y del tipo de alteración en la roca encajonante. El sistema de vetas La Luz está emplazado en calizas y con más del 25 % de calcita. La litología condiciona el tipo de mena, por ejemplo las rocas volcánicas contienen redes de vetillas en *stockwork* donde la calcita es la ganga dominante (10 al 25 % de  $\text{CaCO}_3$ ); las brechas y *stockworks* encajonados por el Conglomerado tienen bajas cantidades de calcita, aproximadamente del 0 al 10 %.

La presencia de pirita se relaciona con la edad que llevan los jales expuestos a la atmósfera, en sitios de depósito reciente se encontró pirita (VMS0) y en jales con mayor edad de abandono no se detectó debido a que posiblemente se oxidó. También se detectó pirita en el estrato de textura fina de Valenciana-8 (VM16C1) ya que no permite una adecuada aireación y aporte de oxígeno. En todos los jales se observó que la vegetación favorece el proceso de oxidación debido a que incrementa la capacidad de retención de humedad y la aireación del sustrato. Cerca de las zonas radicales de plantas sobre todo de las jaras (*Baccharis glutinosa*) se observaron coloraciones

amarillas y rojizas y acumulación de yeso. En las zonas de raíces se desarrollan microambientes donde la oxidación de los sulfuros es más intensa (Walton–Day, 1999).

#### 4.5.4 Estimación del riesgo ambiental de los jales

El impacto que han ocasionado los jales en el Distrito Minero de Guanajuato ha sido muy alto, comenzando por el azolve del cauce del río ocasionado por el vertido de los jales de amalgamación, los que llevaban partículas de mercurio. Los jales de cianuración y flotación cubren un área de 81.8 has y representan un promedio de 39.5 Mt, los jales de cianuración tienen riesgos de erosión hídrica. Para definir si los EPT contenidos en los jales ocasionan efectos tóxicos al ambiente es necesario tomar en cuenta los niveles naturales o basales de metales en las rocas y suelos, la geología en el Distrito de Guanajuato es muy compleja y para definir un nivel de referencia sería necesario realizar una caracterización de rocas, suelos y sedimentos que representen todas las condiciones que se encuentran en la región. Otra aproximación para definir si éstos residuos son tóxicos es comparando las concentraciones de metales analizadas contra valores de referencia establecidos por Normatividades de otros países. En el cuadro 4.4 se compilan los datos de Normas y valores de referencia para suelos y sedimentos que se aplican en algunos países.

Cuadro 4.4 Niveles de referencia para concentraciones de EPT en suelos y sedimentos según legislaciones de diferentes países

País	As		Cu		Pb		Zn		
	Australia-NZ <sup>a</sup>	20		100		10		200	
Alemania <sup>b</sup>	60		500		500		300		
Canada <sup>c</sup>	GCS	NEP	GCS	NEP	GCS	NEP	GCS	NEP	
	5.9	17	35.7	197	35	91.3	123	315	
Holanda <sup>d</sup>	190		530		720				
Suecia <sup>e</sup>	mb	< 5		< 15		< 50		< 150	
	b	5-10		15-25		50-150		150-300	
	m	10-30		25-100		150-400		300-1,000	
	a	30-150		100-500		400-2,000		1,000-5,000	
	ma	> 150		> 500		> 2,000		> 5,000	

GCS: guía de calidad para sedimentos, NEP: nivel de efecto probable, mb: muy bajo, b: bajo, m: medio, a: alto, ma: muy alto.

<sup>a</sup>ANZECC/ARMCANZ, 2000, <sup>b</sup>Kabata-Pendias, 1995, <sup>c</sup><http://www.ec.gc.ca/CEQG-RCQE/>, <sup>d</sup>MHSPE, 2000, <sup>e</sup><http://www.internat.naturvardsket.se/documents/legal/assess>.

Las Normas de Australia y Nueva Zelanda se refieren a los niveles máximos en suelos, como puede apreciarse son muy estrictas y si se aplicaran a los jales del Distrito de Guanajuato, resultaría que todos tienen potencial tóxico. Sin embargo, desde una perspectiva de legislación, los jales deben considerarse como sedimentos más que como suelos.

La legislación Alemana se refiere a niveles máximos en suelos y bajo este criterio los jales no se considerarían tóxicos. La legislación canadiense se refiere a niveles de metales en sedimentos y es aún más estricta que la de Australia, desde esta perspectiva los jales exceden los niveles de calidad y para el sitio Pozuelos (VM70) se esperarían niveles tóxicos para Cu, Pb y Zn.

Los niveles establecidos por la legislación Holandesa se refieren a las concentraciones que requieren acciones de remediación en el suelo, en función de esta Norma el sitio Pozuelos requeriría acciones de remediación para eliminar Cu (promedio de  $252 \text{ mg kg}^{-1}$  en el perfil 2).

La legislación Sueca para niveles guía en sedimentos aplicada a los datos de metales cuantificados sugiere que el Cu se encuentra de niveles medios a altos y tanto plomo como zinc de niveles bajos a medios.

Sin embargo la aplicación de estas Normas a sitios con tanta variación en las propiedades como depósitos de jales requiere de que se haga una adecuada selección de las muestras y se delimiten las zonas donde las concentraciones de EPT son mayores para realizar las acciones de remediación necesarias y evitar efectos adversos al ambiente.

#### **4.6 Conclusiones**

En el Distrito de Guanajuato existen por lo menos 24 depósitos de jales de cianuración y flotación, los que ocupan un área de 81.8 hectáreas, representan un mínimo de 31.6 Mt y un máximo de 47.4 con un valor promedio de 39.5 Mt. Existen 11 jales de cianuración que tienen riesgos de erosión hídrica ya que durante su construcción no se contemplaron obras de desviación del drenaje natural. Hay 13 jales de flotación con bajos riesgos de erosión hídrica debido a que se construyeron obras de desviación del drenaje, sin embargo si no son recubiertos en su superficie pueden tener erosión eólica intensa ya que los materiales no están consolidados.

Se describieron 6 perfiles representativos en 5 depósitos de jales, en campo se apreciaron evidencias del proceso de oxidación de pirita tales como la presencia de óxidos de hierro (coloraciones rojas, anaranjadas y amarillas) y de minerales secundarios como yeso, que favorece cementación en las zonas distales. Todas las lecturas de pH resultaron de neutros a alcalinos

excepto para la muestra del horizonte arenoso en la terraza alta de Pozuelos (VM75P1C5, con pH de 5.24) que se encuentra cercana a una vía de flujo donde no se detectaron carbonatos.

En los jales pueden encontrarse dos zonas con condiciones geoquímicas diferentes:

A) zonas proximales de textura gruesa para jales de flotación (o toda el área de los jales de cianuración), drenadas que favorecen la oxidación de los sulfuros y la formación de yeso, el agua es la limitante de la oxidación.

B) zonas distales de jales de flotación, enriquecidas en arcillas minerales, donde hay acumulación de solutos y se presenta reducción de oxi-hidróxidos y sulfato-reducción estacionales. La difusión de oxígeno es la limitante de la oxidación.

Los jales tienen una variación espacial muy alta en las propiedades. La situación más extrema de generación de acidez se encontró en un perfil ubicado cerca a una vía de flujo y el agua actuó tanto disolviendo a la calcita como oxidando a la pirita. A nivel local (en los horizontes arenosos cercanos a escurrimientos naturales) los jales presentan acidificación y los factores que la favorecen se relacionan con una buena aireación y presencia de agua.

El contenido de metales en los jales se relaciona con la geología del yacimiento, las menas tipo *stockwork* producen jales con menores concentraciones que las menas tipo filón ó brechas. Según la Normatividad Internacional para niveles de referencia en sedimentos, los jales tienen concentraciones medias a altas para los metales Cu, Pb y Zn y los volúmenes tan grandes que existen dispersos en todo el territorio del Distrito de Guanajuato pueden ocasionar problemas de toxicidad al ambiente. Es muy importante recalcar que deben conocerse los niveles naturales de EPT en rocas, suelos y sedimentos de la región para poder discriminar si efectivamente los jales tienen concentraciones de EPT que pueden resultar tóxicas al ambiente.

#### **4.8 Referencias bibliográficas**

- ANZECC/ARMCANZ, 2000. Australian and New Zealand Guidelines for Fresh and Marine Water Quality. National Water Quality Management Strategy No. 4. Environment Australia, Canberra, <http://www.ea.gov.au>.
- Bigham, J.M., 1994. Mineralogy of ochre deposits formed by sulfide oxidation, in J.L. Jambor and D.W. Blowes (eds.), Short Course Handbook on Environmental Geochemistry of Sulfide Mine – Wastes: Waterloo, Ontario, Mineralogical Association of Canada, 103-132.
- Black, C.A.; Evans, D.D.; White, J.L.; Clarck, F.E. and Dinauer, R.C., 1965. Methods of Soil Analysis, Part 2 Chemical and Microbiological Properties, Madison, Wisconsin, USA, American Society of Agronomy, inc., 1280 p.

- Blowes, D.W., Reardon E.J., Jambor J.L., Cherry J.A., 1991. The formation and potential importance of cemented layers in inactive sulfide mine tailings, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55, 965-978.
- Bradshaw A., Johnson M., 1992. Revegetation of metalliferous mine waste: the range of practical techniques used in Western Europe: *Minerals, Metals and the Environment*, Amsterdam, Elsevier, 481-494.
- Boulet, M.P., Larocque A.C., 1998. A comparative mineralogical and geochemical study of sulfide mine tailings at two sites in New Mexico, USA, *Environmental Geology*, 33, 130-142.
- Chambers, J.C., R.C. Sidle, 1991. Fate of heavy metals in an abandoned Lead - Zinc tailings pond: I. Vegetation, *Journal of Environmental Quality*, 20, 745-751.
- Coffey, P.S., Scott, W.D., Summers, K.J., 1986. The effects of tailing dam profiles on relative wind erosion rates, *Journal of Environmental Quality*, 15, 168-172.
- Consejo de Recursos Minerales (COREMI), 1992. Monografía Geológico – Minera del Estado de Guanajuato, México D.F., Subsecretaría de Minas e Industria básica de la Secretaría de Energía, Minas e Industria Paraestatal, primera Edición, 136 p.
- Dold, B., Fontboté, L., 2001. Element cycling and secondary mineralogy in porphyry copper tailings as a function of climate, primary mineralogy, and mineral processing, *Journal of Geochemical Exploration*, 74, 3–55.
- Dold, B., Fontboté, L., 2002. A mineralogical and geochemical study of element mobility in sulfide mine tailings of Fe – oxide Cu – Au deposits from the Punta del Cobre belt, northern Chile, *Chemical Geology*, 189, 135–163.
- Jurjovec, J., Ptacek, C.J., Blowes, D.W., 2002. Acid neutralization mechanisms and metal release in mine tailings: A laboratory column experiment, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66, 1511-1523.
- Kabata-Pendias, A., 1995. Agricultural problems related to excessive trace metals content of soils, in Salomons W., Forstner U., Mader P. (eds.), *Heavy Metals Problems and Solutions*, Springer-Verlag, Berlín, 687 p.
- Mango, H.N., 1992. Origin of epithermal Ag - Au - Cu - Pb - Zn mineralization on the Veta Madre, Guanajuato, México, Dartmouth College, Hanover, New Hampshire, tesis doctoral, 138 p.
- Martínez-Reyes, J.J., 1992. Mapa geológico de la Sierra de Guanajuato: Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Geología. Escala 1:100,000.
- MHSPE, 2000. Target values and intervention values for soil remediation. DBO/1999 226863, Ministry of Housing, Spatial Planning and Environmental Directorate- General for Environmental Protection, The Netherlands Government Gazette, No. 39.
- Miller, J.R., 1997. The role of fluvial geomorphic processes in the dispersal of heavy metals from mine sites, *Journal of Geochemical Exploration*, 58, 101-118.
- Osterkamp, W.R., Troy T.J., 1997. Geomorphic considerations for erosion prediction, *Environmental Geology*, 29, 152–157.
- Plumlee, G.S., 1999. The environmental geology of mineral deposits, *The Environmental Geochemistry of*

- Mineral Deposits, Part a: Processes, Techniques, and Health, Plumlee (ed.), Reviews in Economic Geology, Society of Economic Geologist Inc., Colorado, 6A, 71-116.
- Plumlee, G. S., Nash, J.T., 1995. Geoenvironmental models of mineral deposits – fundamentals and applications In du Bray E.A. (ed.), Preliminary descriptive geoenvironmental models of mineral deposits: U.S. Geological Survey Open-File Report, 1-9.
- Plumlee, G.S., Lodgson, M.J., 1999. An earth-system toolkit for environmentally friendly mineral resource development in Plumlee (ed.), The Environmental Geochemistry of Mineral Deposits, Part a: Processes, Techniques, and Health, Reviews in Economic Geology, Society of Economic Geologist Inc., Colorado, 6A, 1–27 .
- Randall-Roberts J.A., Saldaña, E., Clark, K.F., 1994. Exploration in a Volcano - Plutonic Center at Guanajuato, México, Economic Geology, 89, 1722-1751.
- Rorke, B., 2000. Soil erodability and processes of water erosion on hillslope, Geomorphology, 32, 385– 415.
- Rowan, J.S., Barnes, S., Lambers, J.B., Hetherington, F., 1995. Geomorphology and pollution: the environmental impacts of lead mining, Leadhills, Scotland, Journal of Geochemical Exploration, 42, 57-65.
- Rowell D.L., 1981. Oxidation and reduction, in Greenland D. J, Hayes M.H.B. (eds.) The Chemistry of Soil Processes, New York, John Wiley & Sons, 401-461.
- Rump, H.H., Krist H., 1988. Laboratory Manual for the Examination of Water, Waste Water and Soil, VCH publishers, 190 p.
- Shaw, S.C., Groat, L.A., Jambor, J.L., Blowes, D.W., Hanton-Fong, C.J., Stuparyk, R.A., 1998. Mineralogical study of base metal tailings with various sulfide contents, oxidized in laboratory columns and field lysimeters, Environmental Geology, 33, 209-217.
- Shum, N., Lavkulich, L.M., 1998. Use of sample color to estimate oxidized Fe content in mine waste rock, Environmental Geology, 37, 281-288.
- Siebe, C., Jahn, R., Stahr, K., 1996. Manual para la descripción y evaluación ecológica de suelos en el campo. Publicación Especial 4, Chapingo, México Sociedad Mexicana de la Ciencia del Suelo, A.C., 57 p.
- Sociedad Cooperativa Minero Metalúrgica Santa Fé de Guanajuato S.A. de C.L. (SCMMSFG), 2002. Archivos de producción de 1977 a 2001: Guanajuato, México, 1460 p.
- Terlien, T.J., 1998. The determination of statistical and deterministic hydrological landslide – triggering thresholds, Environmental Geology, 35, 124–130.
- Walton-Day C., 1999. Geochemistry of the processes that attenuate acid mine drainage in wetlands: in Plumlee (ed.), The Environmental Geochemistry of Mineral Deposits, Part a: Processes, Techniques, and Health:, Reviews in Economic Geology, Society of Economic Geologist Inc., Colorado, 6A, 215-228.

## CAPITULO 5

### **5.- Caracterización química y mineralógica de jales del Distrito de Guanajuato: estimación de la capacidad de neutralización neta de acidez.**

#### **5.1 Resumen**

Se realizó una caracterización química y mineralógica a 45 muestras de siete depósitos de jales del Distrito minero de Guanajuato para evaluar si estos residuos pueden liberar protones y generar problemas por acidificación al ambiente. En el muestreo se consideró el origen geológico, la edad de abandono y la ubicación dentro de los depósitos. Se determinó la capacidad de neutralización neta de acidez (CNNA) cuantificando los moles de pirita y calcita. Para determinar los moles de pirita se realizó una especiación de azufre (sulfuro y sulfato) por medio de fluorescencia de rayos X (FRX), el porcentaje de azufre como sulfuros se asignó directamente a pirita por un factor estequiométrico. Para los moles de calcita se determinó el calcio liberado por una digestión con HCl al 10 %, a esta cantidad se le restó el equivalente en peso de calcio soluble e intercambiable para cada muestra. También se realizaron observaciones en 5 secciones pulidas para conocer las relaciones entre los granos minerales. Con estos datos se plantea un modelo de la evolución de los minerales pirita, calcita y yeso utilizando una cronosecuencia de jales.

En los jales existe una distribución química y mineralógica condicionada por la clasificación textural que ocurre durante el depósito; todos los elementos, excepto sílice se encuentran a mayores concentraciones en las zonas distales que en las proximales. En las zonas distales hay acumulación de yeso a lo largo del tiempo, por el arrastre de solutos que se producen por las reacciones de oxidación de sulfuros y la disolución de fases que aportan alcalinidad. Las observaciones mineralógicas muestran que parte de la pirita se encuentra encapsulada en una matriz de cuarzo y feldespatos. Además en la superficie de los granos de pirita que no están encapsulados con el tiempo se acumulan fases secundarias (yeso y oxi-hidróxidos) productos de la oxidación que los estabilizan a posteriores reacciones con oxígeno.

Todos los sitios tienen pH de neutro a alcalino y una mayor relación estequiométrica de calcita respecto a pirita, excepto para una muestra de una zona distal de un sitio con 2 años de abandono. La zona distal de este sitio con 2 años de abandono (Jolula-9) y la zona proximal de los jales con 70 años (Pozuelos), ambos procedentes de la Veta Madre, son los que tienen el valor promedio más bajo de la CNNA con 11.4 y 12.4 kg-eq de  $\text{CaCO}_3 \text{ t}^{-1}$  respectivamente.

## **5.2 Introducción**

En el Distrito minero de Guanajuato existen al menos 24 depósitos de jales. Los residuos contienen minerales con potencial de generar acidez (pirita) y liberar elementos con potencial tóxico (EPT: As, Cu, Pb y Zn, tales como arsenopirita, calcopirita, galena y esfalerita).

En el capítulo 3 se postuló que la intensidad de los procesos geoquímicos que ocurren en los depósitos de jales se encuentra controlada por la presencia de sulfuros metálicos y de calcita. Los primeros aportan protones y EPT disueltos, mientras que la segunda neutraliza la acidez y favorece la precipitación de EPT y su adsorción en ferrihidrita. Otros factores que participan en los procesos geoquímicos son las condiciones de aireación y humedad en los depósitos, ya que el agua y el oxígeno son reactivos que limitan la oxidación de los sulfuros metálicos.

Los jales tienen una variabilidad en sus propiedades muy alta, tanto entre ellos como dentro de su estructura (Ramos-Arroyo y Siebe-Grabach, 1998). La variación entre diferentes depósitos de jales se debe a que en el Distrito se explotan tres sistemas de vetas epitermales, cada uno emplazado en diferente litología, condiciones de oxidación y tipos de mena (filones, brechas y *stockworks*, según se discute en el capítulo 2). Otras fuentes de variación entre los jales se deben a los tamaños de partícula resultantes según el método de beneficio (cianuración ó flotación) y a la edad de abandono que influye en el estado en que se encuentran las relaciones de equilibrio químico en todas las fases minerales que coexisten. Dentro de un depósito de jales la variación se debe al mecanismo de construcción, formándose en la superficie dos zonas con propiedades contrastantes: una proximal a la cortina de retención y otra distal a la misma. En campo se encontró que las zonas proximales tienen algunos horizontes oxidados y que las zonas distales presentan procesos de reducción del hierro e incluso del sulfato (capítulo 4).

El yeso es un mineral que resulta de la reacción acoplada de oxidación de la pirita y la neutralización de acidez por calcita y es relativamente fácil de analizar (Porta, 1998). En este capítulo se plantea la hipótesis de que a través del estudio de las variaciones en los contenidos de yeso puede monitorearse el proceso de oxidación de la pirita.

Los objetivos de este trabajo fueron:

1. Realizar una caracterización química y mineralógica de muestras colectadas en la superficie de los jales considerando su origen geológico, la edad de abandono y la ubicación dentro de los depósitos.
2. Evaluar los riesgos por acidificación, estimando la capacidad de neutralización neta de acidez (CNNA) cuantificando los porcentajes de calcita y de pirita.

3. Proponer un modelo que describa la evolución de las fases pirita, calcita y yeso en la superficie utilizando una cronosecuencia de jales y considerando los ambientes extremos en las zonas proximales y distales.

### 5.3 Descripción de las muestras analizadas y metodología

#### 5.3.1 Colecta de muestras de jales

De las observaciones en campo y los resultados de los análisis de Cu, Pb y Zn realizados a muestras de perfiles en el capítulo anterior, se adaptó una estrategia de muestreo que consideró el origen geológico, la edad de abandono y la ubicación dentro del depósito (cuadro 5.1). Se colectaron un total de 45 muestras en siete depósitos de jales, un criterio muy importante para seleccionarlos fue que después de su construcción y abandono no recibieron influencia humana como el riego ó el vertido de residuos líquidos y sólidos.

Cuadro 5.1 Diseño de muestreo para realizar la caracterización química y mineralógica de los jales, claves de los sitios según cuadro 4.2, capítulo 4

Origen geológico	años de exposición a la atmósfera	Ubicación dentro de los jales	Nombre y claves
Veta La Luz (LL)	≈100	Zona proximal (P)	La Luz <b>LL100</b>
Veta de la Sierra (LS)	≈60	Zona proximal (P)	San Nicolás <b>LS60</b>
	0	No fraccionada	Jolula-9A <b>VM0</b>
	2	Zona proximal (P)	Jolula-9 <b>VM2P</b>
		Zona distal (D)	<b>VM2D</b>
Veta Madre (VM)	4	Zona proximal (P)	Valenciana-7 <b>VM4P</b>
		Zona distal (D)	<b>VM4D</b>
	16	Zona proximal (P)	Valenciana-8 <b>VM16P</b>
		Zona distal (D)	<b>VM16D</b>
	≈70	Zona proximal (P)	Pozuelos <b>VM70 P</b>
		Zona distal (D)	<b>VM70D</b>

En la figura 5.1 se presentan los jales de Pozuelos de 70 años (VM70). El sitio originalmente era un relleno con una planicie al tope que se fue erosionando, formándose terrazas por la erosión ocasionada por los escurrimientos naturales. En este sitio se colectaron un total de 12 muestras compuestas, seis en la zona proximal (terrazza baja en la figura 5.1), tres en la distal (lecho del arroyo en la figura 5.1) y tres a lo largo de un transecto en la zona radical de la especie dominante en los jales de Guanajuato, la jara (*Baccharis glutinosa*).

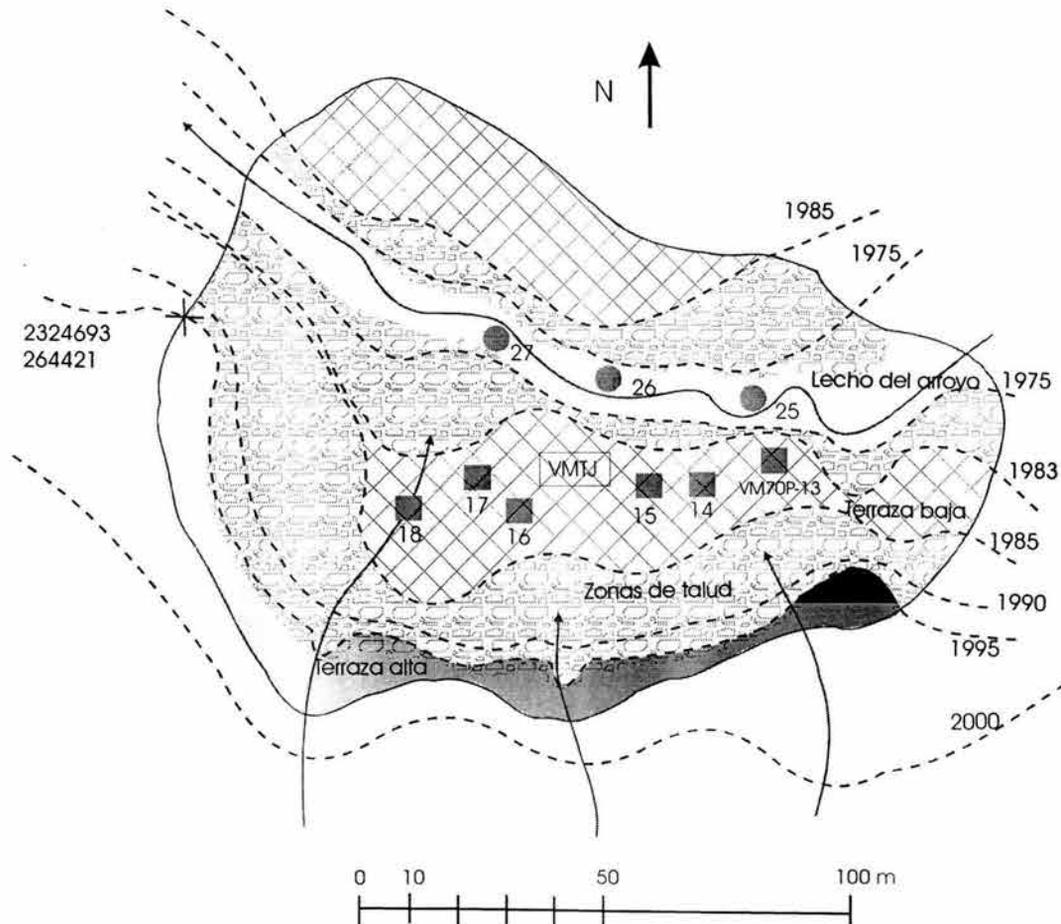


Figura 5.1. Jales de Pozuelos (VM70) y ubicación de los sitios donde se colectaron las muestras. En cuadrados grises se indican las muestras compuestas colectadas en la zona proximal (terrazza baja) y en círculos las de la zona distal (lecho del arroyo). Se indica también en el cuadro grande el sitio donde se colectaron tres muestras (VMTJ) en un transecto de la zona radical en una planta de jara.

Pozuelos junto con otros dos sitios, La Luz con 100 años y San Nicolás con 60 años son residuos del método de cianuración y pueden considerarse antiguos respecto a los residuos de la

flotación *bulk* que proceden de la Veta Madre. En estos (Valenciana-8 ó VM16, Valenciana-7 ó VM4 y Jolula-9 ó VM2) con 16, 4 y 2 años se colectaron 6 muestras, 3 en la zona proximal y 3 en la distal. En la figura 5.2 se aprecia un mapa de los jales Valenciana-7 y Valenciana-8 indicando las zonas donde se colectaron las muestras.

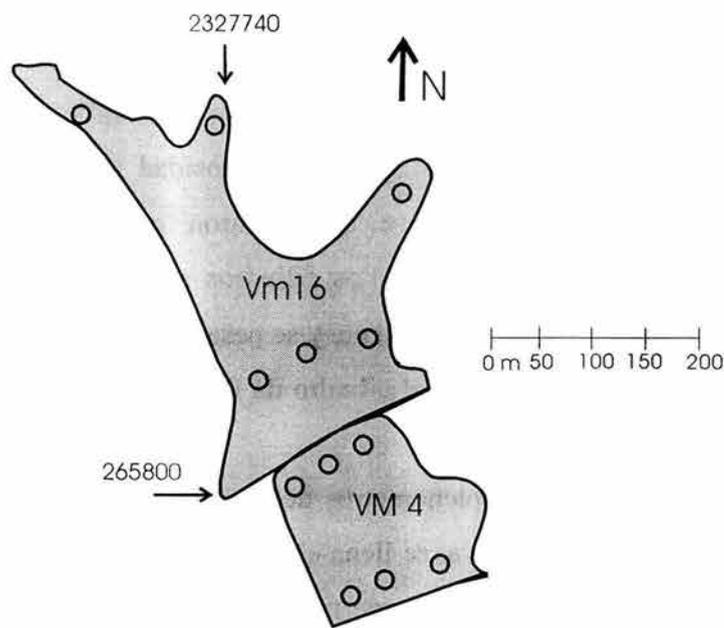


Figura 5.2. Jales de Valenciana-7 (VM4) y Valenciana-8 (VM16) y ubicación de los sitios de muestreo, se indican en círculos.

Cada una de estas 39 muestras es la mezcla de 12 núcleos de  $100 \text{ cm}^3$  colectados en un área de  $5 \times 5 \text{ m}$  en los primeros 10 cm de profundidad y mezclados en el sitio sobre un hule de plástico, cada muestra compuesta se guardó en una bolsa de polietileno debidamente etiquetada.

Adicionalmente, en el depósito reciente (Jolula-9A ó VM0) se colectaron tres muestras, durante tres días consecutivos directamente desde el drenaje de lodos que sale de la planta de beneficio de flotación de la Sociedad Cooperativa Minero Metalúrgica Santa Fé de Guanajuato (SCMMSFG). Cada muestra se compone de 5 litros de lodo tomados cada 15 minutos durante 1 hora en una cubeta de plástico. Se decantó y se dejó secar el lodo al aire sobre un hule de plástico, se homogeneizó y se colectó aproximadamente 1 kg de muestra.

Durante la colecta en todas las muestras se determinó el color en húmedo utilizando tablas Munsell, la textura al tacto y se estimó el contenido de carbonatos observando su nivel de efervescencia con HCl al 10% (Siebe *et al.*, 1996). Todas las muestras fueron secadas al aire,

tamizadas a 2 mm y se guardaron en bolsas de polietileno refrigerándose hasta su análisis. Se tomó una alícuota de 20 g de cada muestra y se molió a grano fino con mortero de ágata. Con el fin de conocer la densidad aparente y calcular la porosidad, en cada sitio y zona muestreada se tomaron muestras inalteradas (4 réplicas por sitio) con cilindros de 100 cm<sup>3</sup> que se guardaron en bolsas de polietileno.

### 5.3.2 Métodos de laboratorio

#### 5.3.2.1 Humedad, densidad real, densidad aparente y porosidad

La densidad aparente y la humedad se determinaron gravimétricamente en muestras inalteradas tomadas con cilindros de 100 cm<sup>3</sup>. Los cilindros se pesan a humedad de campo y posteriormente se secan a 105° C hasta peso constante y se pesan nuevamente. La diferencia entre el peso inicial y el peso seco, restando el peso del cilindro da la humedad y el peso seco la densidad aparente.

Para la densidad real se utilizaron picnómetros de 25 ml y agua recién hervida, se pesa el picnómetro y posteriormente 5 g de muestra, se llena el picnómetro con agua agitando, se pone en un baño de microondas para romper la tensión superficial sobre todo la de las partículas orgánicas. Se pesa y se realizan los cálculos correspondientes (Black *et al.*, 1965). Los cálculos de la densidad real utilizando picnómetros tienen como limitantes que las muestras no deben contener sustancias solubles, los jales tienen un porcentaje de sustancias solubles menores al 10 %, por lo que por éste método la densidad real tendrá un error máximo del 10 %.

La porosidad se calculó utilizando la fórmula:

$$\% \text{ Porosidad} = 1 - (\text{densidad aparente/densidad real}) * 100$$

#### 5.3.2.2 Mineralogía por Difracción de Rayos X

Este método se describió en el capítulo 4, sección 4.3.3

#### 5.3.2.3 Métodos microscópicos

Se prepararon 12 secciones pulidas de los polvos de las cuales sólo se reportan observaciones en 5 para conocer las relaciones de los granos de sulfuros con fases secundarias, las preparaciones se realizaron en la facultad de Ingeniería de la UNAM y las observaciones en el laboratorio de microtermometría del Instituto de Geofísica de la UNAM utilizando un microscopio Carl Zeiss modelo *Axioplan 2 imaging*.

#### 5.3.2.4 Elementos mayores totales por Fluorescencia de Rayos X

Se evaluaron las concentraciones totales de elementos mayores (Si, Al Fe, Ti, Ca, Mg, Na, K y P) en las 45 muestras colectadas en un espectrómetro secuencial de rayos X SIEMENS SRS 3000. La calibración, los estándares de referencia utilizados y las condiciones de operación del equipo se encuentran descritos en Lozano-Santa Cruz *et al.*, (1995) y Pal-Verma *et al.*, (1996).

#### 5.3.2.5 Materia orgánica

Este método fue descrito en el capítulo 4, sección 4.3.3.

#### 5.3.2.6 Carbonatos por disgregación con HCl al 10 %

Se pesó 1 g de cada muestra y se aplicó una lixiviación con HCl al 10% (50 ml, a 50° C por 10 min) para obtener el calcio correspondiente a calcita (Ramos-Ramírez, 1991). En el lixiviado se cuantificó Ca por espectrofotometría de absorción atómica. Debido a que el HCl al 10 % también ataca al calcio soluble y al intercambiable se realizaron ajustes restando estas cantidades (soluble e intercambiable) al calcio analizado después de la disgregación ácida.

#### 5.3.2.7 Azufre como sulfatos y como sulfuros por fluorescencia de rayos X

Se determinaron las concentraciones de sulfatos y sulfuros por FRX en un espectrómetro secuencial de rayos X SIEMENS SRS 3000, preparando curvas de calibración de 10 puntos para cada caso contaminando una muestra con bajo contenido de sulfuros y sulfatos (VM16P-30), se utilizó pirita grado museo y anhidrita (CaSO<sub>4</sub>) grado reactivo (Baker). La curva para sulfatos se preparó de 5 a 0.2 % y la de sulfuros de 10 a 0.078 %.

#### 5.3.2.8 Extractos acuosos 1:5 (20 g de muestra por 100 ml de agua deionizada)

Se pesaron 20 g de muestra en recipientes de polipropileno de 250 ml, se agregaron 100 ml de agua deionizada y se agitaron por 24 h a temperatura ambiente. Se centrifugaron 15 minutos a 2,500 rpm, hasta que se aclaró el sobrenadante. Se filtraron a través de filtros Whatman No. 40 en botellas de polietileno.

En los extractos se determinó el pH, la conductividad eléctrica y se cuantificaron los aniones mayores: carbonatos y bicarbonatos por titulación con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.01 N, cloruros por volumetría y sulfatos por turbidimetría (APHA-AWWA-WPFC, 1980), posteriormente se agregaron 0.25 ml de HNO<sub>3</sub> suprapuro para estabilizarlos y cuantificar los cationes. Se determinó el Na y K por

flamometría y Ca, Mg, Mn, Cu, Zn, Si, Al y Fe por absorción atómica.

Se determinó también la materia orgánica soluble por oxidación con dicromato en medio ácido (Rump y Krist, 1988). En este capítulo sólo se discuten los cationes y aniones mayores y las fases secundarias que pueden formarse como calcita, ferrihidrita, yeso y rhodocrosita, para lo que se utilizó el programa PHREEQC2 *for Windows* (Parkhurst y Appelo 1999). El error en los resultados analíticos se estimó a través de la relación:

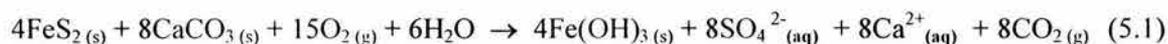
$$\% \text{ Error} = [( \text{sumatoria cationes} - \text{sumatoria aniones} ) / ( \text{sum. cationes} + \text{sum. aniones} ) * 100$$

#### 5.3.2.9 Capacidad de intercambio catiónico

Del residual sólido de la extracción acuosa se tomaron 5 g de cada muestra, ajustando a peso húmedo, se vaciaron en tubos de polipropileno para centrífuga de 100 ml y se agregaron 33 ml de acetato de amonio 1 N a pH 7 durante 5 minutos repitiendo la operación tres veces, en cada tratamiento se centrifugó 15 minutos a 2,500 rpm y se colectaron los lixiviados; finalmente se aforó a 100 ml y se realizaron las lecturas de Ca y Mg por absorción atómica de flama y de Na y K por flamometría.

#### 5.3.2.10 Estimación de la capacidad de neutralización neta de acidez (CNNA).

Se han propuesto varios métodos para estimar la CNNA (capítulo 3), los que se basan en la estequiometría de la reacción acoplada de oxidación de la pirita y la neutralización de la acidez generada:



En este trabajo se estima la CNNA conociendo los moles de pirita y calcita y considerando que se requieren cuatro moles de calcita por mol de pirita (Dold, 1999). Los moles de pirita se asignan a la capacidad de generación de acidez (CGA), se cuantifican desde el azufre como sulfuros, asumiendo que todo el sulfuro se encuentra como pirita. El límite de cuantificación para la técnica desarrollada fue de 100 mg kg<sup>-1</sup>, en las muestras que no fue posible cuantificarla debido a sus bajos contenidos se asignó la concentración conservadora de 40 mg kg<sup>-1</sup> de sulfuros.

La calcita se estimó considerando el calcio extraído por la digestión con HCl al 10 % y se restó el calcio soluble y el intercambiable considerando los pesos de la muestra tratados. Se calculan los moles de calcita por 100 g de muestra, a este valor se asigna la capacidad de neutralización de acidez (CNA) y se restan las moles de pirita (multiplicada por cuatro) para conocer la CNNA. Se ajustan los valores para expresarse en kg-eq CaCO<sub>3</sub> por tonelada de muestra.

## **5.4 Resultados y discusión**

Todos los resultados de este capítulo se encuentran en el Anexo 5.

### **5.4.1 Propiedades registradas en campo y físicas de las muestras**

En el cuadro A5-1 se resumen las propiedades determinadas en campo. Los jales de La Luz (LL100, muestras 1 a 6) de 100 años tienen textura arcillosa a franco arcillo arenosa y altos contenidos de carbonatos, entre el 10 y el 25 %. Su color es gris claro excepto donde hay crecimiento de la vegetación, donde son cafés. Los jales de La Sierra de 60 años (LS60, muestras 7 a 12) tienen textura franco arcillo arenosa y limosa fina, contenido de carbonatos del 5 al 10 % y colores café amarillo claro.

Las muestras 13 a 21 son de los jales de Pozuelos y se colectaron en zona bien drenada (terrazza baja en la figura 5.1) son de textura franco limosa fina y franco arcillo arenosa, colores café amarillento claro y contenido de carbonatos del 2 al 5 %. Las muestras 25 a 27 fueron colectadas en el lecho del arroyo en Pozuelos (figura 5.1), tienen mayores cantidades de carbonatos (5 al 10 %) y texturas arcillosas.

Las muestras de depósito reciente de la Veta Madre (VM0, 22 a 24) tienen color gris olivo con carbonatos del 5 al 10 % y textura franco arcillo limosa. Las muestras 28 a 45 provienen de jales de la Veta Madre y diferente edad de abandono. Todas tienen color gris olivo y carbonatos del 5 al 10 %. Varían en su textura según si provienen de zonas proximales (28 a 30, 34 a 36 y 40 a 42) o distales (31 a 33, 37 a 39 y 43 a 45) donde las primeras son de texturas más gruesas (arenosas a franco arcillo arenosas) que las segundas (franco arcillo limosas a arcillosas).

No hay diferencias significativas en la densidad real entre todos los sitios y las zonas proximales y distales (cuadro A5-2). Todas las muestras se colectaron en los meses de Enero y Febrero del 2000 en tiempo de secas, por lo que la humedad en los jales al momento del muestreo depende de la textura y de la ubicación respecto a las vías de flujo, las zonas distales de VM4 y VM2 se encontraban saturadas de agua.

Los valores medios de porosidad son mayores en las zonas proximales (62.83 % para VM70P, 49.33 % para VM16P y 48.33 para VM4P) respecto a las distales (36.33 % para VM70D, 34 % para VM16D y 31.6 % para VM4D). Aunque no se conoce la distribución de tamaños de poro, la mayor porosidad en la zona proximal donde la textura es arenosa sugiere que las condiciones permiten una mejor aireación que en las distales que debe influir en la oxidación de los sulfuros siendo más intensa en las primeras.

#### 5.4.2 Características mineralógicas y químicas de las muestras analizadas.

En el cuadro A5-2 se listan los minerales detectados por DRX. Todos los jales tienen como componente mayor al cuarzo, en menor orden al feldespato potásico y plagioclasas, principalmente cálcicas. Caolinita y clorita son las arcillas principales y se incrementan en sus intensidades relativas en las zonas distales debido a que se enriquecen en estos minerales por la clasificación de los tamaños de partícula que ocurre durante el depósito. Sólo se detectó pirita en las zonas distales de los jales VM70, VM16 y en los jales con 0, 2 y 4 años. Se detectó yeso en las zonas distales de todos los jales donde hay acumulación de solutos.

En el cuadro A5-3 se muestran las concentraciones totales de los elementos mayores, se discutirán los valores promedio de los valores tabulados. En todas las muestras el elemento que se encuentra a mayor concentración es el sílice, los mayores contenidos se encuentran en las zonas proximales de los jales de Pozuelos (VM70P con un valor promedio de 86 %) y en las de los sitios con 4 (VM4P con 82.53 %) y 2 años de abandono (VM2P con 82.7 %). Excepto para sílice, todos los elementos tienen un comportamiento similar respecto a su distribución, encontrándose en mayores concentraciones en las zonas distales respecto a las proximales. Los jales de San Nicolás (LS60) son altos en titanio (0.48 %) y aluminio (9.53 %). El calcio en La Luz es mucho más alto (13.44 %) que en cualquier otro sitio.

Los contenidos de materia orgánica se tabulan en la continuación del cuadro A5-3. Los sitios con 100, 70 y 60 años de abandono tienen mayores contenidos de materia orgánica respecto a los demás. En San Nicolás se encontró el mayor valor promedio (3.55 %), tal vez por encontrarse en la zona con mayor precipitación pluvial y cerca de un bosque de encinos. Las zonas distales tienen en promedio más materia orgánica que las proximales posiblemente porque tienen una baja capacidad de aireación que no permite su biodegradación, de tal manera que se acumula.

La técnica desarrollada para la evaluación de las especies de azufre sólo permitió la cuantificación de cantidades superiores a 100 mg kg<sup>-1</sup> (0.01 %) de sulfuros. Las muestras 1 a 21 que corresponden a los sitios con 100, 60 y 70 años tienen todas menos de 100 mg kg<sup>-1</sup> de sulfuros, posiblemente por el tiempo que llevan expuestos a la atmósfera ya se oxidaron. Sin embargo, en la zona distal de Pozuelos, con 70 años (VM70D) se encontró un valor promedio de 1,820 mg kg<sup>-1</sup>, esta zona se encuentra en la parte baja donde escurre un arroyo, la textura es arcillosa y favorece condiciones reductoras. En las muestras del sitio con 16 años (Valenciana 8 ó VM16) no se detectaron sulfuros, sólo en una zona distal (muestra 33) donde por las condiciones reductoras posiblemente se conservaron los granos de sulfuros sin oxidar. Salvo en la muestra VM2P-40, en

todas las muestras de los jales con menor tiempo de abandono de 4, 2 y 0 años se encuentra sulfuro arriba del límite de cuantificación y se aprecia un enriquecimiento en la zona distal respecto a la proximal; ésto se debe a que los sulfuros se encuentran asociados a las fracciones finas y a que en las zonas distales las condiciones reductoras los mantienen sin oxidar. El mayor valor promedio de sulfuros se encuentra en la zona distal del sitio con 2 años (VM2D) con 0.44 % ó 4,400 mg kg<sup>-1</sup>.

Los sulfatos son bajos en La Luz (122 mg kg<sup>-1</sup>) y San Nicolás (177 mg kg<sup>-1</sup>), debido posiblemente a que se han lavado conforme se oxidan los sulfuros. En las zonas distales se encuentran en concentraciones mucho mayores (1,140 mg kg<sup>-1</sup> para VM2D, 2,036 en VM4D, 1,636 en VM16D y 1,700 en VM70D) que en las proximales (390 en VM2P, 373 en VM4P, 250 en VM16P y 476 en VM70P).

Los contenidos de calcita son mucho mayores en La Luz (21.54 %) que en los otros sitios. Los jales de San Nicolás tienen un contenido promedio de 5.4 %. En la zona proximal de Pozuelos (VM70P) la calcita se encuentra en menor concentración (2 %) contrastando con la que hay en la zona distal (7 %) y varía del 5 al 9 % en los demás sitios.

Respecto a los extractos acuosos (cuadro A5-4), el pH en todas las muestras es alcalino, en las muestras de La Luz el anión dominante es el bicarbonato y en las demás el sulfato. Todas las muestras tienen como catión dominante al calcio. Al graficar las concentraciones del sulfato cuantificado en los extractos acuosos en función del sulfato cuantificado por FRX puede apreciarse una tendencia lineal (figura 5.3) con una r<sup>2</sup> de 0.8256.

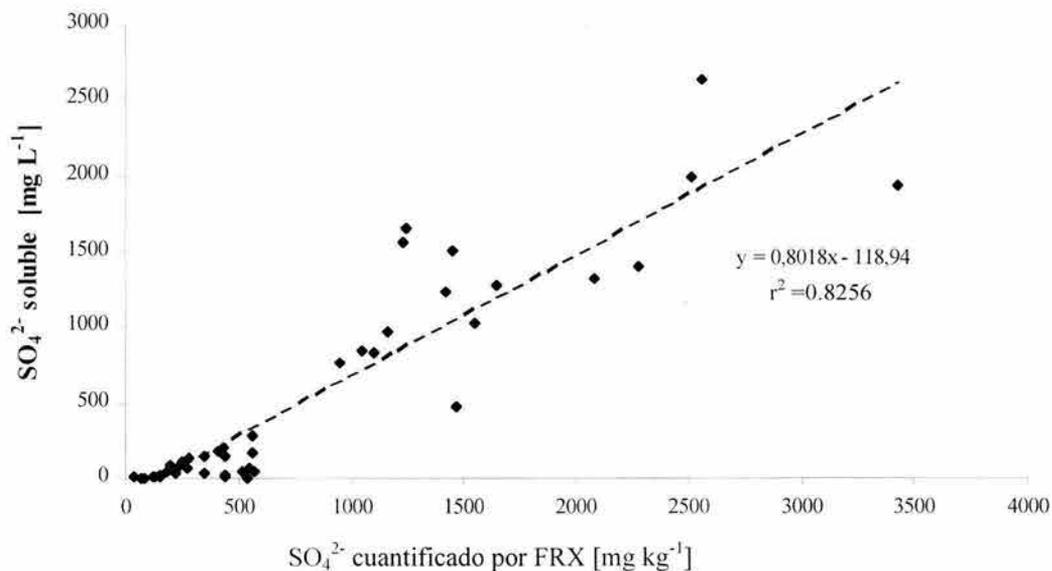


Figura 5.3. Correlación entre el sulfato cuantificado por FRX y el estimado en extractos acuosos.

En todos los casos el sulfato cuantificado por FRX es mayor que el cuantificado en los extractos acuosos lo que implica que no todo el sulfato se disuelve a las condiciones de la extracción acuosa, debe saturarse de sulfato de calcio y ya no permite la disolución del yeso. El calcio se encuentra en bajas concentraciones en los jales antiguos y en las zonas proximales (menor a  $60 \text{ mg L}^{-1}$ ) y en mayores en las zonas distales, de  $300$  a  $400 \text{ mg L}^{-1}$ .

Para todas las muestras el calcio es el principal elemento en las posiciones de intercambio (cuadro A4-5), con más del 90 % del total, seguido del magnesio.

#### 5.4.3 Observaciones en secciones pulidas

Para visualizar el proceso de oxidación se realizaron observaciones en secciones pulidas en las muestras VM0-22, VM4P-35 VM16D-33, LS60-11 y VM70P-18, las que tienen 0, 4, 16, 60 y 70 años de estar expuestas a la atmósfera.

En la figura 5.4 se aprecia un grano de pirita y esfalerita de la muestra VM0-22 de jales depositados recientemente. El grano fue expuesto completamente por la molienda y liberado de fases que no permitirían su oxidación como cuarzo y feldespatos, no se aprecia alteración por oxidación.

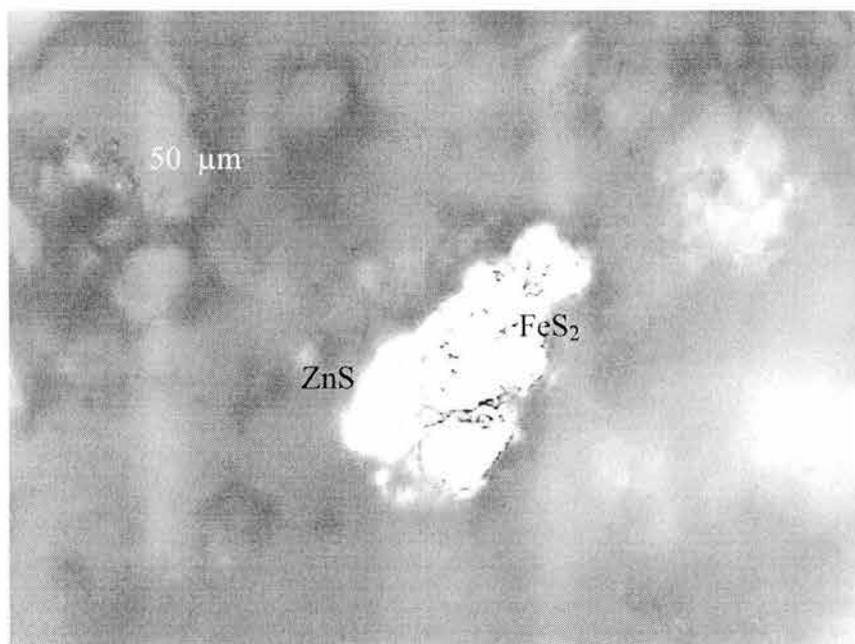


Figura 5.4. Muestra VM0-22, 50X, granos de pirita y esfalerita no alterados en jales depositados recientemente.

En la figura 5.5 se observan granos de pirita y de esfalerita con inclusiones de calcopirita, ambos no encapsulados, de jales con 4 años de abandono (muestra VM4P-36). Se aprecia un halo en

la superficie de los granos que indica que los granos se están oxidando y liberando productos y/o formando productos secundarios.

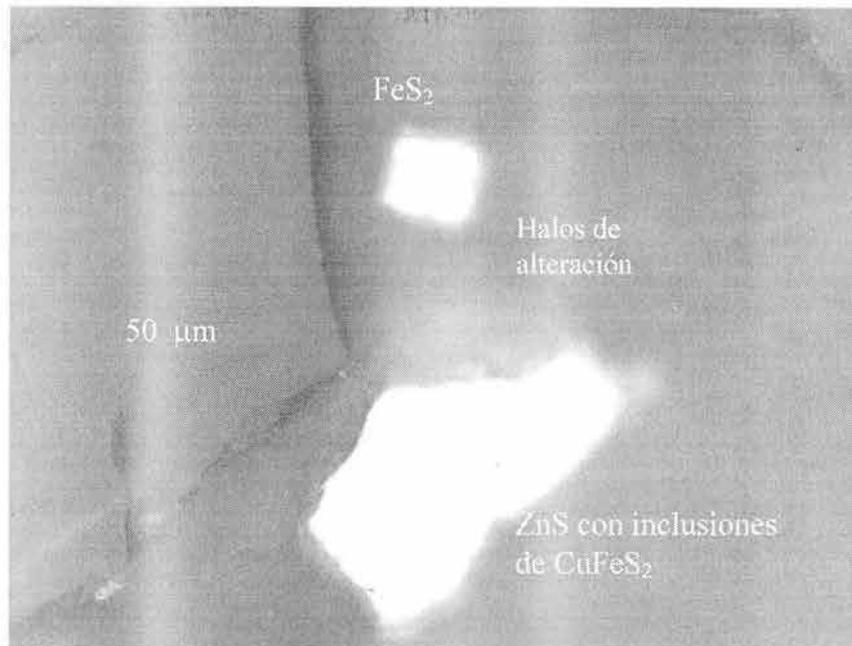


Figura 5.5. Muestra VM4P-35, 50 X. Granos de FeS<sub>2</sub> y ZnS en la zona proximal de los jales de Valenciana-7, con 4 años de exposición a la atmósfera.

En la figura 5.6 se observan granos de la zona distal de jales con 16 años de abandono (muestra VM16D-33). Se aprecia un grano de pirita encapsulado por cuarzo, también un grano de pirita parcialmente oxidado con textura esquelética y cubierto con una capa en la superficie de productos secundarios, específicamente yeso (CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O). La costra de yeso no se disuelve por que estos granos están en condiciones de baja energía donde se acumula agua que se concentra de solutos y que llega a saturarse de sulfato de calcio en solución, por lo que no tiene capacidad de disolver al yeso. Este grano no presentará posterior oxidación debido a que el yeso no permite la difusión de oxígeno al interior del grano.

En la figura 5.7 se muestra un grano de pirita parcialmente oxidado de la muestra LS60-11 con 60 años de exposición a la atmósfera. Este grano está cubierto de oxihidróxidos de hierro que se formaron por la oxidación de la pirita. Este grano llegó a un equilibrio en su oxidación y ya se encuentra estabilizado.

En la figura 5.8 se aprecia una preparación de la muestra VM70P-18, con 70 años de estar expuesta a la atmósfera. Se aprecia un grano de pirita no encapsulado, quebrado y cubierto por yeso en su superficie.

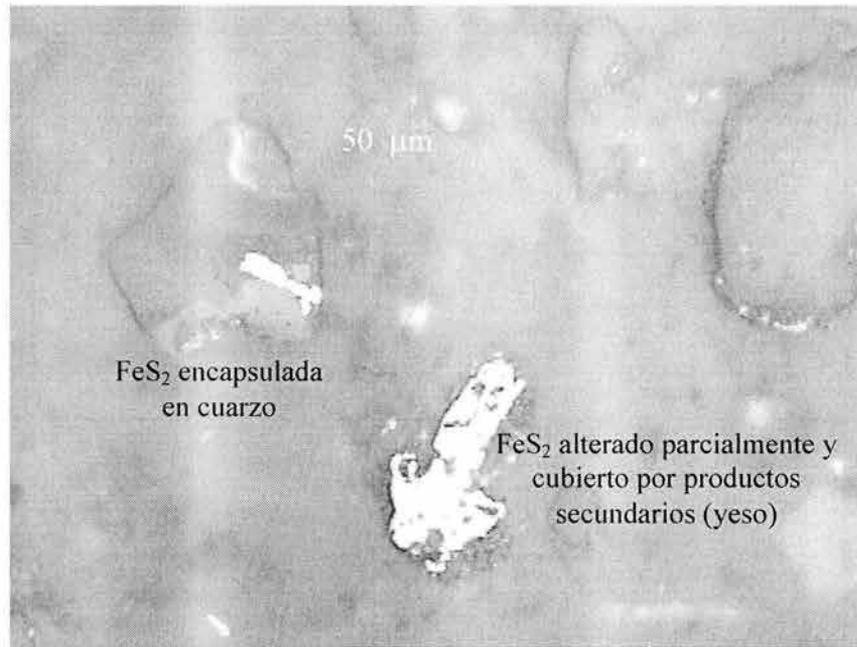


Figura 5.6. Muestra VM16D-33 50X. Granos de pirita en zona distal de los jales de Valenciana-8, con 16 años de exposición a la atmósfera, la cubierta de yeso estabiliza al grano de posterior oxidación.

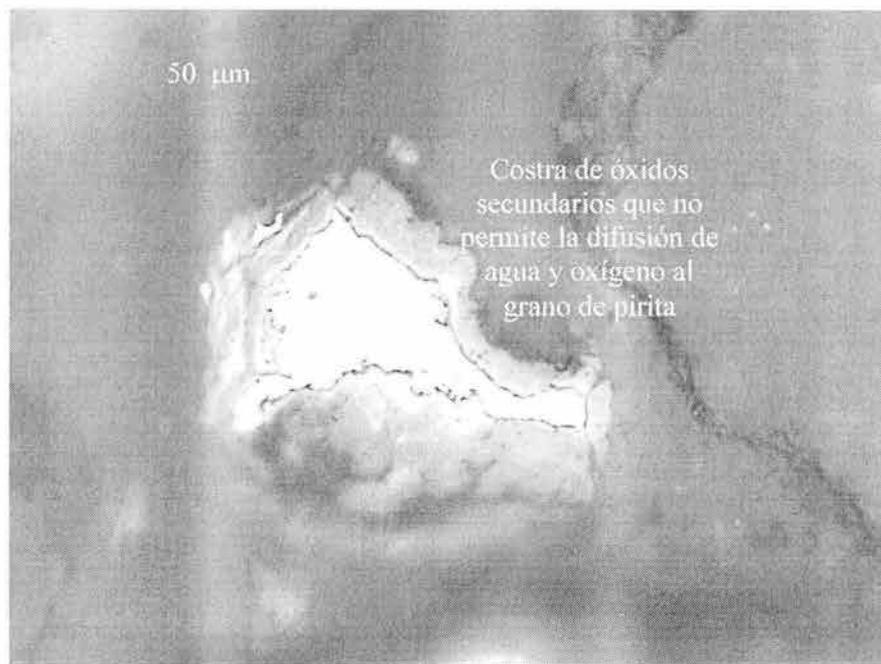


Figura 5.7. Muestra LS60-11, 50X. Grano de pirita de jales del mineral del Monte de San Nicolás, con 60 años de exposición a la atmósfera. Se aprecian precipitados secundarios que ayudan a que el grano llegue a un estado de equilibrio en la oxidación.



Figura 5.8. Muestra VM70P-18, 50X. Grano de pirita quebrado y cubierto de una costra de yeso en zona proximal de los jales de Pozuelos, con 70 años de exposición a la atmósfera.

#### 5.4.4 Diferencias entre sistemas de vetas

Los jales La Luz (LL100), La Sierra (LS60) y la zona proximal de Pozuelos (VM70P) fueron tratados por cianuración y tienen condiciones similares en cuanto al tamaño de partícula, aireación y humedad; aunque las edades de abandono no son las mismas, son los sitios con mayor edad de abandono representativos de cada sistema de vetas. En la figura 5.9 se comparan los promedios de porcentajes y contenidos totales así como las desviaciones estándar para aluminio, hierro, manganeso, calcio, calcita y sulfatos.

El Al forma parte de los feldespatos, las plagioclasas y las arcillas minerales como caolinita, clorita y esmectita. Se encuentra a mayor concentración en La Sierra (9.53 %). El Fe puede presentarse como sulfuros (pirita principalmente) ó como óxidos y se encuentra en mayores concentraciones en la veta de La Sierra (valor promedio de 3.64 %). Aunque el promedio en los jales de Pozuelos es mayor (2.45) que la Luz (1.95), parece no haber diferencias significativas en los contenidos de hierro en estas vetas. Los jales de La Sierra también resultan contener mayores

concentraciones de Al y Ti. Ramos-Ramírez (1991) reportó la presencia de ilmenita ( $\text{FeTiO}_3$ ) en jales procedentes de las vetas de La Sierra.

El Mn se encuentra a mayor concentración en los jales de La Sierra (0.16 %), seguido por La Luz (0.1 %) y Pozuelos (0.06 %) y tiene como procedencia minerales en las vetas o el desgaste de las bolas de los molinos, que son de acero al manganeso. Por ejemplo, en la Sociedad Cooperativa Minero Metalúrgica Santa Fé de Guanajuato el desgaste que tienen los molinos en el beneficio es de 55.88 toneladas anuales de acero al manganeso (SCMMSFG, 2002). Este acero contiene un máximo de 2.5 % de Mn y por esta vía hay un aporte de 1.4 t de Mn al año. Puede considerarse un promedio de  $1,000 \text{ mg kg}^{-1}$  de Mn en los jales (0.1 % de Mn) ó que en una tonelada de jales hay 1 kg de Mn. Si se asume que al año se genera un promedio de 200,000 t de jales, habría 200 t de Mn al año. El Mn procedente del desgaste de las bolas del molino sería sólo 0.7 % del Mn total.

El calcio y la calcita presentan diferencias significativas en cada sistema de vetas. Los contenidos son mucho mayores en La Luz (21.5 % de  $\text{CaCO}_3$ ) y menores en la zona proximal de Pozuelos (VM70P con 2 %).

Los contenidos de sulfatos cuantificados por FRX son por lo menos dos veces mayores en la Veta Madre con ( $477 \text{ mg kg}^{-1}$ ) respecto a La Sierra ( $177 \text{ mg kg}^{-1}$ ) y la Luz ( $122 \text{ mg kg}^{-1}$ ). Como se comentó, en éstos tres sitios no fue posible cuantificar pirita (sólo en muestras de la zona distal de Pozuelos debido a condiciones reductoras) y los bajos contenidos de sulfatos indican que debido al tiempo de exposición a la atmósfera se ha estado lavando sulfato que tiene como origen la oxidación de la pirita.

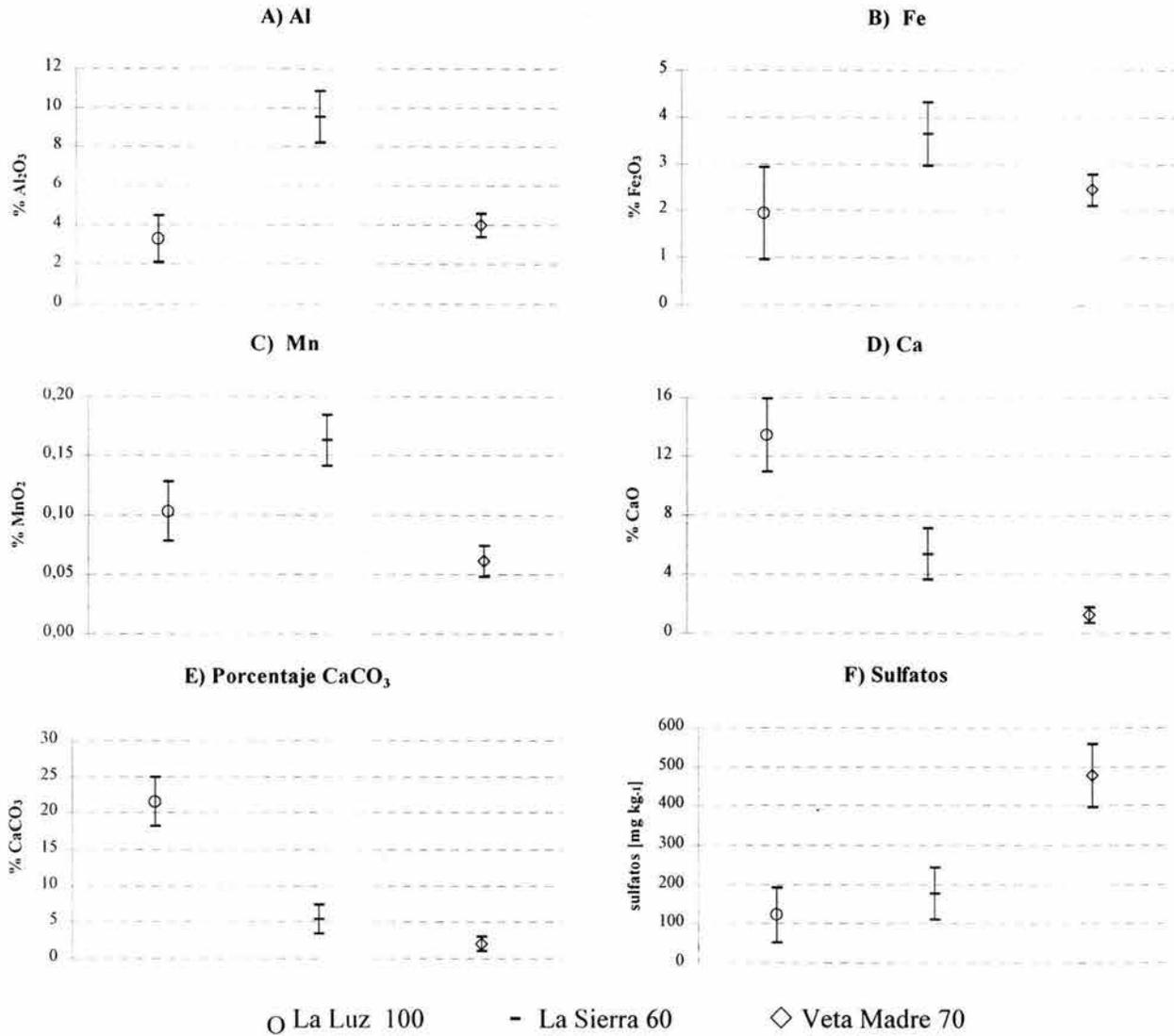


Figura 5.9. Comparación entre contenidos totales de A) Al, B) Fe, C) Mn , D) Ca, E) calcita y F) sulfatos entre los tres sistemas de vetas del Distrito de Guanajuato mostrando la desviación estándar.

#### 5.4.5 Diferencias entre jales de la Veta Madre

Todos los jales cuyos materiales se extrajeron de la Veta Madre tienen diferentes porcentajes en su mineralogía primaria. Los jales de Pozuelos (VM70) son de cianuración y proceden de un *stockwork* en la mina Sirena y de antiguos jales de amalgamación que fueron removidos de los sedimentos del río Guanajuato (Guiza *et al.*, 1949). Los jales de Valenciana-8 (VM16), Valenciana-7 (VM4), Jolula-9 (VM2) y Jolula-9A (VM0) son residuos de la flotación *bulk* y su composición depende de las proporciones extraídas en cada una de seis minas con diferente geología. En la figura 5.10 se muestran los promedios con su desviación estándar de las

concentraciones de los óxidos de silicio, aluminio, titanio, manganeso, hierro y de los porcentajes de calcita, sulfuros y sulfatos para los jales de la Veta Madre.

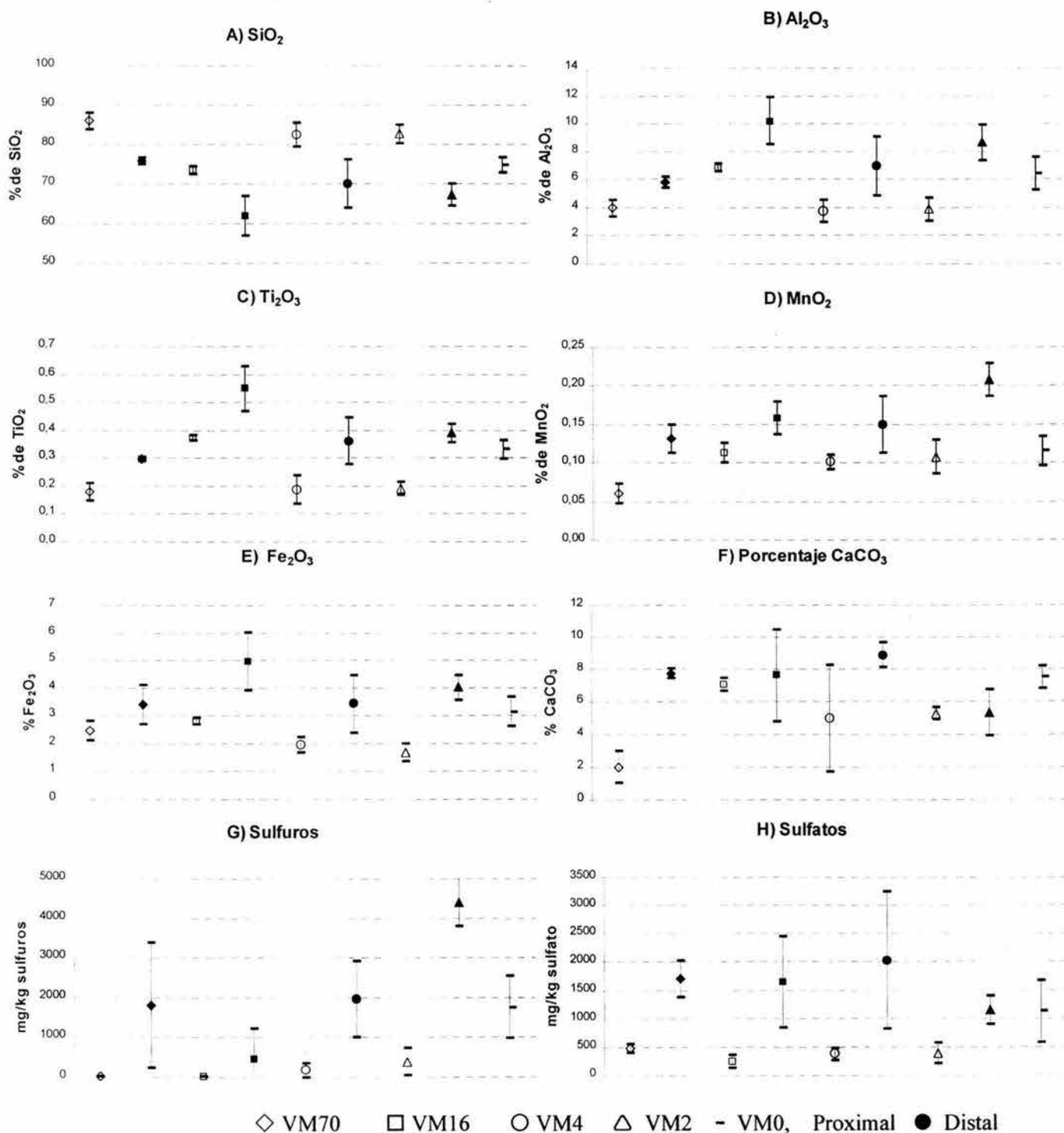


Figura 5.10. Comparación entre concentraciones totales de A) Si, B) Al, C) Ti, D) Mn y E) Fe además porcentajes de F) calcita, G) sulfuros y H) sulfatos entre los jales procedentes de la Veta Madre.

Excepto sílice, todos los elementos se encuentran enriquecidos en la zona distal, debido a que el cuarzo es predominante en la fracción gruesa y permanece en las zonas proximales cuando se construyen los jales y los otros elementos se enriquecen en las zonas distales. El aluminio y el titanio se encuentran a mayores concentraciones en las zonas distales que en las proximales debido a que forman parte de la estructura de las arcillas minerales que se acumulan en las primeras zonas. El hierro y el manganeso son elementos que pueden movilizarse en función de las condiciones redox. Para ambos elementos existen diferencias significativas entre zonas proximales y distales, en las últimas las concentraciones se duplican y la variación es mayor. Las concentraciones de calcita varían de 5 a 9 % en todos los sitios, excepto en la zona proximal de Pozuelos (VM70P) que tiene aproximadamente 2 % de  $\text{CaCO}_3$ , en la zona distal de éste sitio la concentración es de 7.7 %.

En las muestras de las zonas proximales de los jales con 70 y 16 años (VM70P y VM16P) no se detectaron sulfuros. Posiblemente aquí ya se oxidaron debido a que se encuentran bien aireadas y al tiempo de exposición. En las zonas proximales de los sitios con 4 y 2 años se encuentran en bajas concentraciones (178 y 390  $\text{mg kg}^{-1}$ , respectivamente). En las zonas distales se encuentran en mayores concentraciones, con valores promedio de 1,813  $\text{mg kg}^{-1}$  en VM70D, 463  $\text{mg kg}^{-1}$  en VM16D, 1,977  $\text{mg kg}^{-1}$  en VM4D y 4,407  $\text{mg kg}^{-1}$  en VM2D, también se observa mayor variabilidad en estas zonas. El jal de depósito reciente, VM0, tiene valores altos de sulfuros (1,760  $\text{mg kg}^{-1}$ ), los sulfuros se clasifican desde el depósito enriqueciéndose en las zonas distales, donde además la textura fina y las inundaciones estacionales ayudan para que se preserven sin oxidarse.

Los sulfatos en las zonas distales se encuentran en concentraciones mayores que en las proximales, además de que presentan una mayor variabilidad espacial. En las zonas distales hay acumulación de todos los solutos que se generan en la superficie de los jales. Se han observado en estas zonas procesos de sulfato-reducción (capítulo 4), por lo que existe una dinámica estacional muy compleja de transformación de sulfuros a sulfatos.

#### 5.4.6 Estimación de la capacidad de neutralización neta de acidez (CNNA)

En el cuadro A5-6 del Anexo 5 se tabulan los resultados de la CNNA, la cual se reporta en  $\text{kg-eq de CaCO}_3 \text{ t}^{-1}$ . Los valores de calcita reportados en el cuadro A5-3 se corrigieron restando el calcio soluble y el intercambiable, estos valores corregidos pueden verse en la cuarta columna del cuadro A5-6 y con este valor de moles de calcita se realizó el cálculo de la CNNA. Se asumió que todos los sulfuros son pirita y que se requieren 4 moles de calcita para neutralizar la acidez que

genera la oxidación de 1 mol de piritita (Dold, 1999). En la figura 5.11 pueden apreciarse las variaciones de la CNNA en los jales según los sistemas de vetas de origen y para los jales que proceden de la Veta Madre.

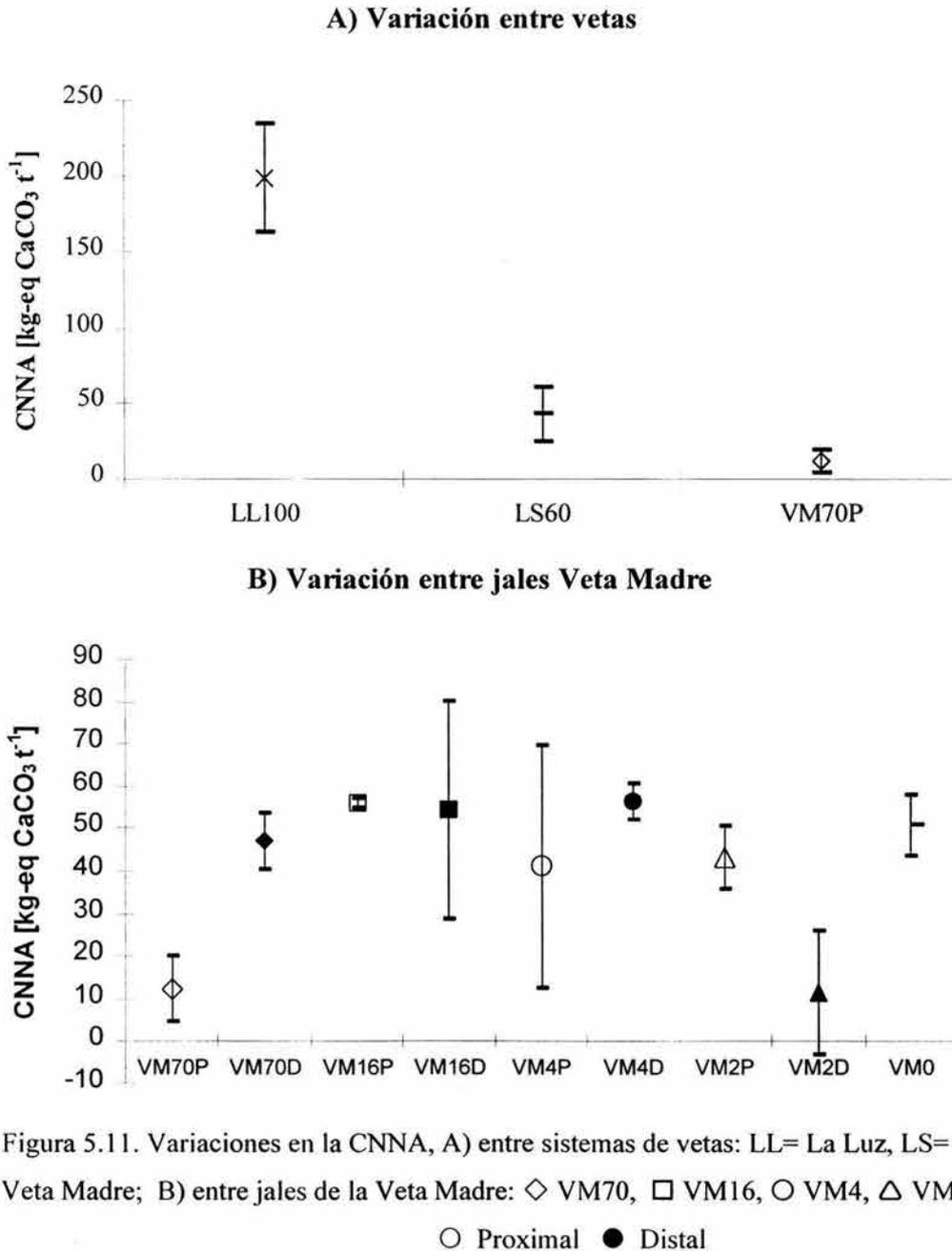


Figura 5.11. Variaciones en la CNNA, A) entre sistemas de vetas: LL= La Luz, LS= La Sierra, VM = Veta Madre; B) entre jales de la Veta Madre: ◇ VM70, □ VM16, ○ VM4, △ VM2, - VM0,

○ Proximal ● Distal

Los jales de la Luz son los que tienen el mayor valor promedio de la CNNA (191.4 kg-eq CaCO<sub>3</sub> t<sup>-1</sup>) debido a los altos contenidos de calcita en la veta de La Luz, emplazada en facies de caliza. Los jales de La Sierra tienen un valor promedio de 35.17 kg-eq CaCO<sub>3</sub> t<sup>-1</sup> y los de Pozuelos

tienen un valor más bajo, de 12.39 kg-eq  $\text{CaCO}_3 \text{ t}^{-1}$ . Las muestras colectadas en el transecto de la zona radical de la jara en Pozuelos no se incluyen en los promedios, la que fue colectada de 0 a 30 cm tiene un valor de 35 kg-eq  $\text{CaCO}_3 \text{ t}^{-1}$ , la de el intervalo de 30 a 60 cm tiene 1 kg-eq  $\text{CaCO}_3/\text{t}$  y la de 60 a 90 cm tiene 15.5 kg-eq  $\text{CaCO}_3 \text{ t}^{-1}$  y muestra la variabilidad espacial tan alta a escalas menores a 1 m y la importancia que tiene el conocer con detalle la estructura espacial de las propiedades en los jales.

Los jales de la Veta Madre (excepto la zona proximal de Pozuelos y la zona distal del sitio con 2 años de abandono, VM2D que tiene una CNNA promedio de 11.39 kg-eq  $\text{CaCO}_3 \text{ t}^{-1}$ ) tienen valores promedio en la CNNA similar y varían de 41 a 56 kg-eq  $\text{CaCO}_3 \text{ t}^{-1}$ .

La USEPA marca varios valores límites en la CNNA (USEPA, 1994) según la diferencia entre CNA y CGA ó la razón CNA/CGA. Cuando la diferencia ó la razón excede estos límites se considera que los materiales analizados pueden presentar riesgos por acidificación al ambiente. Por ejemplo la legislación en Nevada sugiere que la CNA debe ser al menos 20 % mayor que el valor de la CGA, en California se sugiere una relación de 3:1 de la CNA respecto a la CGA y en Idaho de 2:1. Según estos criterios solamente tres de las cuarenta y cinco muestras analizadas (VM70P-18 con 1 kg-eq de  $\text{CaCO}_3 \text{ t}^{-1}$ , VM70TJ-20 con 1 kg-eq de  $\text{CaCO}_3 \text{ t}^{-1}$  y VM2D-44 con -5 kg-eq de  $\text{CaCO}_3 \text{ t}^{-1}$ ) se consideran como potenciales generadoras de acidez. Los pH de los extractos acuosos en estas muestras son de 7.76, 7.68 y 7.65 respectivamente que muestran que la calcita y otras fases que aportan alcalinidad neutralizan los protones liberados por la oxidación de pirita.

Los contrastes en los valores de la CNNA en las zonas proximal y distal de los jales de Pozuelos (VM70 con 12.4 kg-eq de  $\text{CaCO}_3 \text{ t}^{-1}$  en la zona proximal y 46.97 en la distal) sugieren que la actividad de oxidación de los sulfuros y neutralización por la calcita ha sido más intensa en la zona proximal. Puede plantearse la hipótesis de que la zona proximal originalmente tenía concentraciones de calcita similares a la distal y que se ha consumido neutralizando la acidez que generan los sulfuros al oxidarse en esta zona, donde el drenaje y la aireación son buenos y debe favorecerse la oxidación respecto a otras zonas del mismo depósito. En algunos horizontes oxidados en un perfil de la terraza alta y en este sitio (figura 5.1) se registraron pH de 5 a 5.5 y no se observaron carbonatos (capítulo 4).

Los jales de Jolula-9 (VM2) tienen un comportamiento inverso a los de Pozuelos, la zona proximal tiene 47 kg-eq de  $\text{CaCO}_3 \text{ t}^{-1}$  y la distal 11.4 kg-eq de  $\text{CaCO}_3 \text{ t}^{-1}$ . Esto se debe a una clasificación mineralógica durante el depósito.

A la fecha no se ha registrado generación de acidez (sólo a nivel local) de los depósitos de jales del Distrito minero de Guanajuato, sin embargo como se aprecia en la figura 5.11 la variación en esta propiedad es muy alta y para la detección de valores extremos es necesaria una caracterización que involucre la toma de varias muestras compuestas considerando la variabilidad espacial. Esta evaluación no consideró a la dolomita y a la anortita que también se encuentran presentes en los jales del Distrito y tienen capacidad de neutralizar la acidez (Paktnuc, 1998; White III *et al.*, 1999). Un aspecto que debe considerarse es el conocimiento de las relaciones entre la pirita y otros granos minerales y si son liberados de las matrices refractarias de cuarzo y feldespato después de la molienda, ya que aunque hubiese altas cantidades de pirita, esta puede encontrarse encapsulada y por lo tanto no generará acidez.

Los jales de La Luz no tienen riesgos de presentar acidificación debido a las altas concentraciones de calcita. Los jales que proceden del sistema de vetas de La Sierra tienen suficiente calcita para neutralizar la acidez que generarían los sulfuros residuales después de 60 años de estar expuestos a la atmósfera. La Veta Madre presenta un zonamiento en la mineralogía, los sulfuros son mayores a profundidad y la calcita incrementa hacia el Sur de la veta, según se discutió en el capítulo 2. Los jales de Jolula-9 (VM2) tienen altas concentraciones de pirita porque un porcentaje importante ( $\approx 35\%$ ) proviene de la mina de Rayas, un yacimiento profundo en la parte central de la Veta Madre (SCMMSG, 2002).

Las condiciones de aireación y drenaje son fundamentales en el consumo de calcita, la cual se consume más rápidamente en las zonas proximales, mejor aireadas y drenadas que las distales.

#### 5.4.7 Modelo de evolución de las fases minerales

Basado en los datos generados en este capítulo y las observaciones en campo del capítulo 4 se propone un modelo conceptual de la evolución de las fases pirita, calcita, ferrihidrita y yeso para los jales de cianuración y flotación de los jales del Distrito de Guanajuato. Se consideran dos casos de evolución según las condiciones extremas de aireación y drenaje:

a) jales de cianuración (LL100, LS60 y VM70P) y zonas proximales de jales de flotación, bien drenados y aireados (VM16P, VM4P y VM2P).

b) zonas distales de jales de flotación, donde se acumula agua y con una baja capacidad de aireación (VM70D, VM16D, VM4D y VM2D).

En el primer caso, los productos de la oxidación y la neutralización son lavados por las aguas de lluvia y transportados hacia las zonas distales o acarreados en las aguas que se infiltran en toda la estructura de los jales.

En la figura 5.12 se plantea un esquema de las condiciones en la superficie de los jales de flotación, donde pueden encontrarse los dos ambientes extremos.

Las zonas proximales son ricas en cuarzo y excepto algunos casos, con menores concentraciones en todos los demás elementos. El tamaño de grano grueso favorece una buena aireación y que el agua drene rápidamente, propiciando un ambiente oxidante. Cuando hay disponibilidad de agua, la pirita se oxida y junto con la neutralización por la calcita y otras fases que aportan alcalinidad se liberan sustancias en solución. Es muy importante establecer balances hídricos para determinar si el tiempo de residencia de las aguas de poro es una limitante para el desarrollo de las reacciones. Las zonas distales originalmente están enriquecidas en todos los elementos excepto sílice. Por su textura arcillosa y su ubicación, más baja que la zona proximal presenta inundación estacional, acumulación de fases secundarias y una dinámica muy compleja de los procesos de oxidación y reducción.

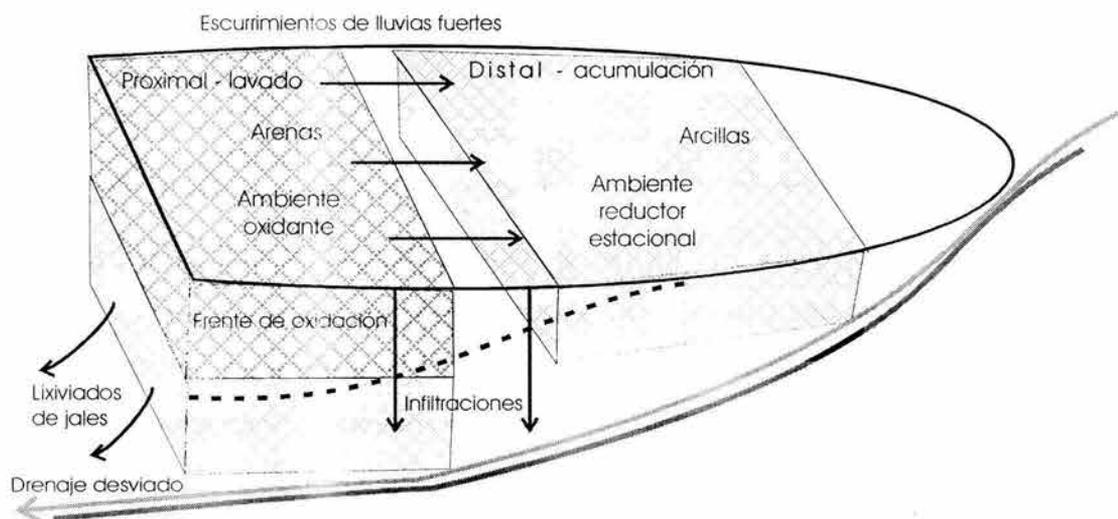


Figura 5.12. Modelo conceptual de los flujos que ocurren en los jales.

En el cuadro A5-4 (Anexo 5) se presentan los resultados de los extractos acuosos. Para todas las muestras se registraron errores en el cálculo de cationes y aniones menores al 15%. En el cuadro 5.2 se resumen los índices de saturación de las fases ferrihidrita  $[\text{Fe}(\text{OH})_3]$ , calcita ( $\text{CaCO}_3$ ), yeso ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), y rhodocrosita ( $\text{MnCO}_3$ ) para los promedios de cada sitio

considerando que estas fases controlan la solubilidad de Fe, Ca y Mn. Los índices de saturación fueron calculados con el programa PHREEQC2 *for Windows* (Parkhurst y Appelo, 1999).

En todas las muestras se precipita calcita excepto en las zonas proximales de jales en la Veta madre con 75 y 2 años, así como en San Nicolás (LS60). La rhodocrosita sólo podría precipitarse en jales de la Luz (LL100) y San Nicolás (LS60).

Cuadro 5.2 Índices de saturación de minerales que controlan la solubilidad de Fe, Ca y Mn para los promedios de las muestras de extractos acuosos.

Sitio	Fe(OH) <sub>3</sub>	Yeso	Calcita	Rhodocrosita
LL100	2.88	-2.49	0.37	0.39
LS70	2.58	-1.99	-0.33	0.30
VM75P	3.51	-2.19	-0.17	-0.08
VM75D	2.23	-0.33	0.90	-0.87
VM20P	2.44	-1.82	0.11	-999.99
VM20D	2.18	-0.24	0.43	-999.99
VM4P	2.24	-1.48	0.23	-999.99
VM4D	2.19	-0.12	0.46	-0.80
VM2P	2.38	-1.40	-0.39	-999.99
VM2D	2.04	-0.45	0.09	0.11
VM0	1.93	-0.55	0.36	-1.46

En todos los sitios puede encontrarse ferrihidrita. Aunque los índices de saturación de yeso para todas las muestras son negativos, en las zonas distales de todos los jales hay valores cercanos a cero del índice de saturación de yeso, además se apreció cementación y se detectó yeso por DRX. Una explicación de que los extractos acuosos no tienen índices de saturación positivos respecto a yeso es la formación del complejo neutro  $\text{CaSO}_4^0$ , este complejo acuoso contiene más del 25 % del Ca en solución en todas las muestras y reduce las concentraciones de Ca libre para que se alcance el valor de producto de solubilidad del yeso.

Para proponer un modelo de evolución de las fases minerales es necesario establecer las condiciones iniciales, estas no son las mismas en todos los jales debido a la variación en el origen geológico y por la gran variabilidad espacial que presentan los depósitos a escalas menores a 1 m e incluso centímetros.

En el cuadro 5.3 se compilan datos de los moles por kilogramo de muestra de calcita, pirita y yeso para cada jal y las zonas dentro de los mismos, también se tabulan datos con relevancia en la acidificación como la porosidad, la densidad, la CNNA y la textura.

Para plantear el modelo se asumió que cuando todos los jales fueron depositados tenían las mismas cantidades de pirita, tal suposición elimina la influencia del origen geológico en las concentraciones de minerales. Como ya se discutió, la superficie de los jales de cianuración tienen condiciones de aireación y humedad similares a las zonas proximales de los jales de flotación. Se realizaron ajustes de correlación utilizando sólo los datos de moles de pirita y yeso de las muestras de las zonas proximales (VM2P, VM4P, VM16P y VM70P) y los jales de cianuración (LL100 y LS60). En las zonas distales se acumulan los solutos de toda la planicie y debido a que los jales tienen diferentes áreas en su superficie, zonas distales de jales diferentes reciben en el mismo intervalo de tiempo distintas cantidades de sulfatos. Además las zonas distales presentan eventos de reducción del hierro y del sulfato estacionalmente que requerirían otro tipo de muestreo y de análisis para ajustar un modelo de evolución.

Cuadro 5.3. Compilación de valores promedios de datos con relevancia en la generación de acidez.

Sitio	CaCO <sub>3</sub> Moles kg <sup>-1</sup>	FeS <sub>2</sub> Moles kg <sup>-1</sup>	CaSO <sub>4</sub> Moles kg <sup>-1</sup>	Porosidad	Densidad g cm <sup>-3</sup>	CNNA (Kg-eq CaCO <sub>3</sub> ton <sup>-1</sup> )	textura
LL100	1.99	0.001	0.001	52.0	2.64	199.0	CRL-CRA
LS60	0.44	0.001	0.002	57.5	2.68	43.7	CLf-CRA
VM70P	0.13	0.001	0.005	62.8	2.61	12.4	CLf
VM70D	0.58	0.028	0.018	36.3	2.54	47.0	RL
VM16P	0.56	0.001	0.003	49.3	2.68	56.1	CLf
VM16D	0.57	0.007	0.017	34.0	2.55	54.3	R
VM4P	0.42	0.003	0.004	48.3	2.61	41.3	CRA-A
VM4D	0.69	0.031	0.021	31.7	2.59	56.4	R-RL
VM2P	0.45	0.006	0.004	N A	2.65	43.0	CRA
VM2D	0.39	0.069	0.012	N A	2.64	11.4	R
VM0	0.62	0.028	0.012	N A	2.55	50.7	CRL

N A: No analizado, CRL: franco arcillo limosa, CRA: franco arcillo arenosa, CLf: franco limosa fina, RL: arcillo limosa, R: arcillosa, A: arenosa

Como la muestra colectada al tiempo 0 fue de lodos residuales que aún no tienen una clasificación textural y ya se mostró que las zonas proximales tienen menores cantidades de pirita que las distales, puede asumirse que la pirita en la fracción gruesa es menor que la pirita de una muestra sin clasificar. Por lo anterior, se consideró que en la zona proximal al tiempo cero hay la mitad de la cantidad de pirita del promedio de las muestras de 0 años (VM0 con un promedio de 0.028 moles), es decir, es válido asumir que al tiempo cero hay 0.014 moles de pirita. En la figura 5.13 se grafica la evolución de pirita y yeso en función del tiempo de exposición a la atmósfera.

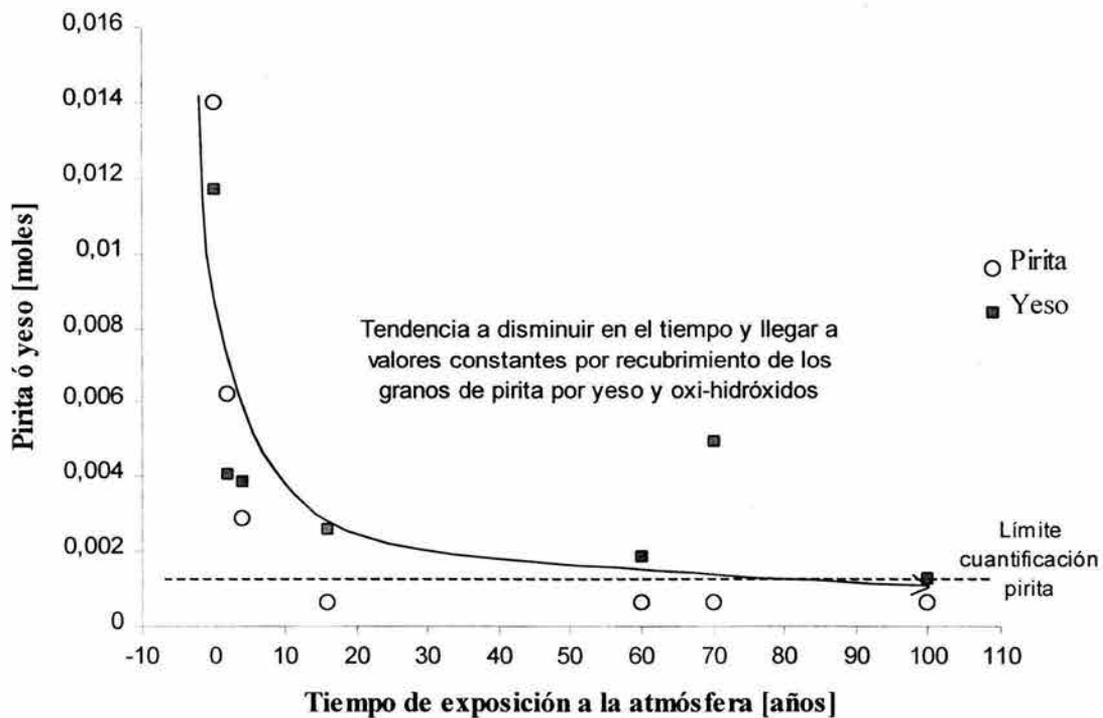


Figura 5.13. Evolución de pirita y yeso en muestras procedentes de jales de cianuración y de zonas proximales de los jales de flotación .

Se aprecia disminución tanto de la pirita como el yeso hasta llegar a valores similares. Esta tendencia correlaciona con las observaciones en secciones pulidas y con los modelos de generación de acidez de depósitos de jales y de la cinética de oxidación de la pirita (Strömberg y Banwart, 1994; Banwart y Malmström, 2001). Los granos de pirita no se oxidan completamente, llega un momento en que los minerales secundarios que genera la oxidación y la neutralización (yeso y ferrihidrita) cubren al grano, no permiten la difusión de agua y oxígeno y la oxidación cesa. En cada ciclo anual se acumula un equivalente de yeso proveniente de la oxidación de pirita y esta

cantidad es lavada de las zonas proximales por las lluvias anuales y arrastrada hacia las zonas distales o en las aguas de infiltración. Las costras de yeso que cubren a los granos de pirita no se disuelven en las zonas distales debido a que las aguas están saturadas de sulfato de calcio y a que no tienen agitación.

Se aplicaron modelos de regresión a las tendencias en la evolución de pirita y yeso. Si se consideran los siete puntos de la curva de evolución de pirita, resulta un ajuste exponencial del tipo:

$$[\text{Pirita}] = 0.0041e^{-0.246 \cdot \text{tiempo}} \quad r^2 = 0.565 \quad (5.2)$$

Las cantidades de sulfuros para los jales con 16, 60, 70 y 100 años se encuentran debajo del límite de cuantificación ( $100 \text{ mg kg}^{-1}$ ), por lo que se asignó la cantidad de 0.001 moles, equivalentes a una concentración de sulfuros de  $40 \text{ mg kg}^{-1}$ . Sin embargo ésta curva explica más del 50 % de la varianza al describir la transformación de pirita en función del tiempo de exposición a la atmósfera, según el coeficiente de determinación  $r^2$ .

Si sólo se consideran los primeros cuatro puntos, que si fueron cuantificados, la ecuación de regresión resultante es:

$$[\text{Pirita}] = 0.0094e^{-0.1794 \cdot \text{tiempo}} \quad r^2 = 0.924 \quad (5.3)$$

La concentración de yeso y su variación a lo largo del tiempo también siguen una tendencia a disminuir en las zonas proximales, según la ecuación:

$$[\text{Yeso}] = 0.0052e^{-0.0154 \cdot \text{tiempo}} \quad r^2 = 0.6692 \quad (5.4)$$

Esta ecuación explica más de la mitad de la varianza al expresar la variación de los moles de yeso en función del tiempo.

En la figura 5.14 se propone un modelo conceptual de la evolución de la calcita, pirita, yeso y ferrihidrita. Se consideran los dos casos contrastantes: A) zonas proximales en jales de flotación (toda la estructura de jales de cianuración bien drenados) y B) zonas distales de jales de flotación. Se asumen concentraciones iniciales de 0.4 moles para calcita y 0.02 moles de pirita y que tanto el yeso como la ferrihidrita derivan de calcita y pirita.

En el primer caso todos los productos secundarios son lavados de los jales y el tiempo de residencia del agua es bajo. La calcita tiene una tasa de disolución 4 órdenes de magnitud mayor que la pirita, aproximadamente de  $1 \times 10^{-5} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$  (Chou *et al.*, 1989), en tanto que la pirita de  $5.3 \times 10^{-9} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$  (Nicholson, 1994).

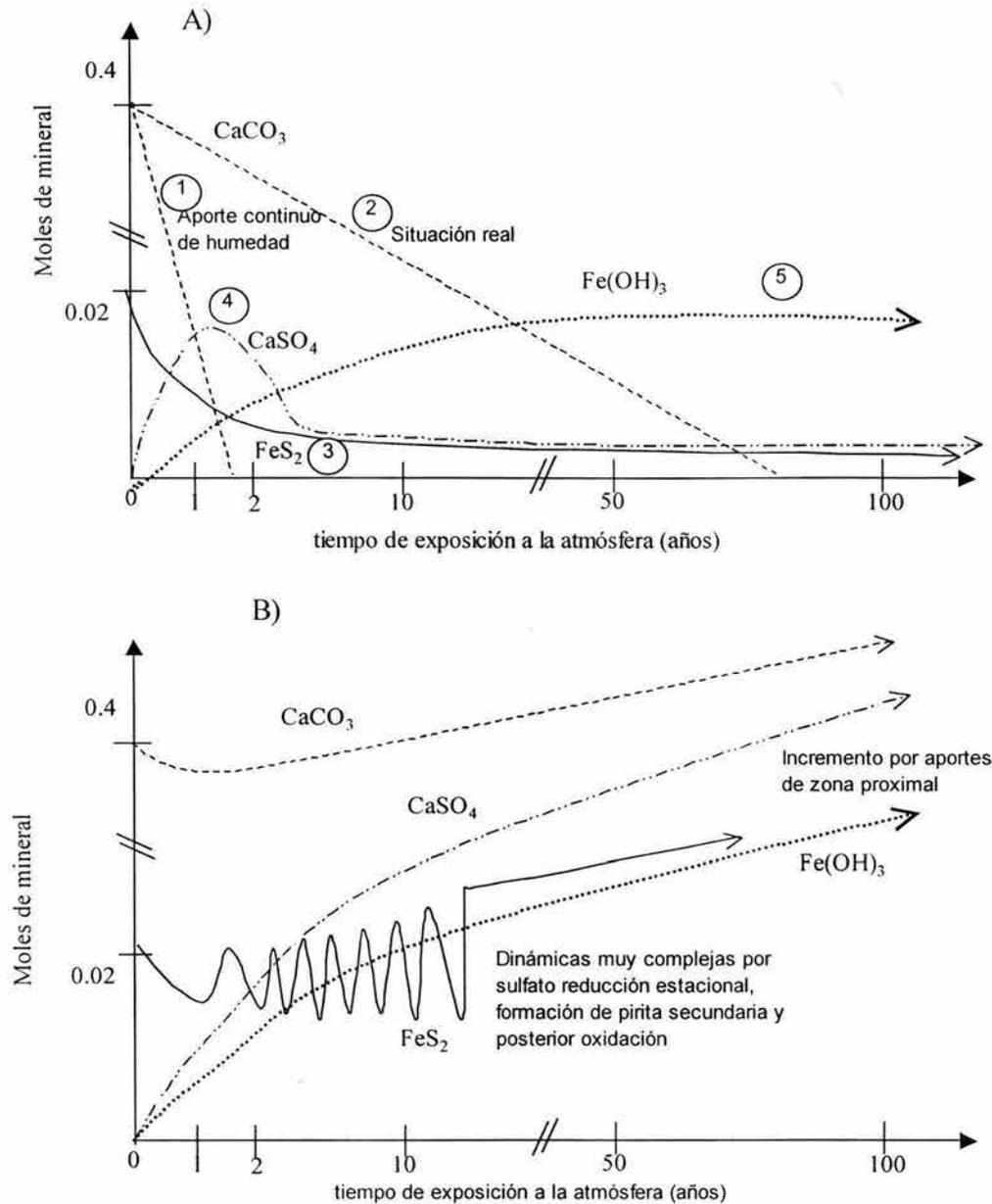


Figura 5.14. Modelo conceptual de la evolución de pirita, calcita, yeso y ferrihidrita para los jales del Distrito de Guanajuato, A) jales de cianuración y zonas proximales de jales de flotación, B) zonas distales en jales de flotación.

Con la tasa de disolución de calcita y una cantidad original de 0.4 moles, en condiciones ideales de humedad y agitación bastarían menos de 2 años para que se disolviera toda la calcita (círculo 1 en figura 5.14 A). Sin embargo las aguas de poro en los jales fluyen libremente y sólo en temporada de lluvias hay aportes, por lo que la calcita tardaría mucho más tiempo en disolverse

(círculo 2); por ejemplo en la zona proximal de Pozuelos hay bajas concentraciones de calcita y llevan más de 70 años expuestos a la atmósfera. La tasa de consumo de calcita dependerá también de la exigencia que exista de neutralizar la acidez.

La tasa de oxidación de pirita disminuye por el recubrimiento de productos secundarios (yeso y óxidos de hierro) ó por el encapsulamiento por minerales con baja tasa de intemperismo, la concentración de pirita llega a un nivel donde permanece constante (círculo 3). Si hay niveles de saturación de sulfato de calcio puede precipitar yeso, el cual llega a un máximo estequiométrico correspondiente a la cantidad de pirita oxidada (círculo 4); parte del el yeso es disuelto por el agua de lluvia y los iones calcio y sulfato migran hacia las zonas distales y/o se van con las aguas de infiltración.

La ferrihidrita formada por la hidrólisis del hierro liberado por la oxidación de la pirita también alcanza su máximo estequiométrico (círculo 5), este mineral permanece en el sitio o es arrastrado hacia las zonas distales y/o con las aguas de infiltración, según las condiciones de drenaje.

En el caso de las zonas distales de los jales de flotación (figura 5.14 B) la tendencia general sería el incremento de todas las fases por los aportes de las zonas proximales. Sin embargo debido a las condiciones de reducción estacionales y posterior oxidación, se presentarían cambios entre pirita, yeso y ferrihidrita por oxidación y reducción, ya que del sulfato puede formarse pirita secundaria. Es muy importante establecer balances hídricos así como conocer las dinámicas estacionales de oxidación y reducción para conocer cómo puede variar la capacidad de neutralización neta de acidez.

## **5.5 Conclusiones**

Los jales del Distrito Minero de Guanajuato tienen diferencias en su composición química y mineralógica según el sistema de vetas del cual proceden. Los jales de La Luz tienen altos contenidos de calcita (21.54 %) y un contenido de sulfuros muy bajo, no representan un riesgo respecto a la liberación de acidez. Los jales de San Nicolás (VM60) aún con menor contenido de calcita (5.4 %) tampoco tienen problemas por acidificación ya que son muy bajos en sulfuros (menos de 100 mg kg<sup>-1</sup>), en este sitio se encontraron los mayores contenidos de hierro, aluminio, titanio y manganeso.

Los jales que proceden de la Veta Madre tienen una variabilidad muy alta en sus propiedades debido a las diferencias en la geología de los yacimientos de procedencia y a la

distribución mineralógica condicionada por la clasificación textural, las zonas proximal y distal pueden ser contrastantes en cuanto al valor de la CNNA. En dos sitios (zona proximal de Pozuelos, VM70P y zona distal de Jolula-9, VM2D) se encontraron valores promedio bajos de 12.39 y de 11.39 kg-eq de  $\text{CaCO}_3 \text{ t}^{-1}$  respectivamente. Según se aprecia en el sitio Pozuelos hay zonas donde se presenta acidificación local. La generación de acidez se manifiesta cuando ya no hay calcita (u otras fases que liberan alcalinidad) y esto depende de cuanta calcita tengan los jales, que a su vez es función del yacimiento de origen.

Los granos de sulfuros pueden encontrarse encapsulados en matrices de cuarzo y feldespato con baja tasa de intemperismo que no permiten la oxidación, por otra parte los productos de la oxidación (yeso y oxi-hidróxidos) recubren a los granos y evitan posterior oxidación.

Se aplicaron modelos de regresión para conocer la evolución en el tiempo de la pirita y el yeso tanto en los jales de cianuración como en las zonas proximales de los jales de flotación *bulk*:

$$[\text{Pirita}] = 0.0094e^{-0.1794 \cdot \text{tiempo}} \quad r^2 = 0.924 \quad (5.3)$$

$$[\text{Yeso}] = 0.0052e^{-0.0154 \cdot \text{tiempo}} \quad r^2 = 0.6692 \quad (5.4)$$

### 5.7 Referencias bibliográficas

- APHA-AWWA-WPCF, 1980. Standard Methods For the Examination of Water and Wastewater, 15a Edición, Washington DC, 1134 p.
- Banwart, S.A., Malmström, M.E., 2001. Hydrochemical modelling for preliminary assessment of mine-water pollution, *Journal of Geochemical Exploration*, 74, 73–97.
- Black, C.A.; Evans, D.D.; White, J.L.; Clarck, F.E. and Dinauer, R.C., 1965. *Methods of Soil Analysis, Part 2 Chemical and Microbiological Properties*. American Society of Agronomy, inc. Publisher Madison, Wisconsin, USA, 1280 p.
- Chou, L., Garrels, R.M., Wollast, R. 1989. Comparative study of the kinetics and mechanisms of dissolution of carbonate minerals, *Chemical Geology*, 70, 269–282.
- Dold, B., 1999. *Mineralogical and Geochemical Changes of Copper Flotation Tailings in Relation to their Original Composition and Climatic Setting-Implications for Acid Mine Drainage and Element Mobility*. *Terre y Environment*, Vol. 18, tesis doctoral, xiii + 230 p.
- Guiza R., Rendón F., Baltierra J.J., 1949. *Estudio Geológico del Distrito Minero de Guanajuato, Gto. (zona de la veta Madre)*, México, Instituto Nacional para la Investigación de Recursos Minerales, Boletín 22, 75 p.
- Lozano-Santa Cruz R., Surendra, P.V., Girón, P., Velasco, F., Morán-Centeno J., Viera, F., Chávez, G., 1995. Calibración preliminar de fluorescencia de rayos – X para análisis cuantitativo de elementos

- mayores en rocas ígneas, *Actas INAGEQ*, 1, 203–208.
- Nicholson, R.V., 1994. Iron-Sulfide Oxidation Mechanisms: laboratory Studies. In *Short Course Handbook on Environmental Geochemistry of Sulfide Mine–Wastes*, Edited by J.L. Jambor and D.W. Blowes. Mineralogical Association of Canada, 163-183.
- Pal-Verma, S., Lozano, R., Girón, P., Velasco, F., 1996. Calibración preliminar de fluorescencia de rayos-X para análisis cuantitativo de elementos traza en rocas ígneas, *Actas INAGEQ*, 2, 237–242.
- Paknuc, A.D., 1998. Mineralogical constraints on the determination of neutralization potential and prediction of acid mine drainage, *Environmental Geology*, 39, 103 – 112.
- Parkhurst, D., Appelo C.A.J., 1999. User's guide to PHREEQC (version 2) a computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. U.S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey, 326 p.
- Porta, J., 1998. Methodologies for the analysis and characterization of gypsum in soils: A review, *Geoderma*, 87, 31-46.
- Ramos-Ramírez, R.E., 1991. Reconstrucción mineralógica de los jales de Guanajuato y el estudio sobre el seguimiento de las especies químicas contenidas en sus componentes no metálicos. Tesis, Maestro en Ciencias, Química Inorgánica; Universidad de Guanajuato, México. 135 p.
- Ramos–Arroyo Y.R., Siebe–Grabach C.D., 1998, Variabilidad espacial de condiciones geoquímicas en presas de jales: *Actas INAGEQ*, 4, 51-63.
- Rump, H.H.; Krist H., 1988. *Laboratory Manual for the Examination of Water, Waste Water and Soil*. VCH publishers, 190 p.
- Siebe, G.C., Jahn R. Stahr, K., 1996. *Manual para la descripción y evaluación ecológica de suelos en el campo*. Publicación especial 4, Sociedad Mexicana de la Ciencia del Suelo A.C., Chapingo, México, 57 p.
- Sociedad Cooperativa Minero Metalúrgica Santa Fé de Guanajuato S.A. de C.L. (SCMMSFG), 2002. *Archivos de producción de 1977 a 2001: Guanajuato, México*, 1460 p.
- Strömberg, B., Banwart, S., 1994. Kinetic modelling of geochemical processes at the Aitik mining waste rock site in northern Sweden. *Applied Geochemistry*, 9, 583–595.
- USEPA, 1994. *Acid Mine Drainage Prediction*, Technical Document, 52 p.
- White III, W.W., Lapakko, K.A., Cox, R.L. 1999. Static –test methods most commonly used to predict acid-mine drainage: practical guidelines for use and interpretation. In: *The Environmental Geochemistry of Mineral Deposits, Part a: Processes, Techniques, and Health Issues*. *Reviews in Economic Geology*, Society of Economic Geologist Inc., Colorado, 6 A, 325-338.

## CAPITULO 6

### **6.- Planteamiento de un modelo geoquímico de la movilización de elementos con potencial tóxico (EPT) en jales del Distrito Minero de Guanajuato.**

#### **6.1 Resumen**

Se plantea un modelo de la movilización de los elementos con potencial tóxico (EPT) As, Cu, Pb y Zn en la superficie de los jales del Distrito Minero de Guanajuato basado en la caracterización de 45 muestras compuestas colectadas en 7 depósitos de jales. Los sitios tienen diferentes tiempos de exposición a la atmósfera: 0, 2, 4, 16, 60, 70 y 100 años. Como una aproximación para conocer las tendencias naturales en los procesos que controlan la movilidad de los EPT se propone aplicar un protocolo de extracciones secuenciales a muestras que representan una cronosecuencia de jales.

En las 45 muestras se cuantificaron los contenidos totales de arsénico y los metales Cd, Cu, Pb, Ni y Zn. Se escogieron 30 muestras de las 45 para aplicarles un protocolo de extracción secuencial de cinco pasos orientados a fases con reactividad específica (soluble, asociada a carbonatos, enlazada a óxidos de hierro, como sulfuros y residual). Estas extracciones permitieron conocer la distribución de As, Cu, Pb y Zn en las diferentes fases. Se colectaron y analizaron 20 muestras de agua de dos cuencas donde se depositaron jales: de escurrimientos naturales, de aguas estancadas en las zonas distales de los jales y de aguas de infiltración. En los drenajes de los jales de Valenciana se colectaron en diferente fecha tres muestras de los flóculos de oxi-hidróxidos de hierro que migran en suspensión, a los que se determinaron los contenidos de arsénico y de elementos mayores totales.

Los jales tienen diferentes concentraciones de EPT según su origen geológico. Los contenidos promedio de cada EPT son menores a  $600 \text{ mg kg}^{-1}$  y son de medios a altos según las Normas Internacionales para suelos y sedimentos. Las zonas distales tienen concentraciones de EPT mayores al doble respecto a las proximales.

Al comparar los promedios para cada sitio de los porcentajes de EPT asociados a las diferentes fases, se observa que el porcentaje de EPT como sulfuros disminuye con el tiempo y el porcentaje enlazado a óxidos incrementa; éste comportamiento indica que al oxidarse los sulfuros y liberarse los EPT, éstos son adsorbidos en la superficie de óxidos y oxi-hidróxidos. La tendencia de los porcentajes de sulfuros sugiere que el proceso de oxidación llega a un equilibrio.

El porcentaje de EPT como carbonatos incrementa ligeramente con el tiempo.

Todas las muestras de agua analizadas tienen pH neutro a alcalino y cuando se infiltran en la estructura de los jales salen con altos niveles de sulfatos ( $2,000 \text{ mg L}^{-1}$ ), por la oxidación de los sulfuros. Además tienen menor potencial redox que sugieren la reducción del ión férrico al ferroso.

Parte de los flóculos de oxi-hidróxidos que se forman dentro de los jales salen en suspensión con las aguas que drenan de toda la estructura. Estos flóculos se encuentran enriquecidos casi 10 veces de As ( $527 \text{ mg kg}^{-1}$ ) respecto a las concentraciones promedio que hay en los jales ( $55 \text{ mg kg}^{-1}$ ). Estas partículas pueden representar un riesgo al ambiente ya que si se encuentran con condiciones reductoras, favorecidas por la presencia de materia orgánica, se disuelven y liberan al As a las fases acuosas.

## 6.2 Introducción

Los residuos de la extracción minera contienen sulfuros metálicos que al ser expuestos a la acción del agua y el oxígeno atmosféricos pueden liberar acidez y EPT disueltos. Los enormes volúmenes de residuos y el fuerte impacto ambiental que ocasionan ha obligado a que se desarrollen metodologías para estimar el daño potencial que representan las actividades mineras. Para conocer el potencial de liberación de EPT de los jales, USEPA (1994) recomienda tres aproximaciones: pruebas estáticas, pruebas cinéticas y modelación geoquímica.

Las pruebas estáticas consideran el contenido total de EPT así como las concentraciones liberadas por soluciones extractantes (Montour *et al.*, 1998; Crock *et al.*, 1999). Se han adaptado protocolos de extracciones secuenciales para liberar selectivamente los metales de fases que tienen reactividad específica en muestras de jales (Chao, 1984; Chambers y Sidle, 1991; Sidle *et al.*, 1991; Fanfani *et al.*, 1997; Dold, 1999). Las fases que son atacadas (solubles en agua, carbonatos, materia orgánica, óxidos de hierro, sulfuros) pueden relacionarse directamente a la movilidad de los EPT. Por ejemplo la fracción de EPT que se libera con soluciones reductoras (oxalato ó ditionito) se asocia con los oxi-hidróxidos de hierro, y esta concentración de EPT puede ser liberada si en los jales se presentaran condiciones reductoras.

Las pruebas cinéticas buscan detectar tendencias en los procesos geoquímicos y conocer las tasas de liberación de acidez y EPT (Filipek *et al.*, 1999). La prueba de intemperismo acelerado de las celdas húmedas (Li, 1997; ASTM, 1996) se basa en el análisis semanal de extractos que resultan de la reacción de aire húmedo con muestras de jales expuestas a ésta prueba, en agitación constante por un máximo de 100 semanas; sin embargo las condiciones de oxidación son muy extremas comparadas con las de los sitios de depósito, y las tasas estimadas de los procesos pueden ser hasta

4 órdenes de magnitud mayores a las que ocurren en campo (Malmström *et al.*, 2000). Por otra parte estas simulaciones sólo son válidas para muestras que recién se van a depositar, pues las que llevan tiempo expuestas a la atmósfera ya han reaccionado y liberado sustancias.

Las pruebas en columnas son muy útiles para cuantificar las tasas de los procesos geoquímicos (Strömberg y Banwart, 1994; Filipek *et al.*, 1999, Brown *et al.*, 2000). A través del monitoreo de la evolución en la composición del agua pueden plantearse las reacciones que dan lugar a las sustancias disueltas y detectar algunas cinéticas de disolución de minerales.

La evaluación de parámetros en campo a través de la instrumentación en los jales es la mejor herramienta para conocer las cinéticas naturales de los procesos geoquímicos, por ejemplo Elberling y Nicholson (1996) cuantificando el oxígeno en los gases de poro plantean las tasas de oxidación para la pirita en campo. Una limitante de este tipo de estudios es que su duración no es mayor a 10 años por los costos que representa y para conocer el equilibrio entre las fases presentes en los jales en función de las condiciones se requieren mayores intervalos de tiempo. Por otra parte, las dinámicas se describen a través del análisis de la fase acuosa y usando modelación geoquímica se infieren las fases sólidas que podrían precipitar, pero no se confirma su presencia y tampoco se evalúa la acumulación de fases secundarias como yeso y oxi-hidróxidos de hierro.

Una aproximación al conocimiento de la evolución de los procesos geoquímicos a largo plazo es el uso de una cronosecuencia, es decir, analizar sistemas naturales que contienen materiales similares y que representan diferentes estados en el tiempo. Son muy pocos los estudios referentes a la evolución geoquímica a largo plazo (más de 100 años) en jales mineros, que ayudan a definir el estado de equilibrio químico al que tienden los residuos (Maskall *et al.*, 1996). Shaff (2001) planteó que es posible deducir las tendencias de los procesos geoquímicos (oxidación de pirita, acumulación de materia orgánica y liberación de metales) a través de una cronosecuencia o serie de tiempo y propone la evolución de la oxidación de la pirita en minas de carbón analizando dos depósitos de jales, uno de 2 años y otro de 60 años de exposición a la atmósfera. Gee *et al.* (2001) muestran el efecto a largo plazo en las especies de plomo en sitios que tienen más de 300 años expuestos a la atmósfera y encuentran que el pH del suelo es el principal factor que controla la movilidad del plomo.

En este trabajo se propone el uso de una cronosecuencia para conocer las tendencias de evolución en los procesos geoquímicos analizando muestras de siete depósitos de jales del Distrito Minero de Guanajuato cuyos tiempos de exposición a la atmósfera varían de 0 a 100 años. Estos

sitios presentan diferencias en su origen geológico y muy alta variabilidad espacial y se discutirá la limitación que tiene el uso de esta cronosecuencia.

Los objetivos de este trabajo fueron:

1. Conocer las concentraciones totales de EPT (As, Cd, Cu, Ni, Pb y Zn) y describir su variación analizando 45 muestras de la superficie de 7 jales que difieren en su mineralogía original, la ubicación dentro del depósito y el tiempo de estar expuestos a la atmósfera.
2. Conocer la evolución en las fases minerales (soluble, carbonatos, óxidos, sulfuros y residual) en que se encuentran los EPT (As, Cu, Pb y Zn) por medio de una extracción secuencial en 30 de las 45 muestras.
3. Deducir las reacciones que ocurren entre los minerales a través del análisis de 20 muestras de agua que tienen relación con los depósitos de jales y de los flóculos que migran en suspensión con las aguas que se infiltran en los jales.

### **6.3 Descripción de las muestras estudiadas y metodología.**

#### 6.3.1 Muestras de jales analizadas

Se analizaron un total de 45 muestras. Éstas fueron las mismas analizadas para elementos mayores totales en el capítulo anterior y en la sección 5.3 se describe la colecta. En estas 45 muestras se determinaron los contenidos de metales totales (Cd, Cu, Ni, Pb y Zn) por espectrofotometría de absorción atómica de flama luego de una digestión con agua regia y el As total por FRX. De las 45 muestras se escogieron 30 representativas para aplicarles un protocolo de extracción secuencial de cinco pasos. En el cuadro 6.1 se mencionan las muestras escogidas, sus propiedades ya se definieron en el cuadro 5.2 del capítulo anterior.

Cuadro 6.1 Muestras a las que se aplicó la extracción secuencial

Sitio	Claves	Edad (años)	Muestras para la extracción secuencial
La Luz	LL100	≈100	3: LL100-4, 5 y 6
San Nicolás	LS60	≈60	3: LS60-10, 11 y 12
Pozuelos	VM70	≈70	3: VM70-16, 17 y 18
Valenciana-8	VM16	16	6, todas las que se colectaron
Valenciana-7	VM4	4	6, todas las que se colectaron
Jolula-9	VM2	2	6, todas las que se colectaron
Jolula-9A	VM0	0	3, todas las que se colectaron

6.3.2 Colecta de muestras de agua y de flóculos de óxidos de hierro.

Se tomaron un total de 20 muestras de agua, tanto de escurrimientos naturales en las cañadas de Valenciana y Jolula (donde se depositaron los jales de Valenciana-7 y 8 y Jolula-9 y 9A respectivamente) como de las zonas distales de estos jales y de las aguas que se infiltran atravesando toda la estructura y que drenan en la base de los depósitos. En la figura 6.1 se muestra un esquema de los sitios donde se colectaron las muestras de agua y en el cuadro A6.6 del anexo 6 se describen sus propiedades.

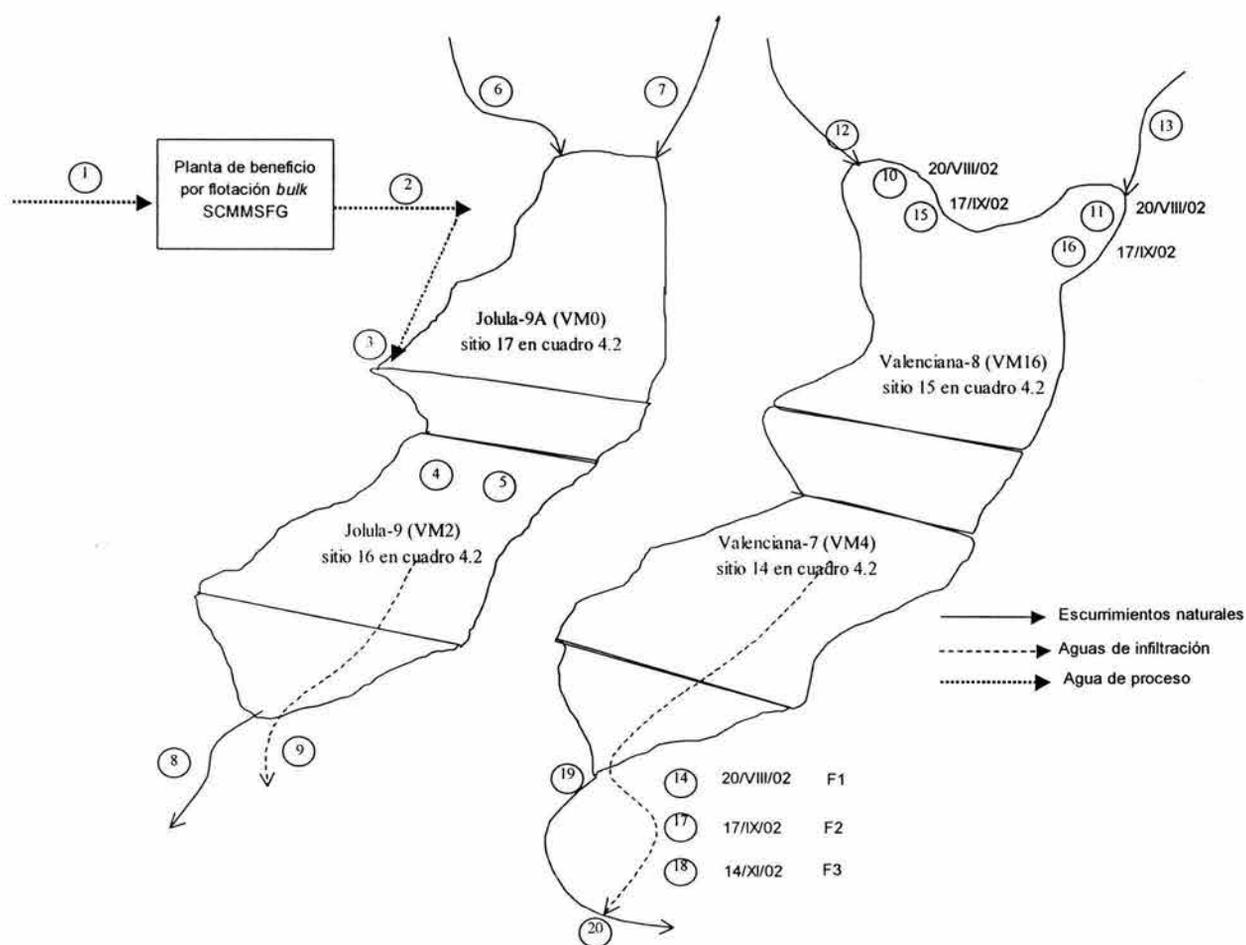


Figura 6.1. Esquema para ilustrar los sitios donde se tomaron las muestras de agua. Se listan las fechas en que se tomaron las muestras, F1, F2 y F3 se refiere a los flóculos de oxi-hidróxidos colectados.

Se colectaron las muestras en tres fechas de la temporada de lluvias del año 2002: el 20 de Julio, el 17 de Agosto y el 14 de Septiembre. La muestra 1 es de aguas que se utilizan el proceso de beneficio por flotación *bulk* de la Sociedad Cooperativa Minero Metalúrgica Santa Fé de Guanajuato (SCMMSFG), la 2 es la que sale del proceso y la 3 fue colectada junto con los lodos

que se vierten en el depósito de jales Jolula 9-A (VM0). Las muestras 6, 7, 12 y 13 son de escurrimientos naturales que no tienen contacto con los jales. Las muestras 4, 5, 10, 11, 15 y 16 son de zonas distales en los jales y las muestras 8, 9, 14, 17, 18, 19 y 20 son de drenajes de agua que se infiltra en la estructura de los jales.

Las muestras se colectaron en frascos de polietileno de 1 L, los que fueron enjuagados 24 h con HNO<sub>3</sub> al 10 % y lavados tres veces con agua destilada y una vez con agua MiliQ. En el cuadro A6-6 se describen las propiedades registradas en campo y en laboratorio para cada muestra.

En campo se determinó el pH utilizando un equipo Digi-Sense Cole Parmer 5938-52, el cual se calibró con estándares comerciales J T Baker de pH 4, 7 y 10. El potencial redox se registró con el mismo sensor y un electrodo de platino Cole Parmer ORP redox 05990-55 usando solución de Zobell para llevar un control de las lecturas (Nordstrom, 1977). Con el fin de expresar los datos de potencial redox en diagramas de pH-Eh es necesario sumar 202 mV para considerar las lecturas respecto al potencial de hidrógeno (Ficklin *et al.*, 1999). La conductividad eléctrica se determinó con un conductímetro *Conductronic* CL8, calibrando con solución de KCl 0.01 N a una lectura de 1413  $\mu\text{S cm}^{-1}$  a 25° C (APHA-AWWA-WPCF, 1980). Se determinó la alcalinidad titulando con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.01 N utilizando como indicadores fenolftaleína y anaranjado de metilo.

Las muestras se filtraron a través de membranas millipore de 0.22  $\mu\text{m}$  y se mantuvieron en refrigeración hasta su análisis, los cloruros y sulfatos se analizaron en un lapso no mayor de seis días después de la colecta. Se cuantificaron los cloruros por volumetría con una solución de AgNO<sub>3</sub> y los sulfatos por turbidimetría. Una vez que se determinaron los aniones se acidificó la muestra y se enviaron para análisis de cationes por ICP-AES al Centro Experimental Oaxaca del Consejo de Recursos Minerales.

Junto con la colecta de las muestras 14, 17 y 18 de las aguas de infiltración en los jales de Valenciana se colectaron los flóculos de oxi-hidróxidos de hierro (F1, F2 y F3) que se encontraban suspendidos en estas aguas. Se llenó una cubeta de 20 L con el drenaje de estos jales se dejó decantar, se guardó 1 L de aguas con flóculos en suspensión los que se filtraron sobre papel Whatman No. 41 y secaron a 60° C para su análisis por FRX.

### 6.3.3 Elementos mayores totales en los flóculos y As por Fluorescencia de Rayos X

Se evaluaron las concentraciones totales de elementos mayores (Si, Al Fe, Ti, Mn, Ca, Mg, Na, K, P, S y As) en las tres muestras de los flóculos de óxidos de hierro y de As en las 45 muestras de jales en un Espectrómetro secuencial de Rayos X SIEMENS SRS 3000. La calibración, los

estándares de referencia utilizados y las condiciones de operación del equipo se encuentran descritos en Lozano-Santa Cruz *et al.*, (1995) y Pal-Verma *et al.*, (1996). Para la cuantificación de As por FRX se utilizó un programa que corrige las interferencias por Pb, el límite de cuantificación para As es de  $10 \text{ mg kg}^{-1}$ , para la calibración de esta técnica se utilizaron 9 estándares y para todos la desviación relativa fue menor al  $\pm 10 \%$ .

#### 6.3.4 Metales totales (Cd, Cu, Ni, Pb y Zn)

De cada una de las 45 muestras sólidas se tomó una alícuota representativa, se molieron en mortero de ágata, se pesaron 0.5 g y fueron digeridas con 10 ml de agua regia en un horno de microondas *MARS 5*, se aforaron a 50 ml con agua deionizada y se determinó Cd, Cu, Ni, Pb y Zn por espectrofotometría de absorción atómica de flama con un equipo *Perkin Elmer 503* equipado con lámparas de cátodo hueco utilizando estándares comerciales en la preparación de las curvas patrón. Para evaluar la eficiencia de extracción se utilizó una muestra de un patrón interno de suelos del Valle del Mezquital, los porcentajes de recuperación fueron superiores al 90 % para todos los metales.

#### 6.3.5 Extracción secuencial

El protocolo de extracción secuencial aplicado en este estudio se adaptó de Dold (1999) y comunicación personal de Bernhard Dold. Las soluciones utilizadas, las condiciones experimentales y las fases que desea atacarse en cada paso de la extracción se presentan en el cuadro 6.2.

Se pesaron 4 g de cada muestra por duplicado en frascos de polietileno de boca ancha de 250 ml previamente enjuagados en  $\text{HNO}_3$  al 10 % por 24 horas y lavados tres veces con agua destilada y 1 vez con agua miliQ. Se corrieron cuatro blancos para cada fase de la extracción. Todos los extractos fueron analizados por ICP-AES en el Centro Experimental Oaxaca del Consejo de Recursos Minerales. Un control de la exactitud de las extracciones secuenciales es la comparación de la suma de todas las fracciones con los datos de elementos totales, los resultados se muestran en el anexo 5.

No se llevó un control mineralógico durante la extracción secuencial para garantizar que la extracción removió todas las fases que deseaba atacarse y tampoco se corrió un estándar de referencia debido a que estos protocolos son específicos para cada tipo de matriz mineral.

Un factor que debe considerarse para evaluar la exactitud de las extracciones secuenciales es que los metales fueron analizados por absorción atómica, el As por FRX y las fracciones de la extracción secuencial por ICP-AES, el comparar los resultados de dos técnicas diferentes puede dar lugar a errores.

Cuadro 6.2. Esquema de extracción secuencial propuesto para conocer los mecanismos de movilidad de los metales pesados.

Fracción	Solución extractante	Condiciones
Soluble (4 g)	H <sub>2</sub> O deionizada, 100 mL	Agitación por 12 h a temperatura ambiente, centrifugar 20 min a 2,500 rpm; acidificar sobrenadante con 0.2 mL de HNO <sub>3</sub> concentrado
Carbonatos Residual del anterior	100 ml de acetato de amonio 1 M ajustado a pH 4.5 con ácido acético	Agitación por 2 h a temperatura ambiente, centrifugar 20 min a 2,500 rpm. Acidificar sobrenadante con 0.5 mL de HNO <sub>3</sub> concentrado
Óxidos de Fe Residual del anterior	100 ml oxalato de amonio 0.2 M ajustado a pH 3 con ácido oxálico	2h en baño maría a 80° C centrifugar 20 min a 2,500 rpm Acidificar sobrenadante con 0.2 mL de HNO <sub>3</sub> concentrado
Sulfuros y materia orgánica Residual del anterior	100 ml H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> al 30 %	1 h en baño maría a 40° C Centrifugar 20 min a 2,500 rpm. Acidificar sobrenadante con 0.5 mL de HNO <sub>3</sub> concentrado
Residual (0.5 g) Residual del anterior	Agua regia	Pesar 0.5 g agregar 10 ml de agua regia y digerir en horno de microondas

### 6.3.6 Procesamiento de datos

El error en los resultados analíticos en las muestras de agua se cuantificó según la relación:

$$\% \text{ Error} = [(\text{sumatoria cationes} - \text{sumatoria aniones}) / (\text{sum. cationes} + \text{sum. aniones})] * 100$$

Con los datos de las muestras de agua se alimentó el programa de modelación geoquímica PHREEQC2 *for Windows* (Parkhurst y Appelo, 1999) y se utilizó el código AQUACHEM para elaborar un diagrama de Piper y observar las tendencias en los tipos de aguas.

## 6.4 Resultados

Todos los resultados se encuentran en los cuadros del Anexo 6.

### 6.4.1 As, Cd, Cu, Ni, Pb y Zn totales

En el cuadro A6-1 se muestran los valores de promedios de duplicados analíticos para las concentraciones de los EPT que hay en los jales del Distrito de Guanajuato.

El mayor valor para arsénico se encontró en la muestra LL100-4, de los jales de la Luz, este sitio también tiene el mayor valor promedio, con  $83.2 \text{ mg kg}^{-1}$ ; la muestra que tiene la más baja concentración es VM2P-41 con  $13 \text{ mg kg}^{-1}$ , esta zona proximal también tiene el menor valor promedio con  $13 \text{ mg kg}^{-1}$ ; los valores medios con su desviación estándar pueden observarse en la figura 6.2A. Según la legislación Sueca\*, 34 de las 45 muestras tienen niveles de As altos, entre 30 y  $150 \text{ mg kg}^{-1}$ ; la legislación Canadiense\*\* es más estricta y desde ésta perspectiva, 42 de las 45 muestras tienen concentraciones que pueden ocasionar efectos tóxicos (mayores o iguales a  $17 \text{ mg kg}^{-1}$ ). En el cuadro 4.4 del capítulo 4 se listan los niveles de referencia para As, Cu, Pb y Zn según distintas legislaciones.

El cadmio se presenta en concentraciones menores a  $8 \text{ mg kg}^{-1}$  en todas las muestras, según la legislación Sueca\* los valores menores a  $0.8 \text{ mg kg}^{-1}$  se consideran muy bajos, 25 muestras están en ese rango (0 a  $0.8 \text{ mg kg}^{-1}$ ); particularmente las concentraciones de Cd son bajas en los jales de La Luz (LL100) y en los de Pozuelos (VM70). Las concentraciones entre 0.8 y  $2 \text{ mg kg}^{-1}$  de Cd son considerados bajos y el rango de concentraciones entre 2 y  $8 \text{ mg kg}^{-1}$  se considera moderadamente alto. La muestra que tiene el mayor valor de Cd es VM4P-35 con  $7.3 \text{ mg kg}^{-1}$ , el mayor valor promedio se encontró en esta zona proximal (VM4P) con  $3.3 \text{ mg kg}^{-1}$ . En dos muestras no se detectó Cd (VM70TJ-19 y -21) y el menor valor promedio se encontró en este sitio con  $0.24 \text{ mg kg}^{-1}$ .

Los valores promedio para las concentraciones de Cu están arriba de  $25 \text{ mg kg}^{-1}$ , que la normatividad Sueca\* considera como moderadamente altos (rango de 25 a  $100 \text{ mg kg}^{-1}$ ). Muestras con concentraciones arriba de  $100 \text{ mg kg}^{-1}$  son consideradas que tienen niveles altos. La muestra que tiene el valor más alto de Cu es VM4P-35 con  $194 \text{ mg kg}^{-1}$  y el valor promedio más alto se encuentra en la zona distal de estos mismos jales (VM2D con  $159 \text{ mg kg}^{-1}$ ). La muestra LL100-6 tiene el menor valor de Cu ( $11 \text{ mg kg}^{-1}$ ), en estos jales también está el menor valor promedio de Cu ( $26.6 \text{ mg kg}^{-1}$ ).

\*\*<http://www.internat.naturvardsket.se/documents/legal/assess>

\*\* <http://www.ec.gc.ca/CEQG-RCQE/>

El Ni se encuentra en bajas concentraciones en todas las muestras, menores a  $65 \text{ mg kg}^{-1}$ . La legislación Sueca considera como muy bajas las concentraciones de Ni menores a  $5 \text{ mg kg}^{-1}$ , como bajas al rango de concentraciones entre 5 y  $15 \text{ mg kg}^{-1}$ , moderadamente altas de 15 a  $50 \text{ mg kg}^{-1}$  y las mayores a  $50 \text{ mg kg}^{-1}$  son altas. La legislación Canadiense marca como niveles que pueden causar efectos tóxicos en suelos  $50 \text{ mg kg}^{-1}$ , sólo dos muestras se encuentran arriba de éste límite. La muestra que tiene el valor más alto de Ni es VM16D-31 con  $63 \text{ mg kg}^{-1}$  y el mayor valor promedio se encuentra en esta misma zona distal con  $51 \text{ mg kg}^{-1}$  de Ni. La muestra que tiene la menor concentración de Ni es VM70P-18 con  $5.4 \text{ mg kg}^{-1}$  y el menor valor promedio se encuentra en esta misma zona proximal con  $7 \text{ mg kg}^{-1}$  de Ni.

La concentración de Pb en todas las muestras es menor a  $270 \text{ mg kg}^{-1}$ , según los niveles de referencia Suecos para sedimentos, las concentraciones de Pb son de muy bajas a moderadamente altas. La muestra con la mayor concentración de plomo es LL100-4 con  $308 \text{ mg kg}^{-1}$  y el valor promedio más alto se encuentra en la zona proximal de Pozuelos (VM70P con  $168 \text{ mg kg}^{-1}$ ). La muestra que tiene el valor más bajo de plomo es VM16P-28 con  $31 \text{ mg kg}^{-1}$  y el valor promedio más bajo se encuentra en esta misma zona con  $41 \text{ mg kg}^{-1}$ .

La muestra con la menor concentración de zinc es LL100-6 con  $122 \text{ mg kg}^{-1}$  y el menor valor promedio para Zn se encuentra en VM16P con  $179 \text{ mg kg}^{-1}$ . La muestra con mayor concentración de Zn es VM4P-35 con  $1,129 \text{ mg kg}^{-1}$  y el mayor valor promedio se encuentra en esta misma zona con  $564 \text{ mg kg}^{-1}$ . Las concentraciones totales de Zn entre 300 y  $1000 \text{ mg kg}^{-1}$  son consideradas como moderadamente altas por la normatividad Sueca. La normatividad Canadiense considera que concentraciones mayores a  $315 \text{ mg kg}^{-1}$  de Zn pueden tener efectos tóxicos, desde esta perspectiva, los jales de La Luz (LL100 con un valor promedio de  $371 \text{ mg kg}^{-1}$  de Zn), los de La Sierra (LS60 con  $368 \text{ mg kg}^{-1}$  de Zn), la zona distal de los jales de Pozuelos (VM70D con  $497 \text{ mg kg}^{-1}$  de Zn) y la zona proximal de Valenciana-7 (VM4P con  $564 \text{ mg kg}^{-1}$  de Zn) pueden tener efectos adversos al ambiente.

Los contenidos de Cd y Ni son bajos en todas las muestras y según las legislaciones no representan un peligro al ambiente, no se discutirán posteriormente ni se analizarán por extracciones secuenciales.

Resaltan la muestra LL100-4 que es la que tiene las mayores concentraciones de As y Pb y la muestra VM4P-35 que tiene las mayores concentraciones de Cd y Zn. Esta última muestra resulta anómala respecto a las demás y ocasiona una gran variabilidad en las concentraciones de zinc, los altos contenidos de Zn y Cd son porque un porcentaje de estos residuos ( $\approx 35 \%$ ) provienen de la

mina de Rayas que tiene altas concentraciones de metales (SCMMSFG, 2002). A continuación se discutirán las variaciones de las concentraciones de metales en los jales, considerando dos casos: a) los jales de cianuración con mayor tiempo de exposición a la atmósfera representativos de cada sistema de vetas (La Luz-LL100, La Sierra-LS60 y Veta Madre-VM70) y b) jales procedentes de la Veta Madre con diferente edad de abandono y donde se contrastaron las zonas proximal y distal.

a) Jales antiguos de cianuración (LL100, LS60 y VM70)

En la figura 6.2 se muestra la concentración de As, Cu, Pb y Zn encontrados en los sitios representativos de las vetas con mayor tiempo de exposición a la atmósfera.

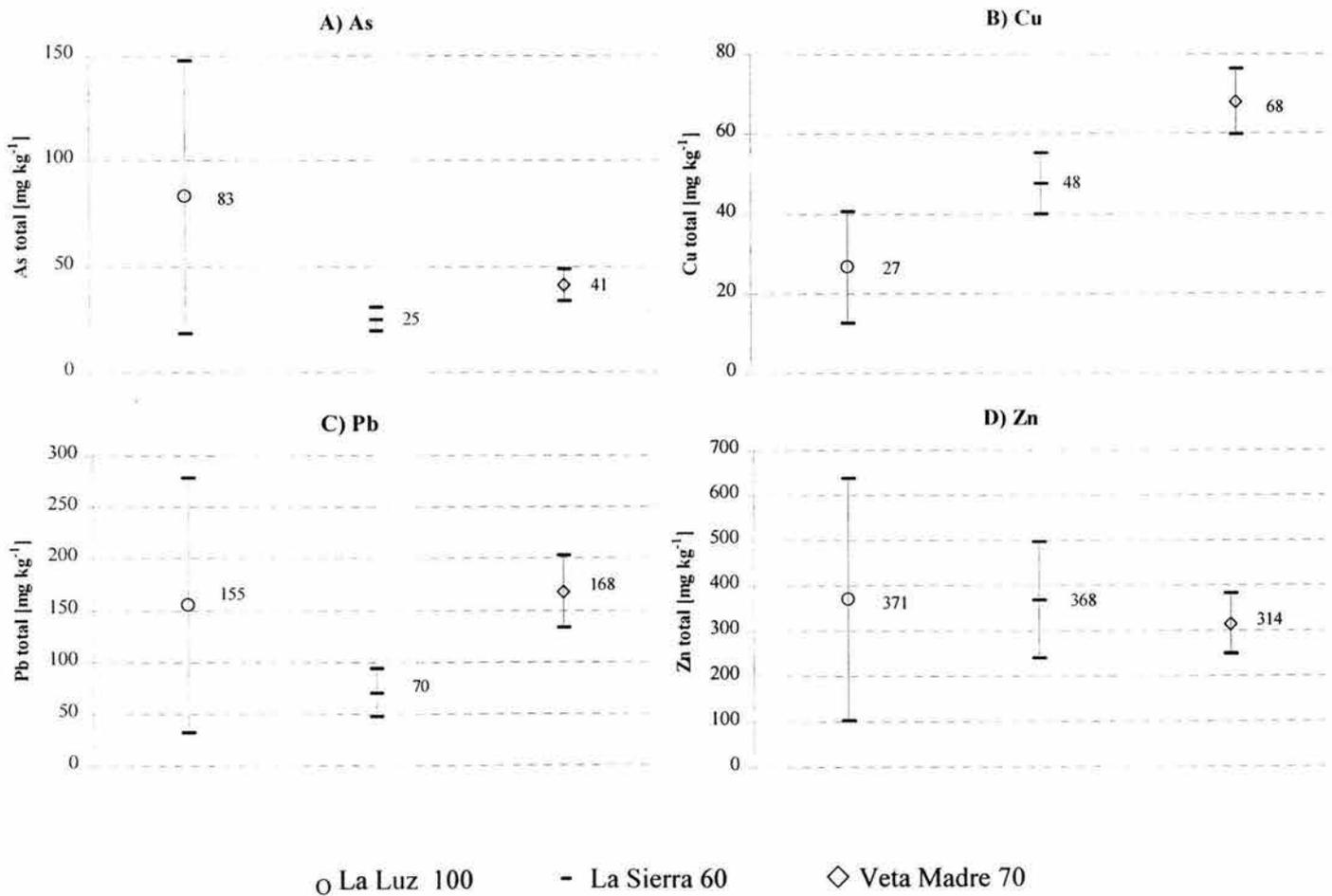


Figura 6.2. Comparación de las concentraciones totales de A) As, B) Cu, C) Pb y D) Zn y su variación para los tres sistemas de vetas del Distrito de Guanajuato, números indican promedios en mg kg<sup>-1</sup>.

Se puede observar que en los jales de La Luz las concentraciones de arsénico son mayores (83 mg kg<sup>-1</sup>) que en La Sierra (25 mg kg<sup>-1</sup>) y la Veta Madre (41 mg kg<sup>-1</sup>). Los jales de La Luz tienen valores altos de la desviación estándar para todos los EPT analizados porque estos jales

presentan una alta movilización de materiales por erosión y los granos de minerales se han dispersado.

En la figura 6.2 B se grafican los promedios de las concentraciones de cobre para cada veta con su desviación estándar. Los rangos de concentraciones de cobre son diferentes en cada veta, los jales de la Veta Madre tienen el mayor valor promedio ( $68 \text{ mg kg}^{-1}$ ), en orden de concentración siguen los de La Sierra ( $48 \text{ mg kg}^{-1}$ ) y La Luz ( $27 \text{ mg kg}^{-1}$ ). Estas concentraciones de Cu para muestras colectadas en la superficie de los jales resultan bajas al compararlas con los promedios de las concentraciones encontradas en perfiles (capítulo 4); las cuales fueron de  $50 \text{ mg kg}^{-1}$  para el perfil de La Luz, de  $211 \text{ mg kg}^{-1}$  para La Sierra y de  $142$  y  $252 \text{ mg kg}^{-1}$  en los dos perfiles de Pozuelos (VM70). Estos resultados muestran la importancia de definir una estrategia de muestreo para conocer las concentraciones de EPT en un depósito de jales, sobre todo si los valores detectados servirán para tomar una decisión tan importante como el uso que se le daría al terreno.

La figura 6.2C muestra los valores medios de plomo encontrados para cada veta con su desviación estándar. Los valores promedio en los jales de la Veta Madre ( $168 \text{ mg kg}^{-1}$ ) son muy similares que en La Luz ( $155 \text{ mg kg}^{-1}$ ) aunque este último con una mayor desviación estándar. Los jales de La Sierra tienen concentraciones menores de Pb ( $70 \text{ mg kg}^{-1}$ ).

Los contenidos de zinc no muestran diferencias significativas en los tres sistemas de vetas (figura 6.2D), los valores medios son muy similares, La Luz de  $371 \text{ mg kg}^{-1}$  con una dispersión muy alta debido a la erosión, La Sierra de  $368 \text{ mg kg}^{-1}$  y la Veta Madre de  $314 \text{ mg kg}^{-1}$ .

#### b) Jales de la Veta Madre

En la figura 6.3 se comparan las variaciones entre los diferentes jales procedentes de la Veta Madre y de las zonas proximal y distal. En todos los sitios las concentraciones son mayores en las zonas distales respecto a las proximales, excepto para el plomo en los jales de Pozuelos VM70 donde es mayor en la zona proximal (VM70P) con  $168 \text{ mg kg}^{-1}$  de Pb que en la distal  $108 \text{ mg kg}^{-1}$  y para zinc en los jales de Valenciana-7, donde en la zona proximal (VM4P) hay  $564 \text{ mg kg}^{-1}$  de Zn, casi el doble de lo que hay en la distal (VM4D con  $294 \text{ mg kg}^{-1}$ )

El sitio con 2 años de estar expuesto a la atmósfera (Jolula-9 ó VM2) tiene concentraciones de arsénico menores ( $12.7$  y  $22 \text{ mg kg}^{-1}$  en las zonas proximal y distal), que el resto de los depósitos, que son similares y varían de  $36$  a  $68 \text{ mg kg}^{-1}$  siendo mayores en las zonas distales.

No hay variaciones significativas en las concentraciones de cobre en todos los sitios. Este metal se encuentra enriquecido en las zonas distales respecto a las proximales en los sitios con 16 y

2 años de abandono. En el sitio con 4 años (Valenciana-7 ó VM4) hay una variabilidad muy alta, derivada de la heterogeneidad en el origen geológico.

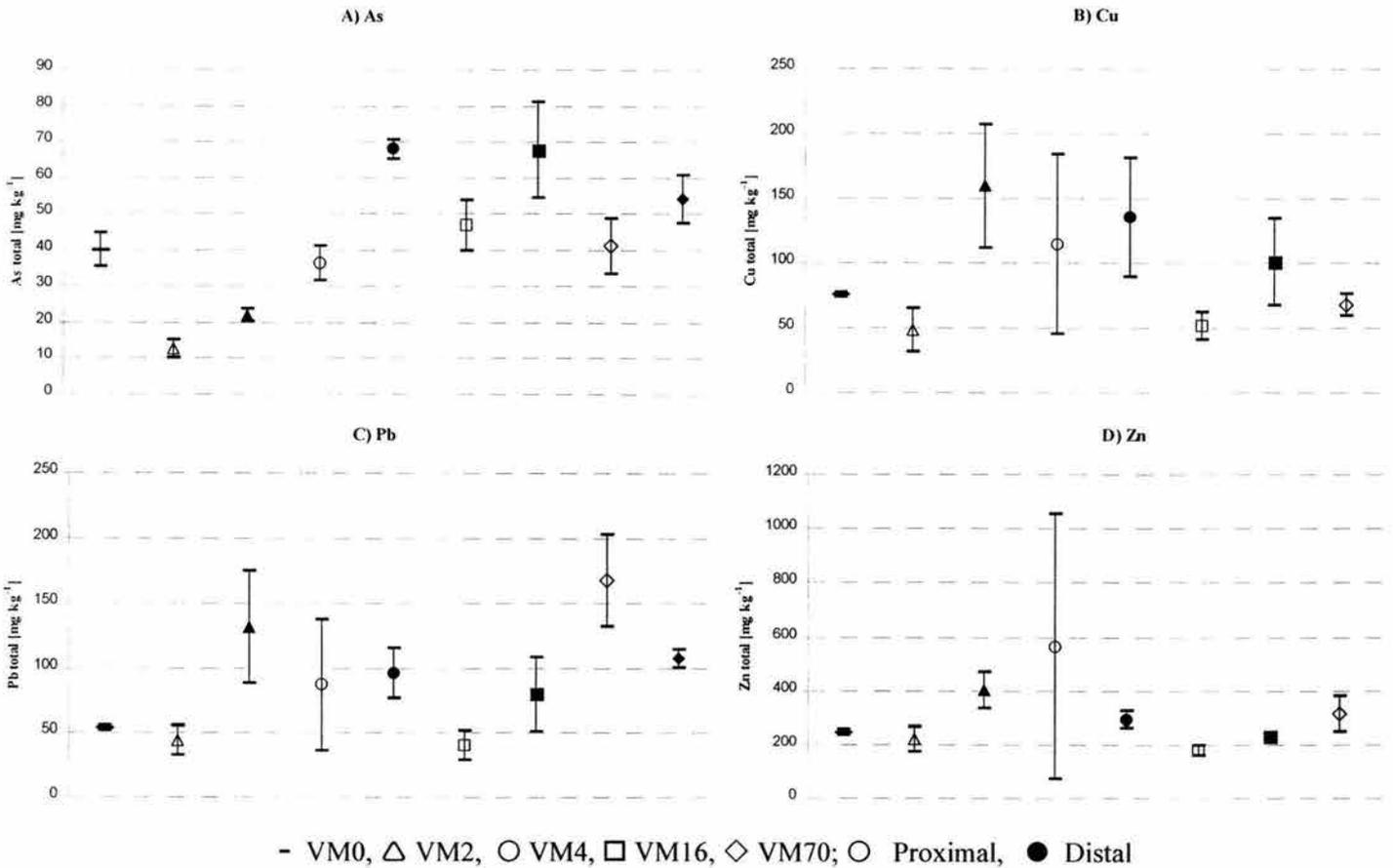


Figura 6.3. Comparación de las concentraciones totales de As, Cu, Pb y Zn y su variación para los depósitos de jales procedentes de la Veta Madre.

El plomo se encuentra en concentraciones mayores en las zonas distales respecto a las proximales, excepto para los jales de Pozuelos con 70 años de estar expuestos a la atmósfera donde la zona proximal (VM70P) tiene el mayor valor promedio, con  $167 \text{ mg kg}^{-1}$  de Pb.

En dos sitios hay altas concentraciones de zinc, la zona distal de Pozuelos (VM70D) con un valor promedio de  $497 \text{ mg kg}^{-1}$  y la zona proximal de Valenciana-7 (VM4P) con un valor de  $563 \text{ mg kg}^{-1}$  ambas con una gran dispersión. Para el caso de los jales con cuatro años de exposición a la atmósfera (Valenciana-7) las altas concentraciones de Zn se deben a que un porcentaje del 35 % proviene de la mina de Rayas (SCMMSFG, 2002), un yacimiento profundo con altas concentraciones de sulfuros metálicos. Los valores en los demás sitios varían entre 179 y  $403 \text{ mg kg}^{-1}$ , siendo mayores en las zonas distales respecto a las proximales.

#### 6.4.2 Extracción secuencial

En los cuadros A6-2 a A6-5 del Anexo 6 se muestran las concentraciones de As, Cu, Pb y Zn en las diferentes fracciones: soluble, enlazada a carbonatos, enlazada a óxidos, como sulfuros y en la fracción residual para las 30 muestras a las que se aplicó la extracción secuencial. Las lecturas de As, Cu, Pb y Zn para cada duplicado por ICP-AES resultaron muy similares y en los blancos no se detectó contaminación. También se muestran los porcentajes respecto a la suma de todas las fracciones y el error entre la suma de las fracciones y la concentración total.

En muchas muestras no se obtienen resultados similares en la suma de las fracciones y las concentraciones totales. Una razón es que las fracciones de la extracción secuencial fueron analizadas por ICP-AES, el As total por FRX y el Cu, Pb y Zn totales por absorción atómica; comparar la eficiencia de extracción entre técnicas diferentes tiene un error intrínseco. Por otra parte las soluciones utilizadas en la extracción secuencial permiten un ataque más agresivo que sólo con agua regia y por eso muchas muestras tienen mayores valores en la suma de las fracciones que en los análisis del contenido total. Al comparar el error para los análisis de arsénico, se observa que 18 de las 30 muestras tienen un error mayor al 10 %, para el cobre 8, para el plomo 9 y para el Zn 16 de las 30 muestras tienen un error mayor al 10 %. El As es el elemento que tiene mayor error.

Se discutirán los resultados en dos partes: primero los jales antiguos de cianuración (LL100, LS60 y VM70P) para contrastar las diferencias entre los sistemas de vetas y posteriormente la variación que hay entre los jales de la Veta Madre y las zonas proximales y distales.

##### 6.4.2.1 Arsénico en jales antiguos.

En la figura 6.4A se aprecian los porcentajes de arsénico en cada fracción según los sistemas de vetas, para los sitios LL100, LS60 y VM70P. En los jales de La Luz con 100 años de exposición a la atmósfera (LL100) se observan los mayores contenidos de As en la fase soluble y como carbonatos respecto a los otros jales. Los jales de La Luz presentan alta heterogeneidad debido a la erosión tan intensa que hay en este sitio. En los jales de Pozuelos (VM70) es donde se aprecian mayores concentraciones de As adsorbidas en óxidos. En La Sierra (LS60) es donde hay un mayor porcentaje de arsénico en los sulfuros.

Se cuantificó As soluble en 12 muestras. En la Luz la muestra LL100-4 tiene un valor muy alto ( $7.52 \text{ mg kg}^{-1}$ ), si un kilogramo de ésta muestra se dejara en equilibrio con un litro de agua, puede resultar una disolución con  $7.52 \text{ mg L}^{-1}$ , una concentración más de 100 veces el límite máximo permisible para agua potable según la Norma Oficial Mexicana y de la OMS, que es de  $0.05 \text{ mg L}^{-1}$ .

El promedio para As soluble en los jales de La Luz es de  $3 \text{ mg kg}^{-1}$ , que resulta muy alto y con potencial de afectar al ambiente y la salud en el entorno inmediato a los jales. El sitio LS60 tiene valores medios de As soluble de  $0.06 \text{ mg kg}^{-1}$  y en VM70P se encontró un valor promedio de  $0.34 \text{ mg kg}^{-1}$ . Los otros sitios donde se detectó As soluble fueron VM16P con  $0.18 \text{ mg kg}^{-1}$  y VM4P con  $0.05 \text{ mg kg}^{-1}$ . El hecho de que sólo hay As soluble en sitios antiguos o en zonas proximales sugiere que se requiere un medio bien aireado para que el As se encuentre en esta fase.

A) Distribución de especies de As

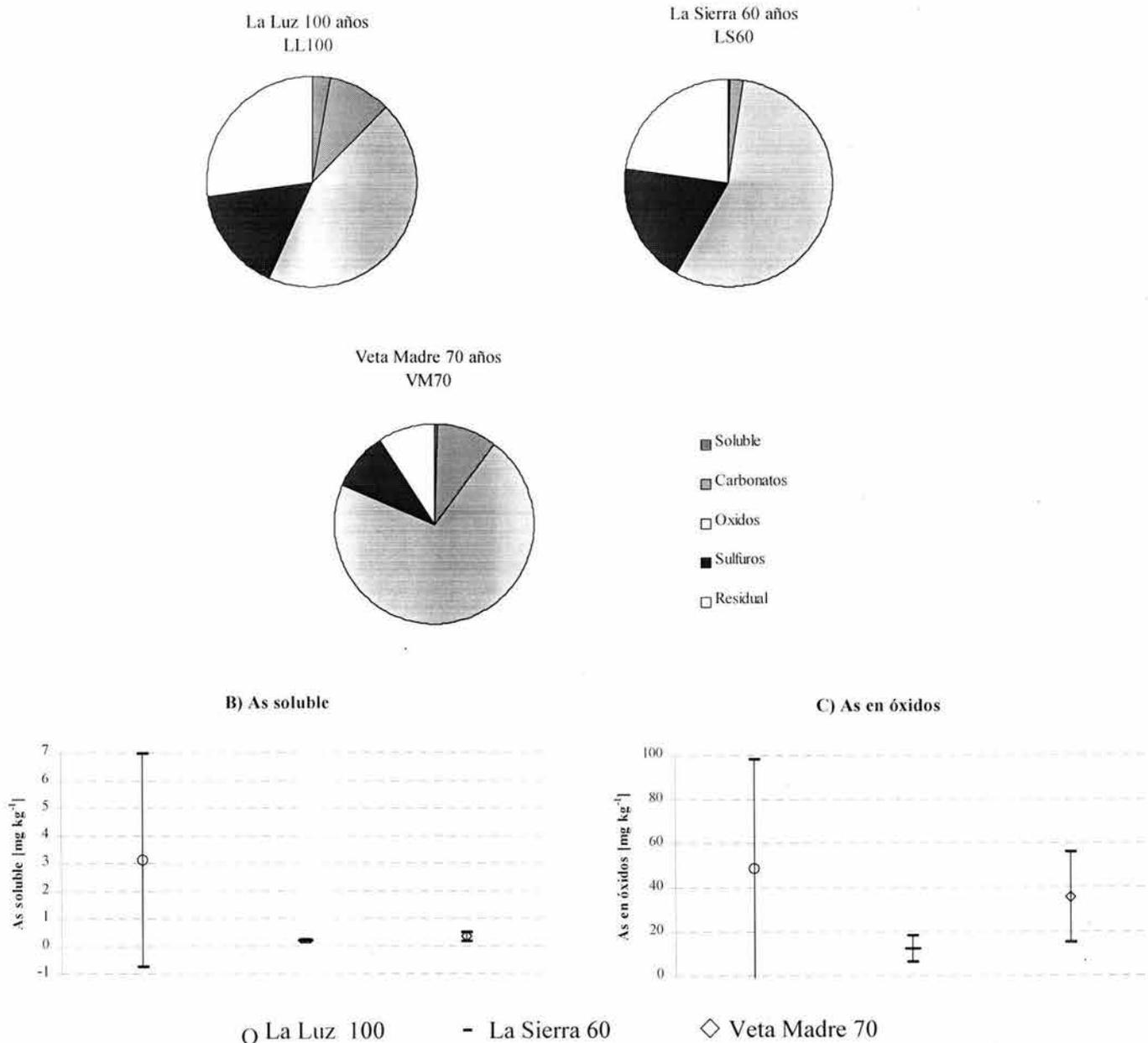
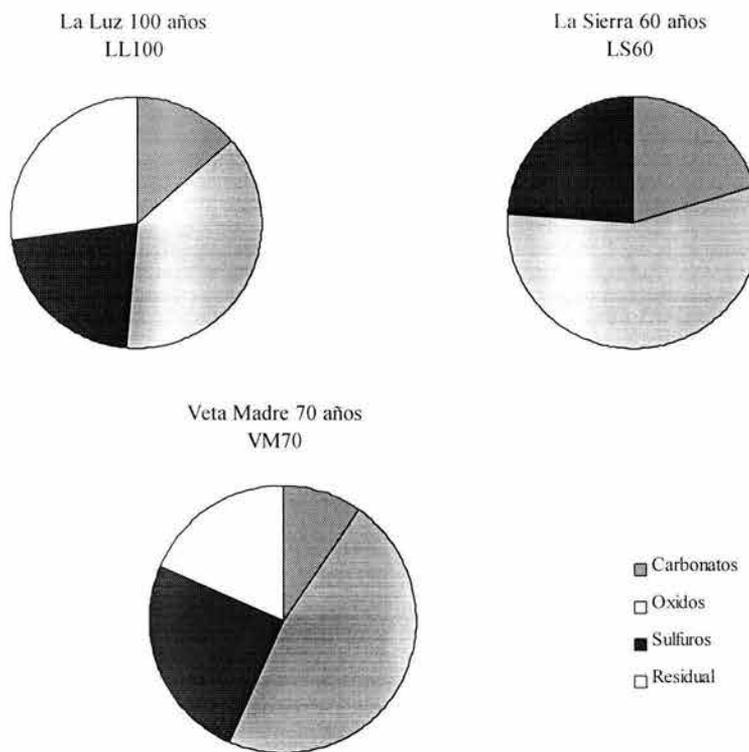


Figura 6.4. Distribución de As según la veta de origen. A) Porcentajes de cada fracción, B) Variación en las concentraciones de As soluble, C) Variación en las concentraciones de As enlazado a óxidos.

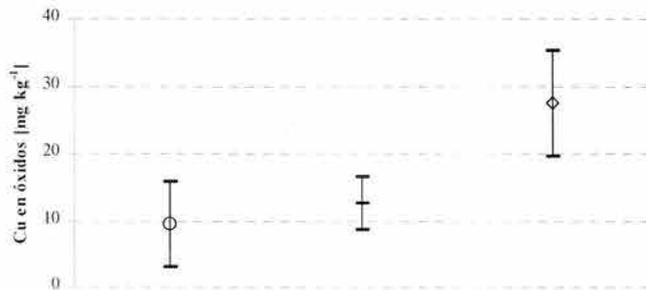
6.4.2.2 Cobre en jales antiguos.

En la figura 6.5A se muestran los porcentajes de Cu asociado a cada fracción. Sólo en 2 muestras se detectó cobre soluble (LS60-10 y VM4D-39), posiblemente cuando se libera el cobre por la oxidación de la calcopirita, se precipita inmediatamente como carbonatos o se adsorbe en los óxidos. Los jales de San Nicolás (LS60) son los que tienen el mayor porcentaje tanto de cobre como carbonatos (20 %) así como los adsorbidos en óxidos (56 %).

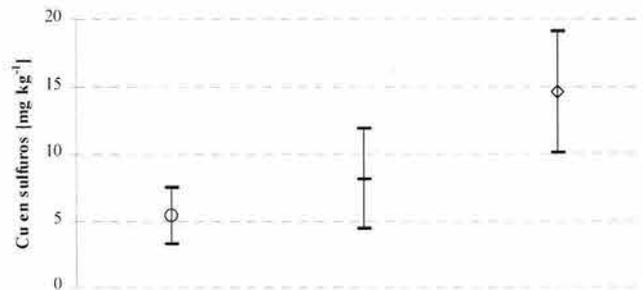
A) Distribución de especies de Cu



B) Cu en óxidos



C) Cu en sulfuros



○ La Luz 100      - La Sierra 60      ◇ Veta Madre 70

Figura 6.5. Distribución de Cu según la veta de origen. A) Porcentajes de cada fracción, B) Variación en las concentraciones de Cu enlazado a óxidos, C) Variación en las concentraciones de Cu como sulfuros.

Los tres sitios (LL100, LS60 y VM70P) tienen porcentajes similares de Cu en la fracción de sulfuros (21, 24 y 25 % respectivamente) y posiblemente se encuentran en equilibrio respecto a la oxidación de la calcopirita. Los jales de La Luz tienen el mayor porcentaje de Cu en la fracción residual (27 %), VM70P tiene 18 % y en LS60 no se detectó Cu en la fracción residual.

### 6.4.2.3 Plomo en jales antiguos.

En la figura 6.6A se muestran los porcentajes de Pb en cada fracción.

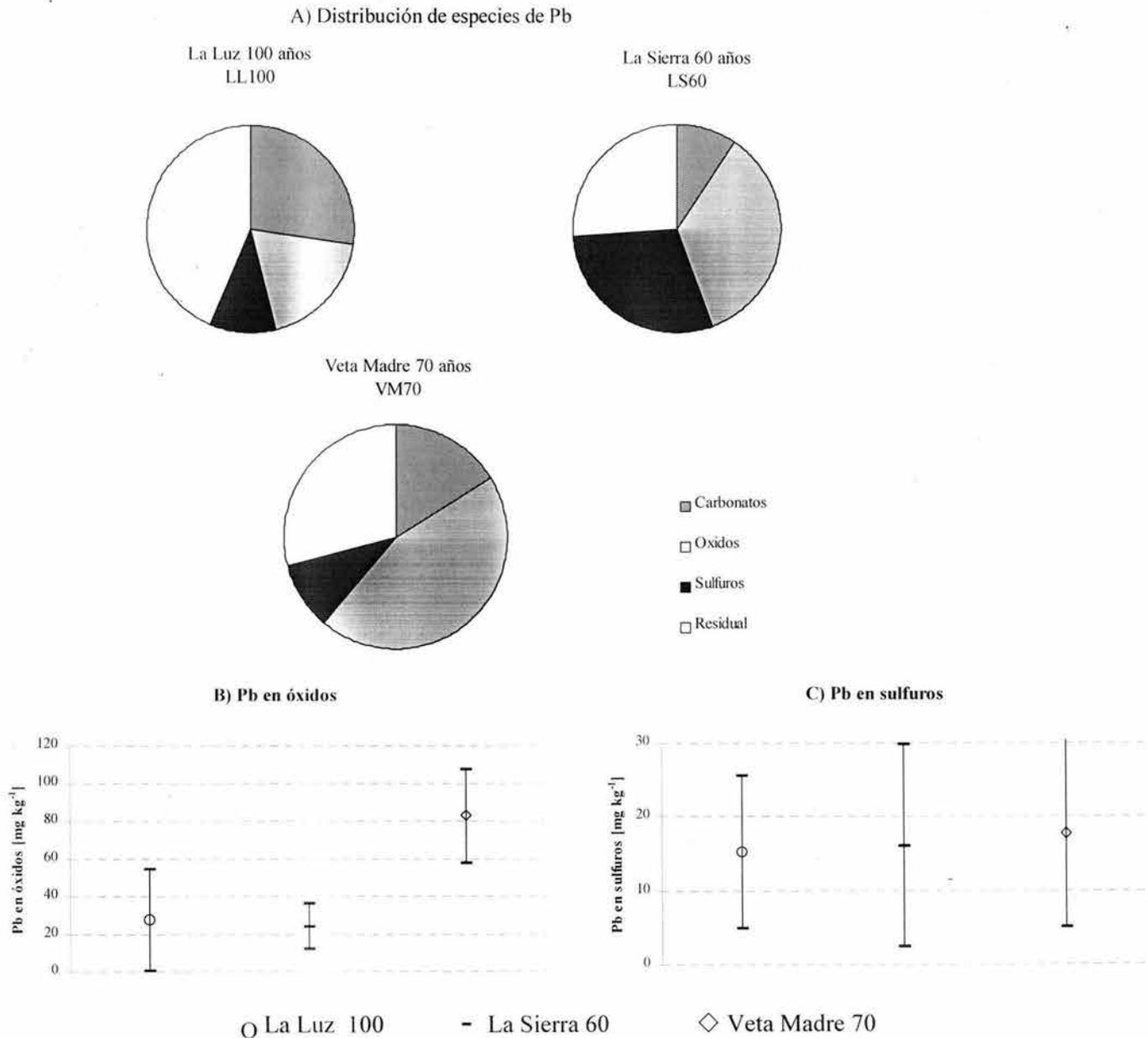


Figura 6.6. Distribución de Pb según la veta de origen. A) Porcentajes de cada fracción, B) Variación en las concentraciones de Pb enlazado a óxidos, C) Variación en las concentraciones de Pb como sulfuros.

El mayor porcentaje de plomo en carbonatos se encontró en los jales de La Luz (LL100) con 27 % del total, por las altas concentraciones de calcita que favorecen la precipitación de cerusita ( $PbCO_3$ ); en los jales de la Veta Madre (VM70P) representa el 16 % y en los de La Sierra (LS60) el 10%. En la figura 7.3B se observa que el Pb asociado a óxidos es mayor en VM70P (45%) que en LL100 (19 %) y LS60 (35 %). En la figura 7.3C se aprecia que los porcentajes de Pb en los sulfuros son muy parecidos en los tres sitios y tienen una dispersión similar, esto sugiere que la oxidación de la galena llegó a un equilibrio respecto al tiempo. El Pb se encuentra en mayor porcentaje en la fracción residual en LS60 con 29%, en LL100 y VM70 hay el mismo porcentaje: 10%.

#### 6.4.2.4 Zinc en jales antiguos.

En la figura 6.7A se muestran los porcentajes de las diferentes fracciones de Zn.

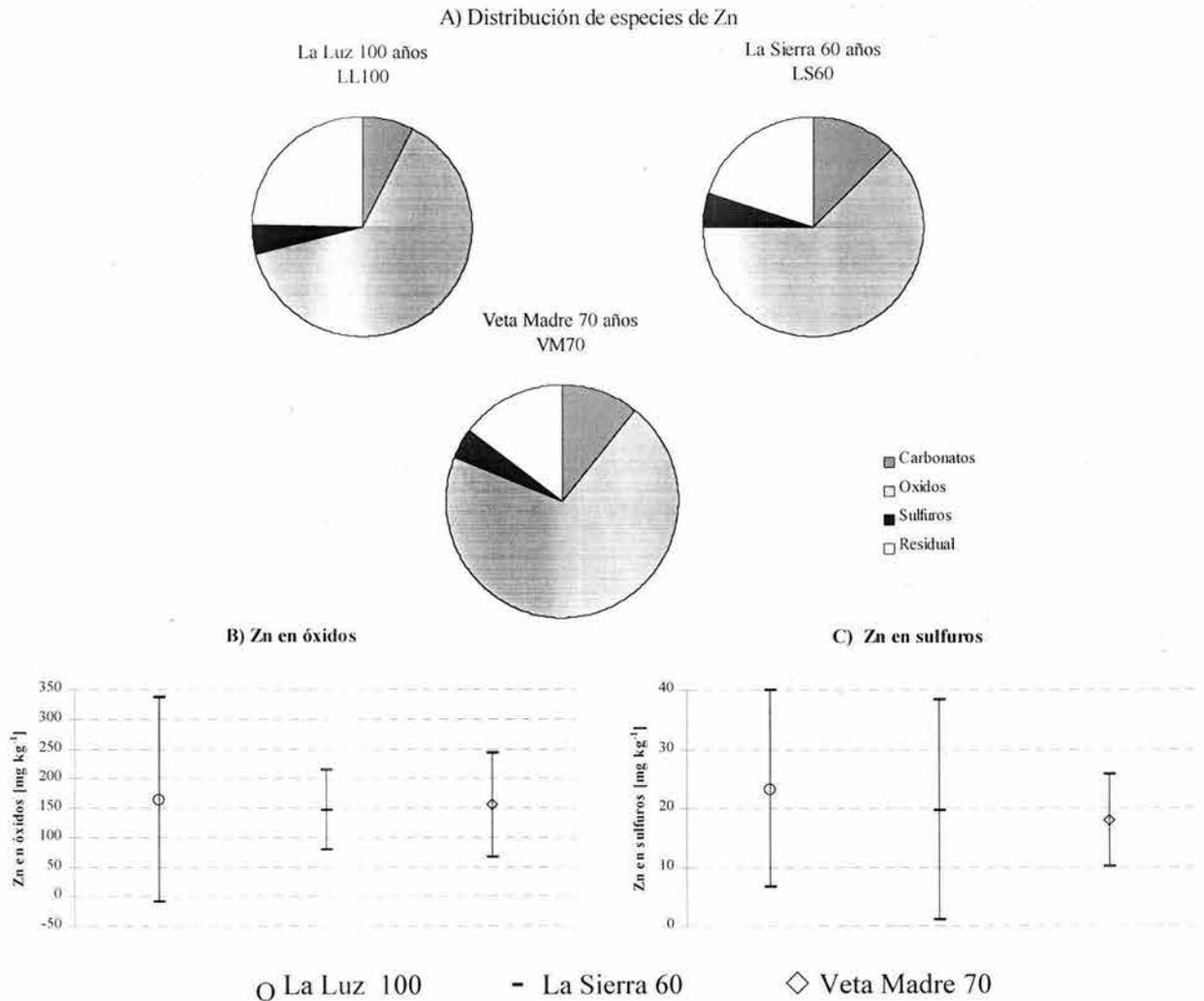


Figura 6.7. Distribución de Zn según la veta de origen. A) Porcentajes de cada fracción, B) Variación en las concentraciones de Zn enlazado a óxidos, C) Variación en las concentraciones de Zn como sulfuros.

Puede apreciarse que tanto la distribución de las especies como su variación (figuras 6.7B y C) tienen un comportamiento similar. Estas distribuciones similares sugieren que cuando estos jales fueron depositados tenían una distribución de especies de Zn similares y han tenido una evolución parecida. Los contenidos de Zn total son cercanos como se aprecia en la figura 6.2D.

#### 6.4.2.5 Arsénico en jales de la Veta Madre

En la figura 6.8 se grafican las variaciones de As en las diferentes fracciones en los jales de la Veta Madre con 0 (VM0), 2 (VM2), 4 (VM4), 16 (VM16) y 70 (VM70) años. Para los sitios con 2, 4 y 16 años se distinguió entre zonas proximales y distales.

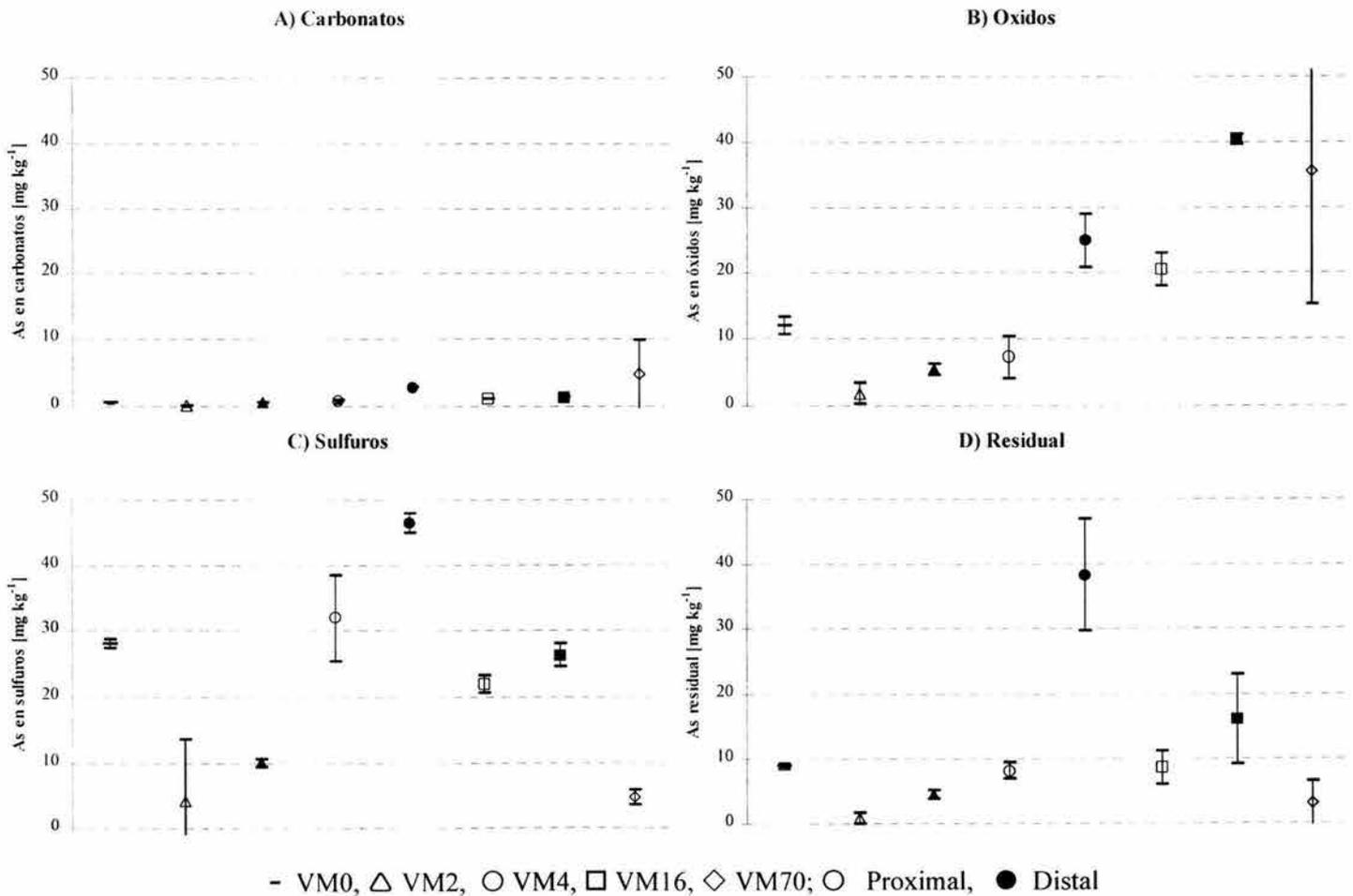


Figura 6.8 Variación de As en las diferentes fracciones de los jales de la Veta Madre

Respecto a las concentraciones de As en carbonatos (figura 6.8A) se aprecian mayores cantidades en las zonas distales (0.64 mg kg<sup>-1</sup> en VM2D, 2.85 mg kg<sup>-1</sup> en VM4D y 1.38 mg kg<sup>-1</sup> en VM16D) respecto a las proximales (0.13 mg kg<sup>-1</sup> en VM2P, 0.75 mg kg<sup>-1</sup> en VM4P y 1.19 mg kg<sup>-1</sup> en VM16P).

en VM16P). En la zona proximal del sitio con 70 años (VM70P) se encuentra el mayor valor promedio ( $4.77 \text{ mg kg}^{-1}$ ) con una desviación estándar mayor que este valor ( $5 \text{ mg kg}^{-1}$ ) que puede deberse a las diferentes condiciones de humedad que hay en cada zona donde se colectaron las muestras. El sitio con 0 años tiene un valor promedio de  $0.59 \text{ mg kg}^{-1}$  de As en la fracción de carbonatos.

Las concentraciones de As en óxidos son un orden de magnitud mayores que en carbonatos según se aprecia en la figura 6.8B. El valor promedio en el sitio con 0 años es de  $12 \text{ mg kg}^{-1}$ . En las zonas distales se encuentran concentraciones mayores al doble ( $5.5 \text{ mg kg}^{-1}$  en VM2D,  $25 \text{ mg kg}^{-1}$  en VM4D y  $40.4 \text{ mg kg}^{-1}$  en VM16D) que las que hay en las proximales ( $1.9 \text{ mg kg}^{-1}$  en VM2P,  $7.3 \text{ mg kg}^{-1}$  en VM4P y  $23 \text{ mg kg}^{-1}$  en VM16P). En Pozuelos (VM70P) se encontró un valor promedio de  $35.5 \text{ mg kg}^{-1}$  y muy alta variación.

El sitio con 0 años (VM0) tiene un valor promedio de  $28 \text{ mg kg}^{-1}$  de As en sulfuros (Figura 6.8C). En las zonas distales hay mayores concentraciones de As como sulfuros ( $10 \text{ mg kg}^{-1}$  en VM2D,  $46 \text{ mg kg}^{-1}$  en VM4D y  $26 \text{ mg kg}^{-1}$  en VM16D) respecto a las proximales ( $4 \text{ mg kg}^{-1}$  en VM2P,  $32 \text{ mg kg}^{-1}$  en VM4P y  $22 \text{ mg kg}^{-1}$  en VM16P). En el sitio con 70 años (VM70P) hay valores bajos de As como sulfuros ( $4.6 \text{ mg kg}^{-1}$ ). El sitio con 0 años tiene un valor promedio de As en la fracción residual de  $9 \text{ mg kg}^{-1}$ . También hay mayores concentraciones de Cu en la fracción residual en las zonas distales respecto a las proximales (Figura 6.8D).

#### 6.4.2.6 Cobre en jales de la Veta Madre

En la figura 6.9 se grafican las concentraciones de cobre en cada fracción. Respecto a las concentraciones de Cu en carbonatos (figura 6.9A), el sitio con 0 años tiene un valor promedio de  $14.4 \text{ mg kg}^{-1}$ , los valores similares en las zonas proximales ( $11.7 \text{ mg kg}^{-1}$  en VM2P,  $13.3 \text{ mg kg}^{-1}$  en VM4P,  $8.1 \text{ mg kg}^{-1}$  en VM16P y  $5.7 \text{ mg kg}^{-1}$  en VM70P) sugieren que el proceso de precipitación del carbonato de cobre (el más estable termodinámicamente es malaquita  $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ ) se encuentra en equilibrio desde que los jales son depositados. Los valores de Cu como carbonatos en las zonas distales son más del doble que en las proximales ( $38.6 \text{ mg kg}^{-1}$  en VM2D,  $46.6 \text{ mg kg}^{-1}$  en VM4D y  $20.1 \text{ mg kg}^{-1}$  en VM16D).

La concentración de cobre en óxidos en los jales con 0 años (figura 6.9B) es de  $5 \text{ mg kg}^{-1}$  y excepto el sitio con 2 años, (VM2) es mayor en la zonas distales ( $0.9 \text{ mg kg}^{-1}$  en VM2D,  $9.6 \text{ mg kg}^{-1}$  en VM4D y  $31.9 \text{ mg kg}^{-1}$  en VM16D) respecto a las proximales ( $4.4 \text{ mg kg}^{-1}$  en VM2P,  $3 \text{ mg kg}^{-1}$  en VM4P y  $9.3 \text{ mg kg}^{-1}$  en VM16P).

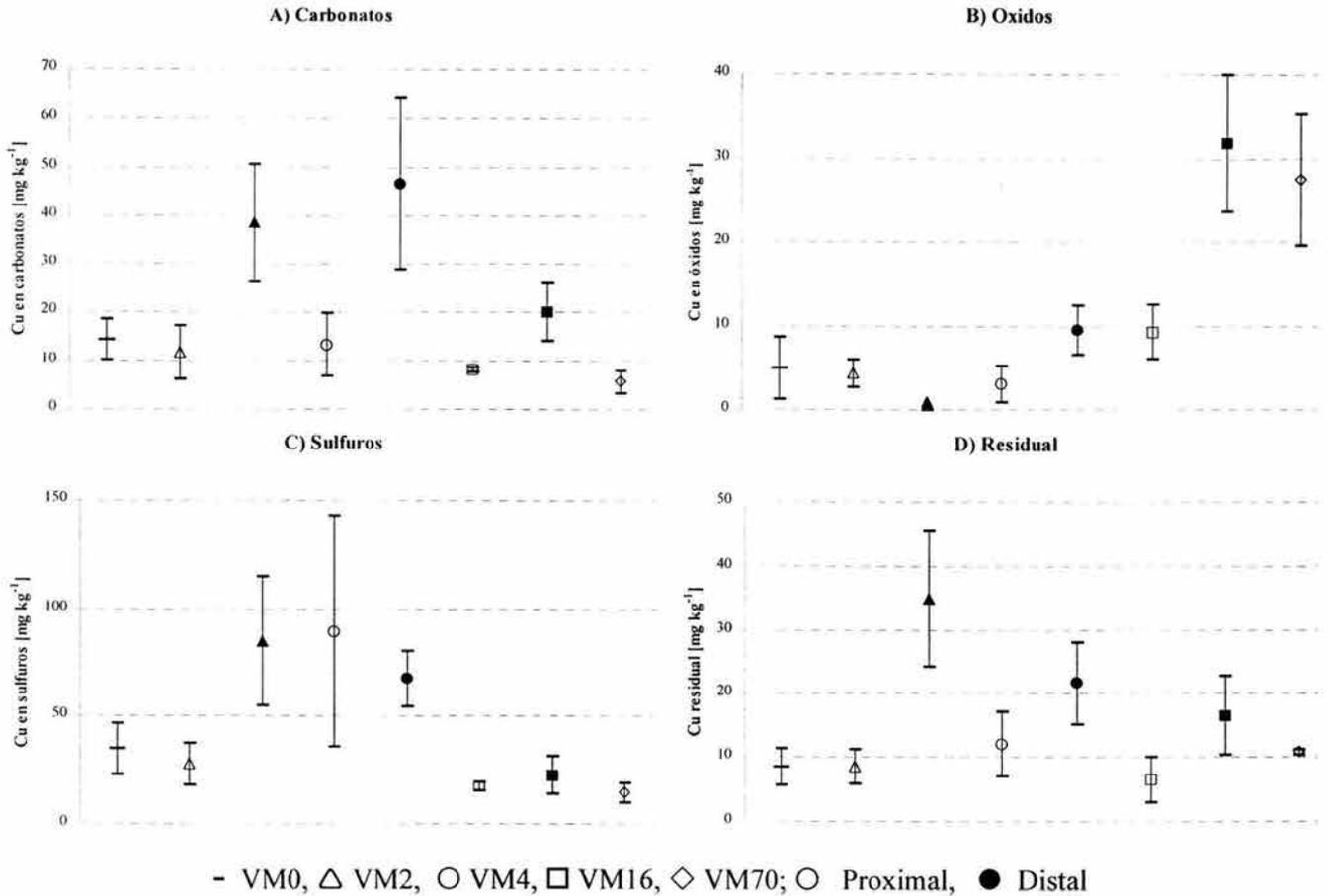


Figura 6.9 Variación de Cu en las diferentes fracciones en los jales de la Veta Madre.

El Cu como sulfuros en el sitio con 0 años (VM0) tiene un valor promedio de 35 mg kg<sup>-1</sup> (Figura 6.9C). El valor más alto se encuentra en VM4P con 89.4 mg kg<sup>-1</sup> y además con muy alta variación. El Cu en la fracción residual (figura 6.9D) se encuentra en concentraciones muy similares en el sitio con 0 años (8.5 mg kg<sup>-1</sup>), y en las zonas proximales (8.5 mg kg<sup>-1</sup> en VM2P, 12.1 mg kg<sup>-1</sup> en VM4P, 6.5 mg kg<sup>-1</sup> en VM16P y 11.5 mg kg<sup>-1</sup> en VM70P). Para todos los sitios el Cu residual es mayor en la zona distal que en la proximal.

#### 6.4.2.7 Plomo en jales de la Veta Madre

En la figura 6.10A se distinguen las variaciones de las concentraciones de Pb en los carbonatos. El valor medio para el sitio VM0 es de 9 mg kg<sup>-1</sup>. En los sitios VM2D, VM4P y VM70P hay muy alta variación. Respecto a los contenidos de Pb asociados con óxidos (figura 6.10B), todos los sitios excepto VM70P tienen valores similares, que varían de 8 a 26 mg kg<sup>-1</sup>. En VM70P se encuentra el valor promedio más alto, de 83 mg kg<sup>-1</sup> y con la mayor dispersión, debido a las

condiciones de humedad tan variables en la superficie de este sitio. El sitio con 0 años tiene 11.3 mg kg<sup>-1</sup> y en los demás sitios se encuentran mayores concentraciones en la zonas distales (21.4 mg kg<sup>-1</sup> en VM2D, 25.8 mg kg<sup>-1</sup> en VM4D, 23 mg kg<sup>-1</sup> en VM16D) que en las proximales (11 mg kg<sup>-1</sup> en VM2P, 19.6 mg kg<sup>-1</sup> en VM4P y 8 mg kg<sup>-1</sup> en VM16P).

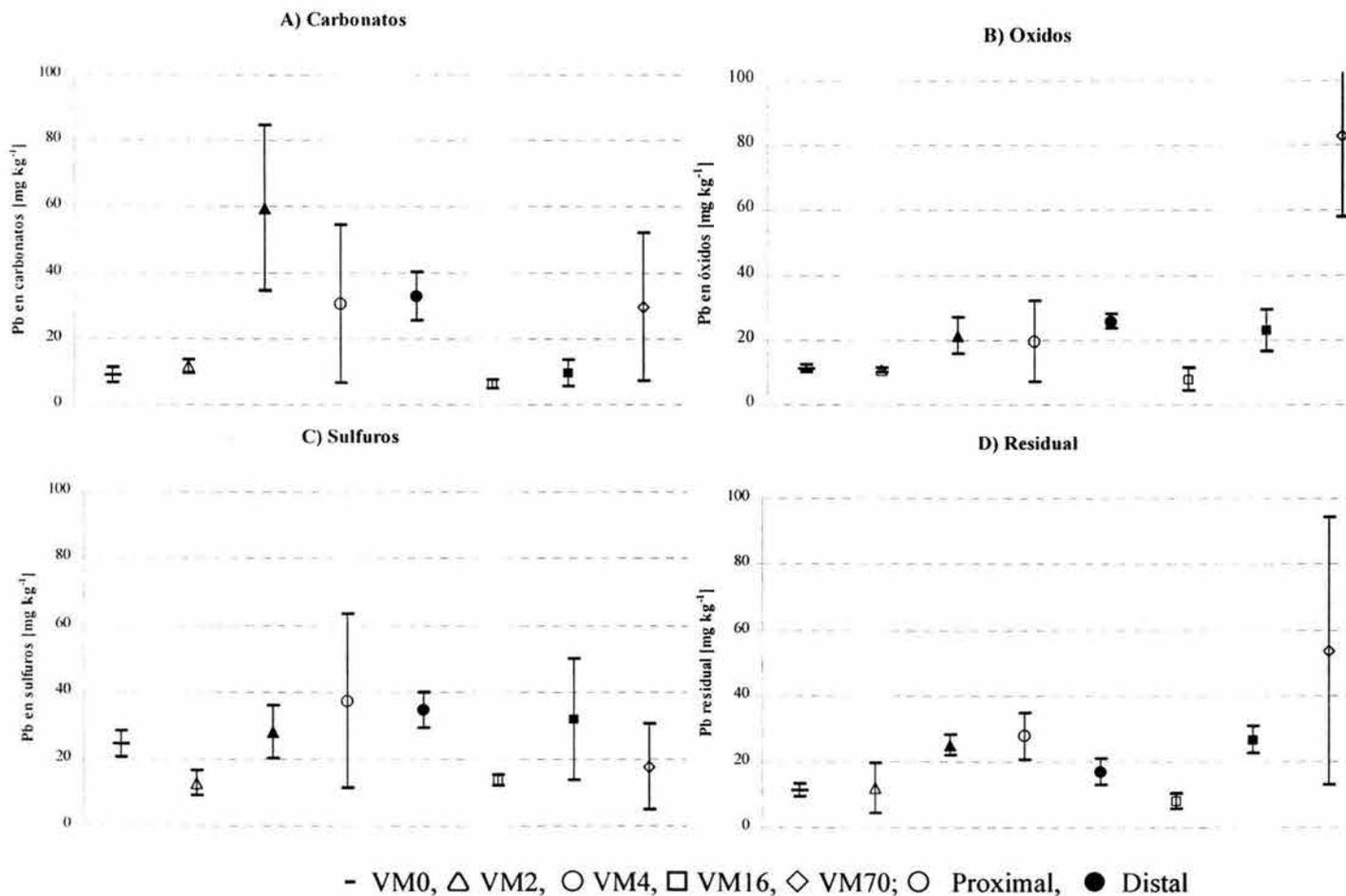


Figura 6.10 Variación de Pb en las diferentes fracciones de jales de la Veta madre.

Los contenidos de Pb como sulfuros (figura 6.10C) no siguen una tendencia fija, el mayor valor promedio se encuentra en VM4P con 37.5 mg kg<sup>-1</sup> y muy alta variación y el menor valor promedio se encuentra en VM2P con 12.8 mg kg<sup>-1</sup>. Los contenidos de Pb en la fracción residual (figura 6.10D) muestran una tendencia similar a los contenidos asociados con óxidos, el mayor valor promedio se encuentra en VM70P con 53.7 mg kg<sup>-1</sup> y tiene además muy alta variación.

#### 6.4.2.8 Zinc en jales de la Veta Madre

En la figura 6.11 A se grafican las concentraciones de Zn en la fracción de carbonatos.

El sitio VM0 tiene un valor promedio de 38.6 mg kg<sup>-1</sup>. El promedio más alto se encuentra en VM4P con 88.6 mg kg<sup>-1</sup> con una gran dispersión y el más bajo en VM2P con 13.8 mg kg<sup>-1</sup>.

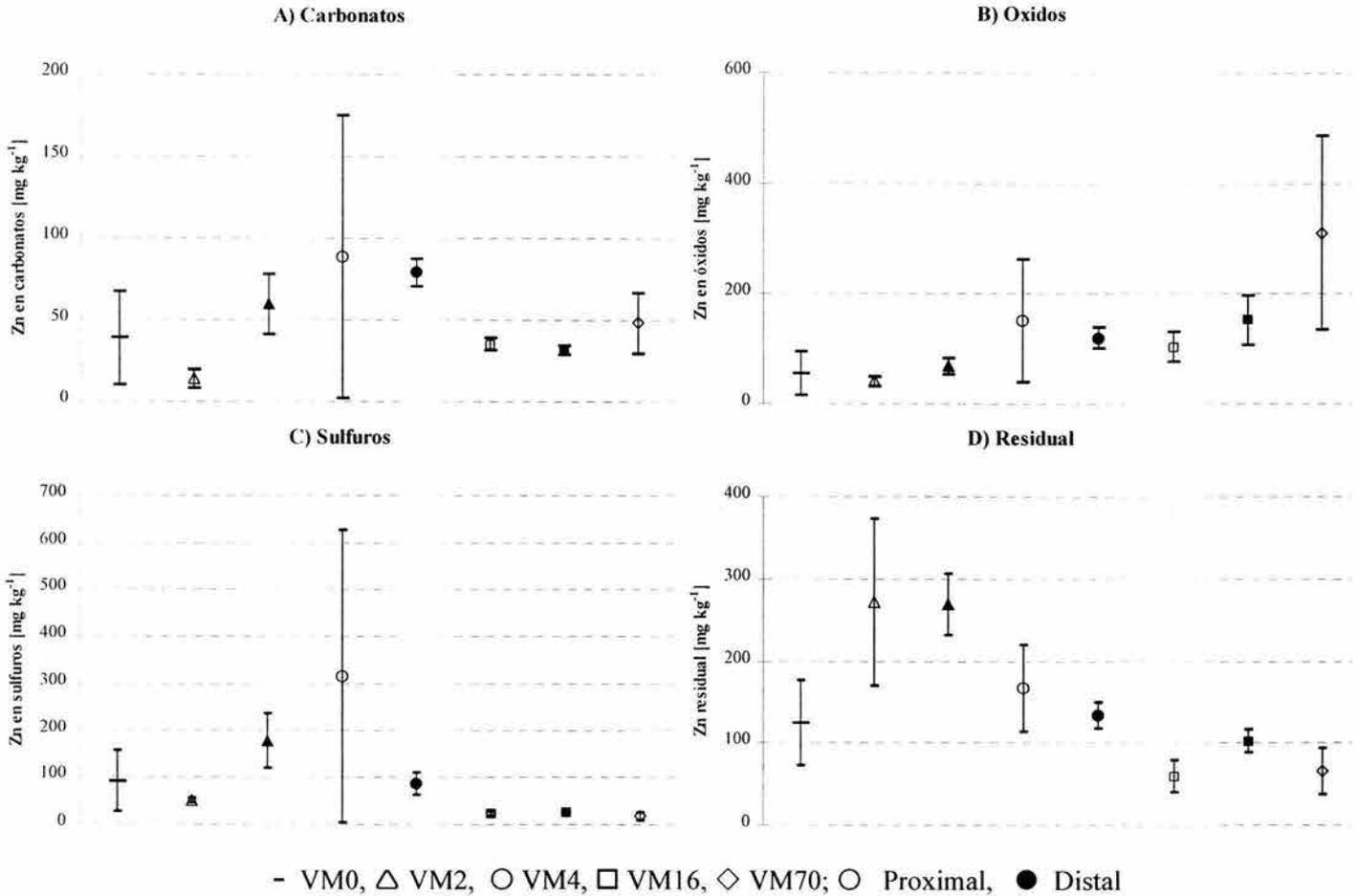


Figura 6.11. Variación de Zn en las diferentes fracciones de jales de la Veta Madre

Las concentraciones de Zn asociado a óxidos muestran una tendencia de incrementar con el tiempo. El sitio con 0 años tiene 55.6 mg kg<sup>-1</sup> de Zn y en el sitio con 70 años hay 311 mg kg<sup>-1</sup> en óxidos. Los contenidos de Zn como sulfuros no muestran una tendencia clara, se observa el valor más alto en VM4P (316 mg kg<sup>-1</sup>) y una gran dispersión ocasionada por la concentración anómala de Zn en la muestra VM4P-35. Los contenidos de Zn en la fracción residual disminuyen con el tiempo.

#### 6.4.3 Análisis de muestras de agua

En el cuadro A6-6 del anexo 6 se tabulan los datos de los análisis de las 20 muestras de agua tomadas, los sitios de colecta se muestran en la figura 6.1

En la figura 6.12 se despliegan los datos de pH y potencial redox en un diagrama de estabilidad para fases de hierro construido con una concentración de Fe en solución de  $1 \times 10^{-3}$  M, es decir  $0.055 \text{ mg L}^{-1}$ , concentraciones que se han cuantificado en los jales de Guanajuato (cuadro A5-4).

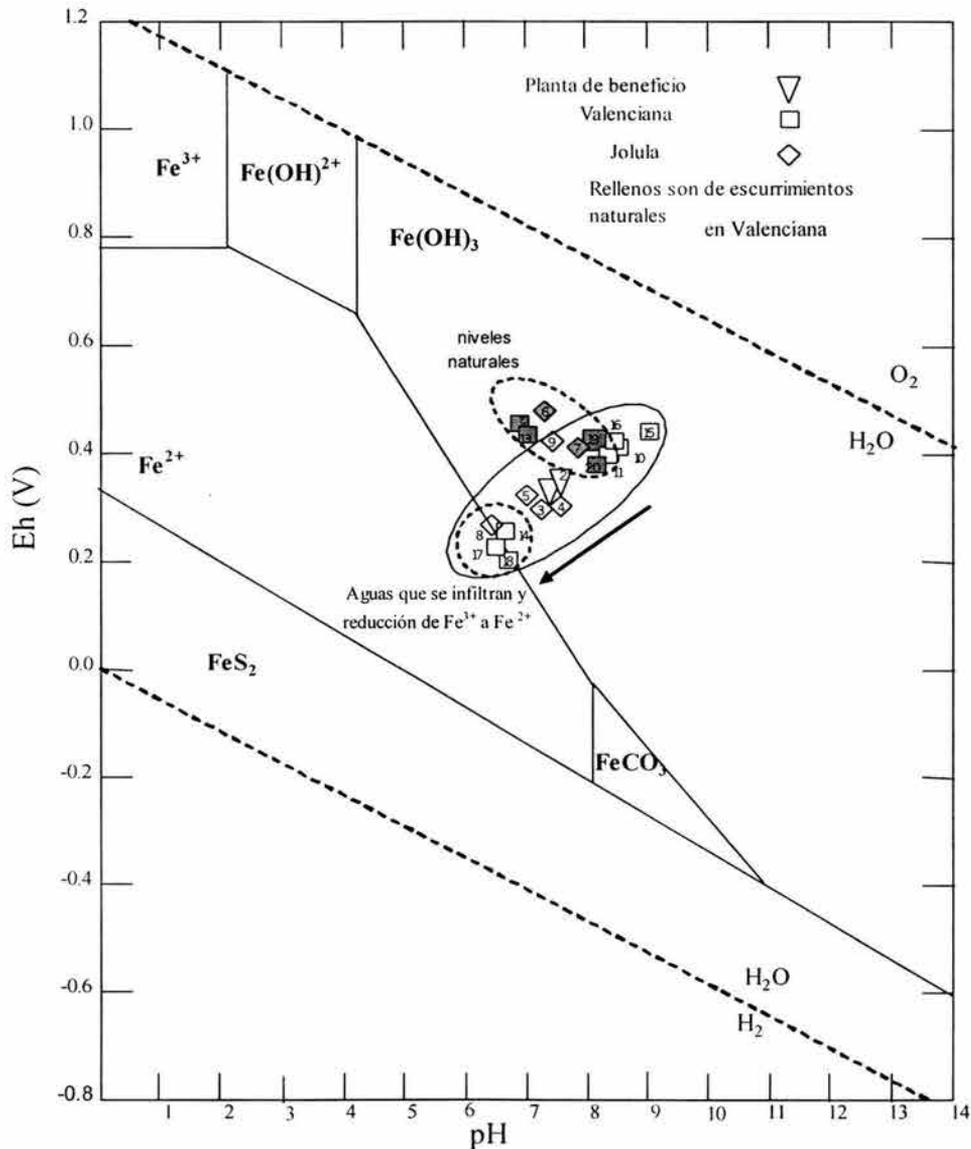


Figura 6.12. Diagrama de estabilidad de fases de hierro y lecturas de pH y potencial redox de las muestras de agua. Los números corresponden a la muestra según el cuadro A6.6, Anexo 6.

Puede apreciarse que las muestras colectadas en los escurrimientos naturales (AJ6, AJ7, AJ12, AJ13, AJ19 y AJ20) se agrupan en una zona específica entre pH 7 y 8 y potenciales redox de 0.4 V, estas aguas se encuentran bien oxigenadas. Las muestras colectadas en la planta de beneficio (AJ1 y AJ2) así como las de Jolula (AJ3, AJ4 y AJ5) tienen un valor de Eh cercano y son ligeramente más

reducidas que las muestras de Valenciana (AJ10, AJ11, AJ15 y AJ16). Las muestras que se infiltraron en toda la estructura de los jales (AJ8, AJ14, AJ17 y AJ18) se encuentran en la línea de equilibrio entre el ión ferroso y la ferrihidrita; ésto sugiere que al atravesar los jales, las aguas se encuentran en un ambiente con menos oxígeno respecto al que hay en la superficie.

Todas las aguas tienen pH de neutro a alcalino, excepto las aguas que se infiltran que son ligeramente ácidas (pH de 6.56 muestra AJ8, 6.77 en AJ14, 6.48 en AJ17 y 6.8 en AJ18). La conductividad eléctrica es mayor en las aguas que tienen relación con los jales, siendo mayores en las aguas de infiltración por la presencia de los sulfatos liberados por la oxidación de los sulfuros.

En la figura 6.13 se distinguen las familias de aguas que forman las muestras analizadas en un diagrama de Piper.

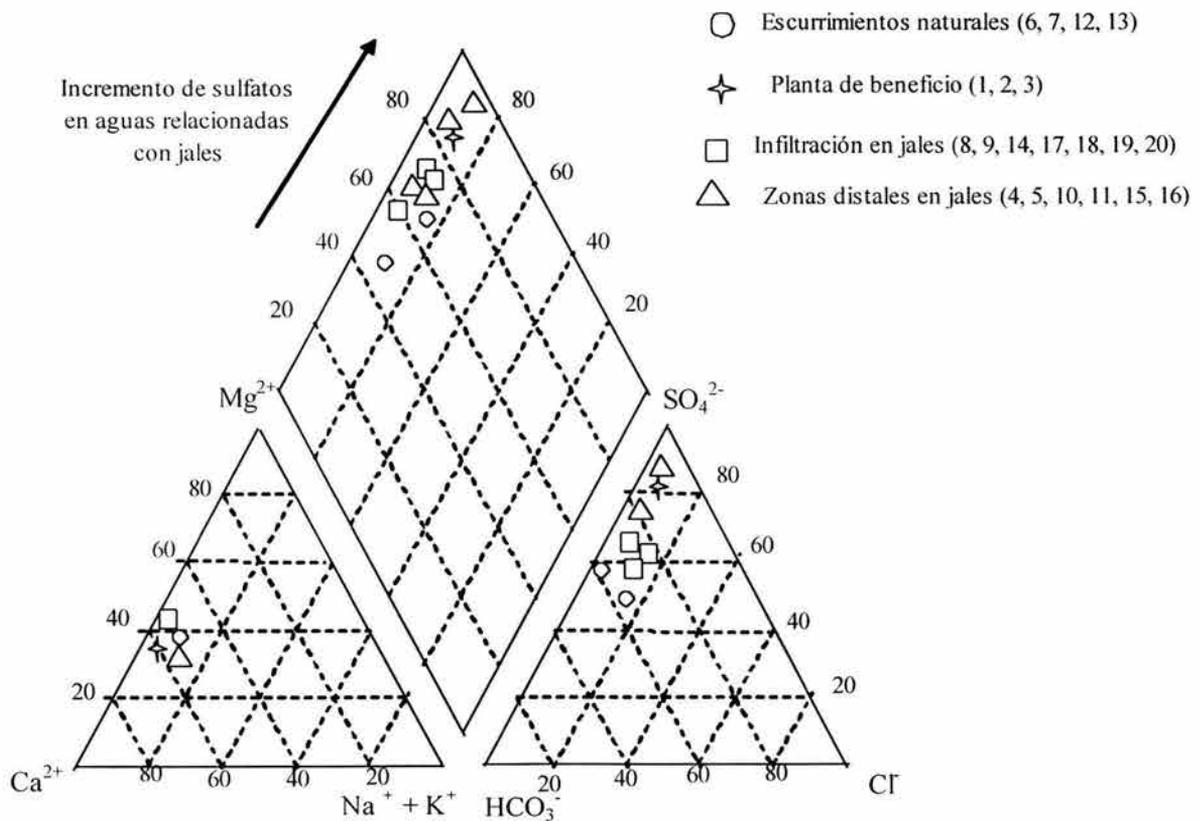


Figura 6.13. Diagrama de Piper para mostrar las familias de aguas de las muestras analizadas

La litología que aflora en las cuencas donde se depositaron los jales son facies de caliza de la formación Esperanza (capítulo 2) y ésto se ve reflejado en la composición de los drenajes naturales (muestras AJ6, AJ7, AJ12 y AJ13), que tienen como aniones dominantes al sulfato y al bicarbonato.

Las muestras de agua colectadas en las zonas distales de la superficie de los jales y en las aguas de infiltración tienen como anión dominante al sulfato, derivado de la oxidación de la pirita.

En todas las muestras el catión dominante es el calcio, derivado de la disolución de calcita, incrementada por los requerimientos de neutralizar los protones liberados por la oxidación de la pirita. Las cantidades originales de yeso como fuente de calcio son despreciables respecto a las de calcita en los jales, sin embargo, al transcurrir el tiempo de exposición a la atmósfera se acumula yeso y puede ser una fuente importante de calcio y sulfato. En el cuadro 6.3 se muestran los índices de saturación para yeso, calcita, dolomita y rhodocrosita. En dos muestras de las aguas de infiltración de jales (AJ14 y AJ17) se encuentran índices de saturación positivos de yeso. Los difractogramas de los flóculos de oxi-hidróxidos de hierro reflejan la presencia de yeso, por lo que debe precipitarse desde estas aguas.

Cuadro 6.3. Índices de saturación de fases que pueden precipitar desde las muestras de agua

Muestra	Yeso	Calcita	Dolomita	Rhodocrosita
AJ1	-0.03	0.53	0.95	0.6
AJ2	-0.06	0.5	0.87	0.54
AJ3	-0.32	-0.2	-0.53	-0.34
AJ4	-0.59	0.09	0.03	-
AJ5	-0.29	-0.12	-0.42	-
AJ6	-2.02	-0.68	-1.53	-
AJ7	-2.17	-0.44	-0.79	-
AJ8	-0.02	-0.56	-1.32	-
AJ9	-0.55	-0.14	-0.44	-
AJ10	-1.02	0.93	1.66	-
AJ11	-0.95	0.9	1.6	-
AJ12	-1.74	-0.05	-0.82	-
AJ13	-1.62	0.43	0.28	-
AJ14	<b>0.05</b>	0.26	0.34	0.4
AJ15	-1.19	1.38	2.59	-
AJ16	-1.11	1.01	1.78	-
AJ17	<b>0.03</b>	0.06	-0.11	0.25
AJ18	-0.04	0.4	0.57	0.7
AJ19	-0.46	1.55	2.75	-
AJ20	-0.42	1.69	3.03	-

En todas las muestras las concentraciones de As, Cu, Pb y Zn se encontraron debajo de los límites de cuantificación y en todas fue posible cuantificar vanadio, en concentraciones de 0.65 mg L<sup>-1</sup> en las aguas de infiltración. En el Distrito Minero de Guanajuato no se han reportado fuentes de Vanadio, pero este elemento fue descrito por primera vez en un mineral del Distrito de Pachuca, que es también de origen epitermal como el de Guanajuato.

#### 6.4.4. Flóculos de oxi-hidróxidos de hierro que migran en suspensión

En el cuadro 6.4 se tabulan los resultados de los componentes mayores y As en las tres muestras colectadas de los flóculos de oxi-hidróxidos. En la figura 6.19 se grafican los promedios de las concentraciones totales de elementos mayores, las cuales son de 40 % de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 26 % de SiO<sub>2</sub>, 2% de S, 6.4 de CaO, 2.85 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2.2 MnO<sub>2</sub>, y 527 mg kg<sup>-1</sup> de As. No se cuantificó Cu, Pb y Zn en éstos flóculos debido a que tenían concentraciones menores a 50 mg kg<sup>-1</sup>.

Cuadro 6.4. Análisis de muestras de óxidos de hierro que migran en suspensión

elemento	F1	F2	F3
% SiO <sub>2</sub>	9.15	38.71	30.11
% TiO <sub>2</sub>	0.06	0.74	0.20
% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.30	4.57	3.68
% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	54.73	24.72	40.63
% MnO	5.26	0.74	0.60
% MgO	0.79	1.90	1.51
% CaO	6.91	7.21	5.09
% Na <sub>2</sub> O	0.11	0.22	0.54
% K <sub>2</sub> O	0.25	2.10	1.05
% P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.77	0.69	0.66
% SO <sub>3</sub>	2.59	1.53	1.88
% PPC	18.32	16.21	15.30
mg kg <sup>-1</sup> As	829.0	333.2	419.6

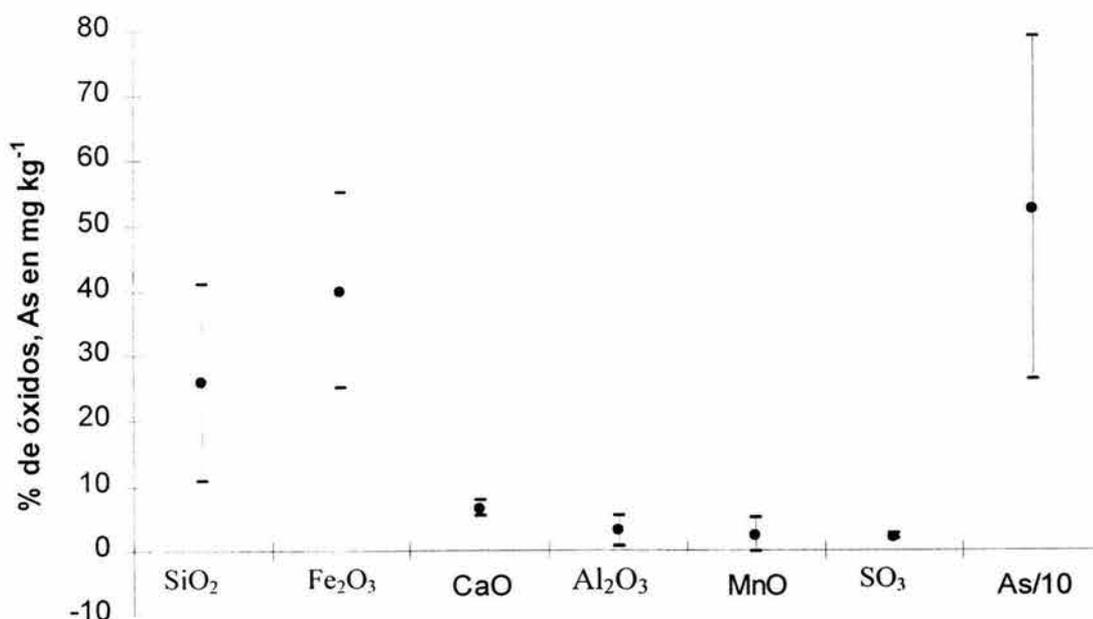


Figura 6.14. Variación de contenidos de elementos en los flóculos que migran en suspensión en las aguas que se infiltran en los jales de Valenciana.

En los jales de Valenciana 7 y 8 el valor máximo de As es de  $79 \text{ mg kg}^{-1}$  en la muestra VM16D-31 y el valor máximo promedio es de  $68 \text{ mg kg}^{-1}$  en VM4D, la concentración de As en los flóculos se encuentra enriquecida casi 10 veces (valor promedio de  $527 \text{ mg kg}^{-1}$ ) que el promedio de los dos depósitos de jales ( $55 \text{ mg kg}^{-1}$ ). Los minerales que se detectaron por difracción de rayos X en estas muestras son: cuarzo, yeso y posiblemente la fase bilinita  $[(\text{FeFe}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 22\text{H}_2\text{O})]$  y/o halotriquita  $[\text{FeAl}_2\text{SO}_4 \cdot 4 \cdot 22\text{H}_2\text{O}]$ .

## **6.5 Discusión: propuesta de modelo de movilización de elementos con potencial tóxico.**

### 6.5.1 Evolución de las fases en que se encuentran los EPT: As, Cu, Pb y Zn

Los tiempos de exposición a la atmósfera asignados a cada sitio fueron por información oral. El único sitio que no tiene error en el tiempo de exposición es el de depósito reciente, con 0 años. Los jales con 2, 4 y 16 años tienen un error de  $\pm 3$  meses, los jales de cianuración tienen un error de la edad asignada en función del tiempo que duró la construcción de los depósitos, es decir de  $\pm 3$  años. Se presentan gráficas de la evolución de los porcentajes de cada fracción para cada EPT en función del tiempo y se reportan ecuaciones de ajuste para los casos en que el coeficiente de determinación  $r^2$  explica más del 50 % de la varianza. Para estas ecuaciones existe la misma limitante que al proponer un modelo de evolución para la pirita: las condiciones iniciales en la mineralogía de los jales no son las mismas, sin embargo al tratar con porcentajes las tendencias a lo largo del tiempo resultan ser válidas.

#### 6.5.1.1 Evolución del arsénico

Se encontró As soluble en los jales de La Luz (LL100) en concentraciones que pueden resultar tóxicas a la salud humana, si un kg de estas muestras se disolviera en 1 L de agua ( $3 \text{ mg kg}^{-1}$ ); también se encontró As soluble en San Nicolás (LS60) con  $0.06 \text{ mg kg}^{-1}$ , en Pozuelos (VM70P) con un valor promedio de  $0.34 \text{ mg kg}^{-1}$ , en VM16P con  $0.18 \text{ mg kg}^{-1}$  y en VM4P con  $0.05 \text{ mg kg}^{-1}$ .

En la figura 6.15 se grafica la evolución de los porcentajes de especies de As para dos casos: A) en los jales de cianuración y las zonas proximales de los jales de flotación y B) en zonas distales de jales de flotación.

El arsénico como sulfuros (arsenopirita) muestra una tendencia a disminuir con el tiempo, tanto en las zonas proximales como en las distales, debido a que se consume por oxidación. Se aprecia que esta fracción llega a mantenerse aproximadamente constante en el tiempo; ésto puede deberse a que se oxidaron los granos libres de arsenopirita, que no se encontraban encapsulados y el porcentaje de

los que se encuentran encapsulados por fases refractarias (cuarzo o feldespato) ya no se oxidarán ó a la precipitación de fases secundarias en los granos de arsenopirita que ya no permiten su posterior oxidación.

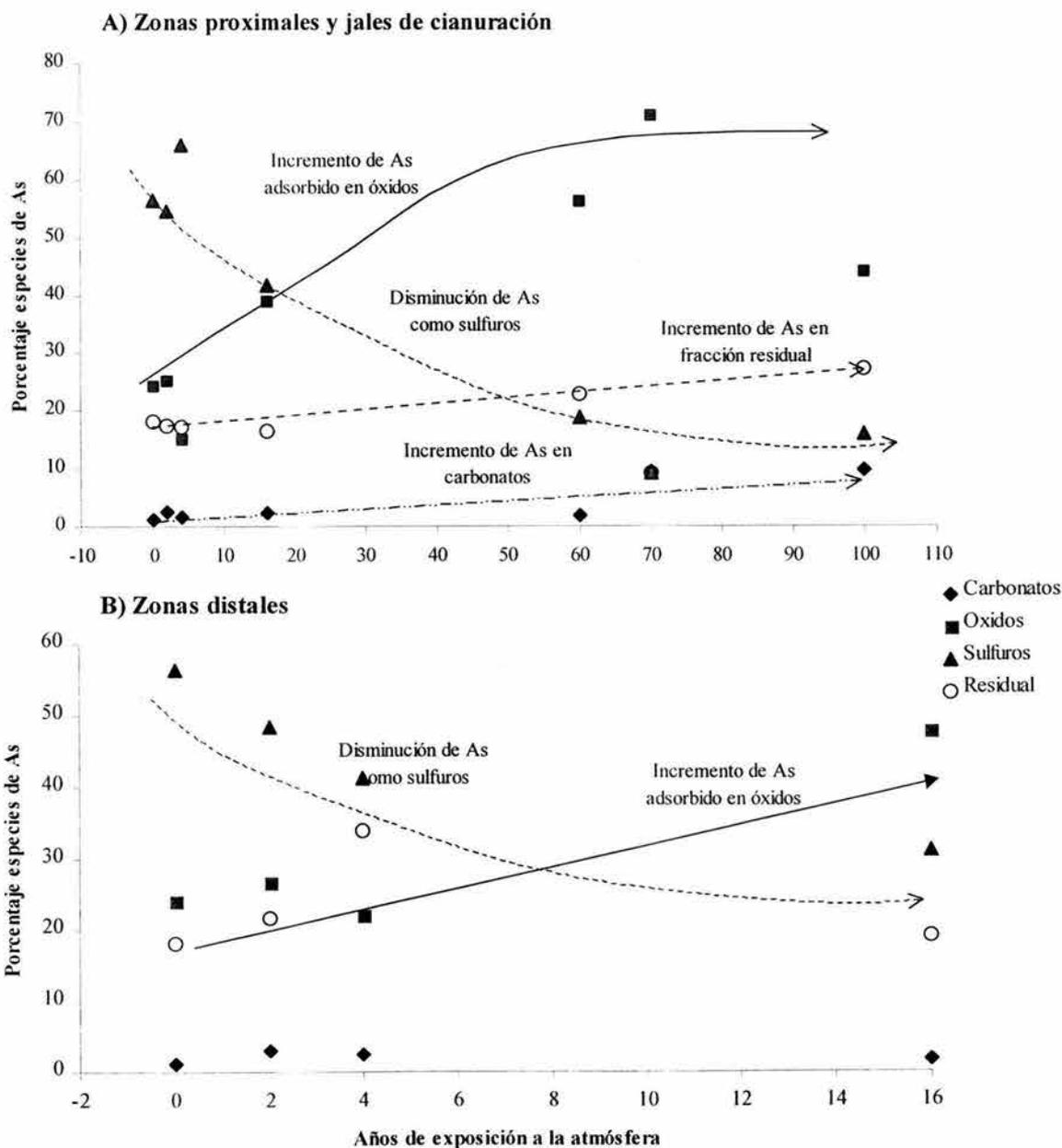


Figura 6.15. Evolución de los porcentajes de las especies de As en los jales del Distrito minero Guanajuato en A) zonas proximales y jales de cianuración, B) zonas distales.

El ajuste de los porcentajes de As como sulfuros para los zonas proximales y los jales de cianuración a una ecuación exponencial es:

$$[\% \text{ As en arsenopirita}] = 56.3 e^{-0.0171(\text{tiempo en años})} \quad r^2 = 0.8189 \quad (6.1)$$

Esta ecuación de consumo de la arsenopirita asume que en todos los jales a un tiempo cero el 56.3 % del As total se encontraba como sulfuros, la ecuación explica un porcentaje alto de la varianza, como indica el coeficiente de determinación.

El porcentaje de As en los óxidos se incrementa con el tiempo, al aplicar un modelo de regresión exponencial a los siete puntos de las zonas proximales resulta la ecuación:

$$[\% \text{ As en óxidos}] = 24.446 e^{0.0103(\text{tiempo en años})} \quad r^2 = 0.5838 \quad (6.2)$$

Esta ecuación explica más de la mitad de la varianza (58 %).

Los porcentajes de As en carbonatos tienden a incrementar con el tiempo, al aplicar un modelo de regresión lineal resulta la ecuación:

$$[\% \text{ As en carbonatos}] = 1.26 + 0.08(\text{tiempo en años}) \quad r^2 = 0.7003 \quad (6.3)$$

Esta ecuación asume que al momento de depósito de los jales ya hay un porcentaje como carbonatos (1.26 %) y que anualmente hay un incremento del 0.08 % por la coprecipitación posiblemente en calcita.

Los porcentajes de As en la fracción residual tienden a incrementar ligeramente con el tiempo, esta fracción no reacciona y el aumento indica que parte del As original se lixivia y se pierde de las zonas proximales. Para ajustar una ecuación lineal se eliminó el punto VM70 que resultó muy bajo, la ecuación de la recta con seis puntos es:

$$[\% \text{ As en fracción residual}] = 16.851 + 0.101(\text{tiempo en años}) \quad r^2 = 0.9327 \quad (6.4)$$

Estas ecuaciones deben de validarse en condiciones controladas de laboratorio para limitar sus rangos de aplicabilidad, sin embargo son un modelo basado en datos empíricos que explican más de la mitad de la varianza y con algunas limitantes podrían aplicarse para conocer la evolución del As en otros Distritos mineros de origen epitermal.

En la zona distal también se observa las tendencias de consumo de arsenopirita y adsorción de As en óxidos, sin embargo no se ajustaron los puntos a ecuaciones de regresión porque estas zonas reciben a portes de sustancias en solución y partículas suspendidas de toda la planicie de jales.

Si bien el As presenta desorción a pH alcalino (Bowell, 1994), puede presentarse oclusión y coprecipitación que no permite la posterior liberación de As. La presencia de altas concentraciones de As en los flóculos de oxi-hidróxidos que migran en suspensión de la estructura de los jales son un punto que debe tomarse en cuenta para evaluar con más detalle los impactos al ambiente que pueden causar estas aguas que salen de los jales.

### 6.5.1.2 Evolución del cobre

En la figura 6.16 se muestra la evolución de los porcentajes de las especies de cobre.

El porcentaje de Cu como sulfuros (calcopirita) disminuye al transcurrir el tiempo y en los jales antiguos con 60, 70 y 100 años permanece constante. Este comportamiento es acorde con la oxidación de calcopirita y estos valores constantes se deben a la precipitación de fases secundarias que protegen a los granos de posterior oxidación ó a que ya se oxidaron todos los granos de calcopirita libres, no encapsulados. Se ajustó una línea exponencial que describe el consumo de calcopirita en función del tiempo para los jales de cianuración y las zonas proximales de los de flotación:

$$[\% \text{ Cu en sulfuros}] = 57.18 e^{-0.0115 (\text{tiempo en años})} \quad r^2 = 0.872 \quad (6.5)$$

Para estas mismas zonas se aprecia un incremento de Cu asociado con los óxidos y oxi-hidróxidos, la ecuación de ajuste para los siete puntos resultó:

$$[\% \text{ Cu en óxidos}] = 7.435 e^{0.0227 (\text{tiempo en años})} \quad r^2 = 0.6397 \quad (6.6)$$

El cobre como carbonatos tiende a disminuir ligeramente con el tiempo; ésto contrasta con las simulaciones realizadas en el capítulo 3, donde se observó que la malaquita  $[\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2]$  es la especie dominante al incrementar el pH. Una explicación es que el cobre liberado por la oxidación de calcopirita se adsorbe en las superficies de los oxi-hidróxidos y es ocluido. Desde que los jales son depositados ya hay una fracción de cobre como carbonatos, éstos se forman en el interior de las minas. Una ecuación para explicar la evolución de Cu en carbonatos es la línea recta:

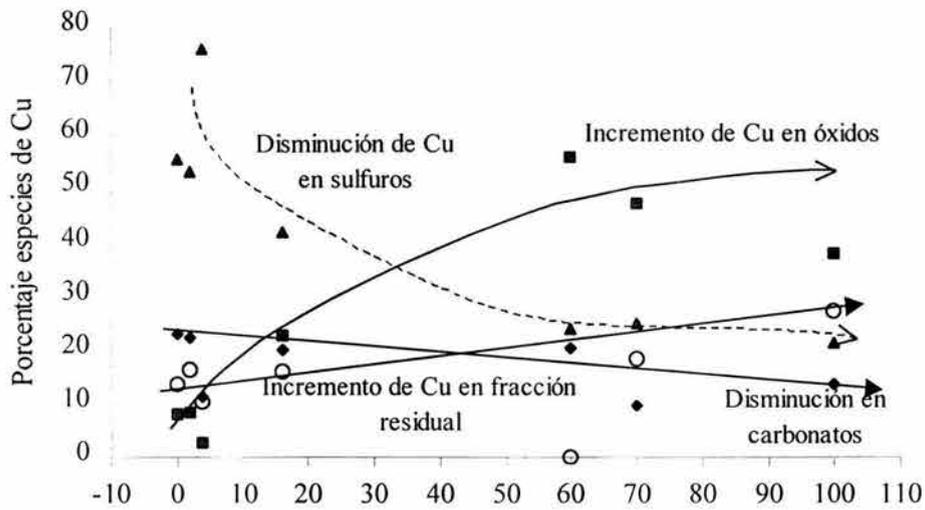
$$[\% \text{ Cu en carbonatos}] = 22.97 - 0.103 (\text{tiempo en años}) \quad r^2 = 0.6423 \quad (6.7)$$

Finalmente el Cu en la fracción residual para los jales de cianuración y las zonas proximales muestra una tendencia a incrementar con el tiempo, la explicación es por la migración del Cu hacia las zonas distales y dado que esta fracción no reacciona, incrementa su porcentaje. Se ajustó una ecuación de una línea recta, para lo que se eliminó al punto LS60, ya que no se encontró Cu en la fracción residual en este sitio:

$$[\% \text{ Cu en fracción residual}] = 13.073 + 0.1211 (\text{tiempo en años}) \quad r^2 = 0.7929 \quad (6.8)$$

En la figura 6.16B se aprecia la evolución de Cu para las zonas distales de los jales de flotación que tienen como origen la parte central de la Veta Madre. También se observa la tendencia de que el Cu como sulfuros disminuye a lo largo del tiempo y el Cu adsorbido en óxidos incrementa. Para este caso, se proponen modelos de regresión lineal para explicar la evolución de los porcentajes de Cu en sulfuros y óxidos y relacionarlos con las tasas naturales de los procesos de oxidación y adsorción.

**A) Zonas proximales y jales de cianuración**



**B) Zonas distales**

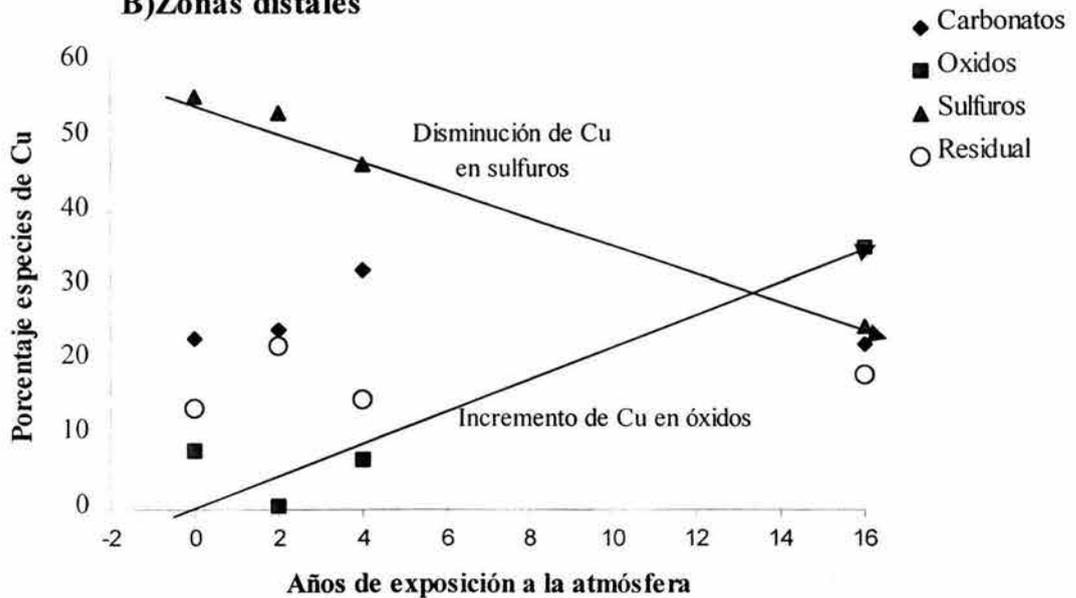


Figura 6.16. Evolución de los porcentajes de las especies de Cu en los jales del Distrito minero Guanajuato en A) zonas proximales y jales de cianuración, B) zonas distales.

Para la oxidación de calcopirita en zonas distales resulta la línea recta:

$$[\% \text{ Cu en sulfuros, distal}] = 55.753 - 1.953 (\text{tiempo en años}) \quad r^2 = 0.9923 \quad (6.9)$$

Finalmente para la adsorción de Cu en las superficies de óxidos y oxi-hidróxidos:

$$[\% \text{ Cu en óxidos, distal}] = 1.446 + 2.015 (\text{tiempo en años}) \quad r^2 = 0.8914 \quad (6.10)$$

6.5.1.3 Evolución del plomo

En la figura 6.17 se muestra la evolución de los porcentajes de las especies de plomo para: A) los jales de cianuración y las zonas proximales de los jales de flotación y B) para las zonas distales de los jales de flotación.

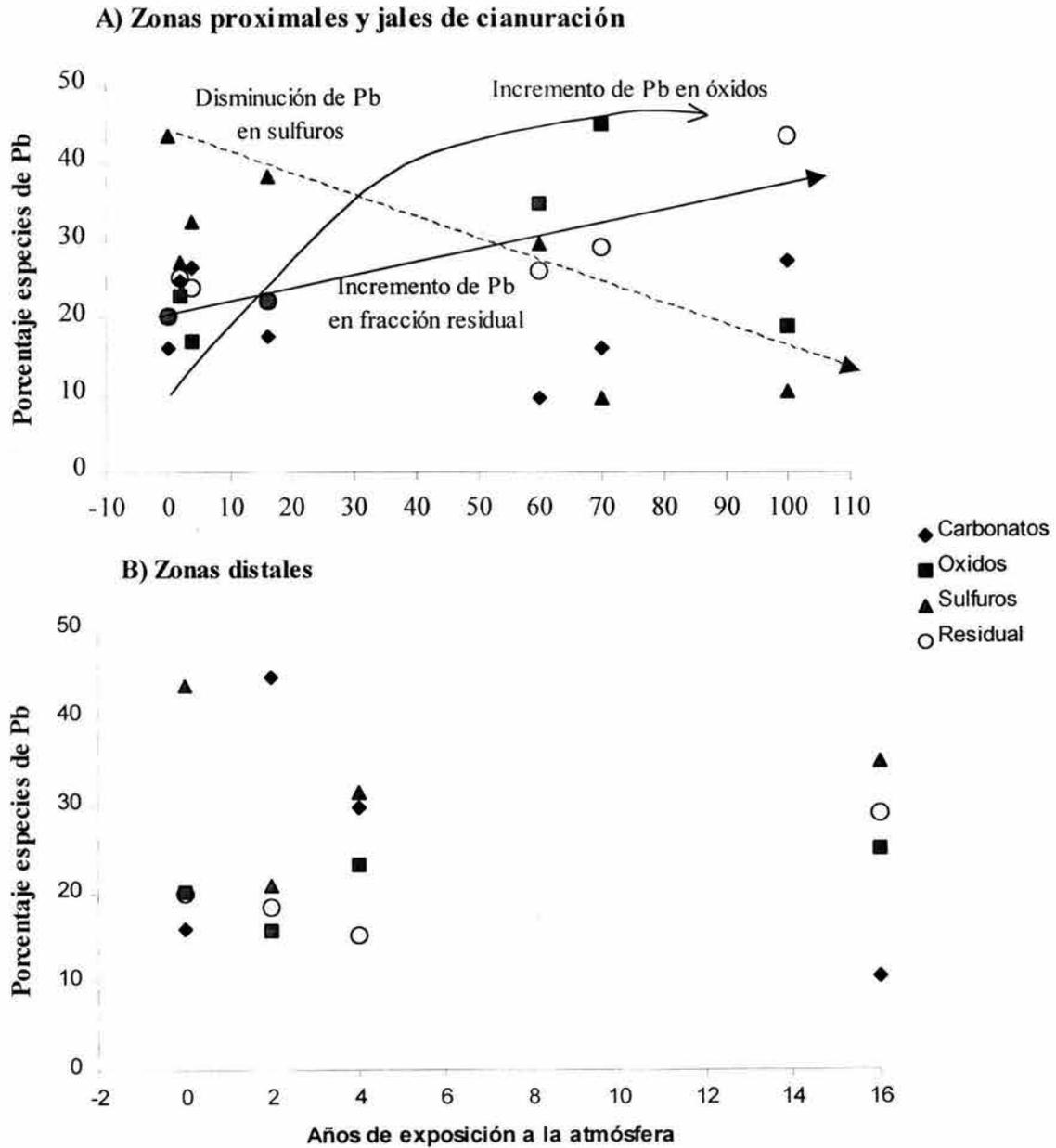


Figura 6.17. Evolución de los porcentajes de las especies de Pb en los jales del Distrito minero Guanajuato en A) zonas proximales y jales de cianuración, B) zonas distales.

No se observan tendencias tan claras como para los casos de arsénico y cobre, sin embargo con el tiempo también disminuyen los porcentajes de Pb en sulfuros y se incrementan en los óxidos. No se reporta una ecuación que refleje el consumo de galena (PbS) justamente porque no hay una tendencia clara en la oxidación. Para lograr una ecuación que explique el incremento de Pb en óxidos es necesario eliminar el punto LL100 que resulta muy bajo (18.81 %) respecto a los sitios con 60 (34.86 %) y 70 años (45 %). La ecuación es una línea recta:

$$[\% \text{ Pb en óxidos}] = 18.719 + 0.3266 (\text{tiempo en años}) \quad r^2 = 0.9128 \quad (6.11)$$

El porcentaje de Pb en la fracción residual incrementa con el tiempo, muy posiblemente porque se está lixiviando Pb de las zonas proximales por las fracciones que se oxidan (galena) e incrementa la fracción no reactiva. Para describir la evolución de la fracción residual se propone la línea recta:

$$[\% \text{ Pb en fracción residual}] = 21.228 + 0.165 (\text{tiempo en años}) \quad r^2 = 0.7396 \quad (6.12)$$

La evolución en la zona distal no sigue una tendencia clara y hay mayores porcentajes de Pb como carbonatos (cerussita,  $\text{PbCO}_3$ ) que en la zonas proximales, posiblemente porque las aguas se estancan y tienen un mayor tiempo de residencia que permite la precipitación de los carbonatos.

6.5.1.4 Evolución del zinc. En la figura 6.18 se aprecia la evolución de los porcentajes de las especies de zinc para los casos: A) zonas proximales de jales de flotación y jales de cianuración y B) zonas distales de jales de flotación. Los porcentajes como carbonatos se mantienen constantes, que indica que la precipitación de smithsonita ( $\text{ZnCO}_3$ ) se encuentra en equilibrio desde que los jales son depositados.

Tanto los porcentajes en la fracción residual como en sulfuros disminuyen con el tiempo, la razón puede ser que el ataque con peróxido no fue suficiente para oxidar toda la esfalerita y se requirió del agua regia para liberar completamente al zinc contenido en este mineral. Se aprecia una tendencia de disminución en estas dos fracciones que tiene que ver con el consumo por oxidación cuando los jales son expuestos a la atmósfera, este comportamiento llega a un equilibrio con el tiempo como se aprecia en los jales con 60, 70 y 100 años de exposición a la atmósfera, que tienen porcentajes similares. Se ajustó un modelo exponencial para explicar esta disminución de Zn en la fracción de sulfuros:

$$[\% \text{ Zn en sulfuros}] = 22.419 e^{-0.0203 (\text{tiempo en años})} \quad r^2 = 0.7447 \quad (6.13)$$

El porcentaje como sulfuros disminuye hasta volverse constante, este comportamiento se explica ya sea por el pasivamiento de los granos de esfalerita por productos secundarios que inhiben de posterior oxidación ó porque permanecen granos de esfalerita encapsulados que no se oxidan.

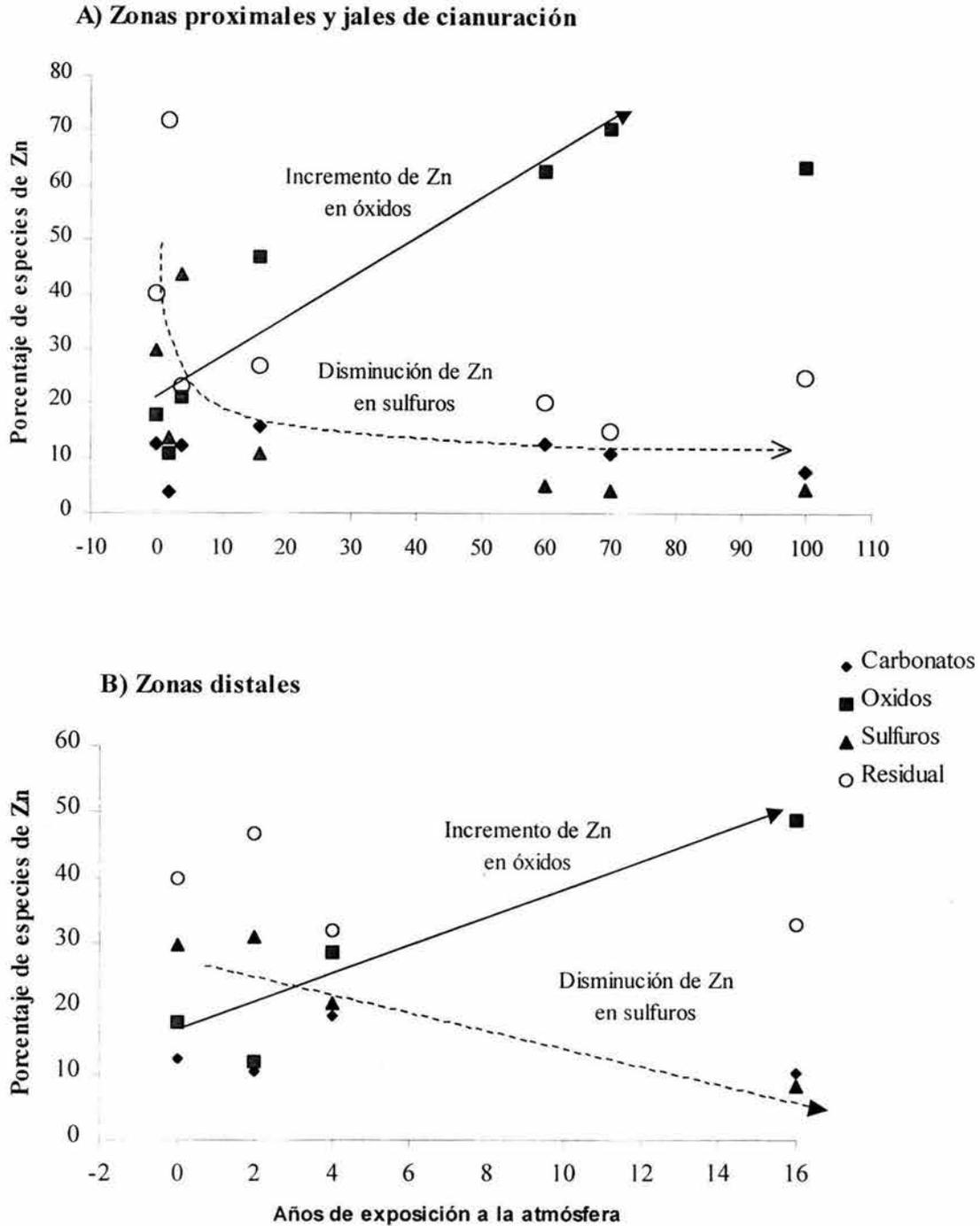


Figura 6.18. Evolución de los porcentajes de las especies de Zn en los jales del Distrito minero Guanajuato en A) zonas proximales y jales de cianuración, B) zonas distales.

El porcentaje asociado con óxidos incrementa con el tiempo hasta volverse constante, esto puede explicarse por la adsorción del Zn en oxi-hidróxidos y a una posible saturación de los sitios de adsorción, la ecuación que explica mejor el comportamiento es una línea recta:

$$[\% \text{ Zn en óxidos}] = 22.028 + 0.0549 (\text{tiempo en años}) \quad r^2 = 0.7906 \quad (6.14)$$

En las zonas distales también puede apreciarse claramente una tendencia de disminución de los porcentajes de Zn asociado a la fracción de sulfuros y un incremento de las fracciones adsorbidas en óxidos. Para ambos casos se proponen modelos lineales para explicar el comportamiento, que tienen muy buenos ajustes.

Para la disminución de Zn en la fracción de sulfuros, ó la oxidación de esfalerita:

$$[\% \text{ Zn en sulfuros, distal}] = 36.097 - 1.936 (\text{tiempo en años}) \quad r^2 = 0.9157 \quad (6.15)$$

Y para la adsorción de Zn en superficies de óxidos y oxi-hidróxidos:

$$[\% \text{ Zn en óxidos, distal}] = 15.078 + 2.126 (\text{tiempo en años}) \quad r^2 = 0.8899 \quad (6.16)$$

## 6.6 Conclusiones

Los jales del Distrito minero de Guanajuato presentan concentraciones de EPT de medias altas según las Normas Canadienses y Suecas para sedimentos. El As se encuentra de 20 a 168 mg kg<sup>-1</sup> siendo mayor en los jales de La Luz. El Cu se encuentra de 11 a 209 mg kg<sup>-1</sup>, el sitio donde está con mayor concentración es la zona distal de los jales con 2 años de exposición a la atmósfera (VM2D). El Pb se encuentra en concentraciones de 35 a 267 mg kg<sup>-1</sup>, siendo el sitio donde está en mayor concentración La Luz. El zinc presenta valores altos, de 143 a 1,129 mg kg<sup>-1</sup>, los valores más altos corresponden a la zona proximal del sitio con 4 años de exposición a la atmósfera (VM4P). En general las zonas distales tienen concentraciones mayores de EPT que las zonas proximales (casi el doble ó mayores) ya que los metales se asocian a las fracciones finas.

Los datos de la extracción secuencial muestran que las concentraciones de EPT asociados con los sulfuros tienden a disminuir con el tiempo y llegan a una concentración de equilibrio. Estos datos concuerdan con las observaciones en secciones pulidas del capítulo anterior, ya que se apreció un recubrimiento de los granos de sulfuros con costras de oxi-hidróxidos y yeso que inhiben la posterior oxidación. Cuando los jales son depositados, los EPT se encuentran mayoritariamente como sulfuros, al transcurrir el tiempo estos se oxidan, liberan a los EPT a la fase acuosa y en su mayoría son adsorbidos por los oxi-hidróxidos de hierro.

El arsénico es el principal problema que representan los jales del Distrito de Guanajuato, los niveles de As soluble en La Luz sobrepasan hasta 100 veces los límites máximos permisibles 0.05 mg L<sup>-1</sup>, pero es importante aclarar que son concentraciones en extractos acuosos que han tenido un tiempo para equilibrar la disolución, aún así no puede pasarse por alto el hecho de que los

escurrimientos que drenan de estos depósitos pueden arrojar pulsos con altas concentraciones de As disuelto en temporada de lluvias.

En la fracción soluble el único EPT que se encontró fue As. En las muestras de agua no se encontraron As, Cu, Pb y Zn arriba de los límites de cuantificación, ésto es una evidencia de que estos metales al ser liberados por la oxidación de los sulfuros son incorporados en alguna fase tal como carbonatos y en su mayor porcentaje son retenidos en superficies de oxi-hidróxidos.

Las muestras de agua que no tienen relación con los jales son de naturaleza sulfatada-bicarbonatada cálcica y con baja conductividad. Las aguas que drenan de los jales adquieren como soluto principal sulfato y calcio (concentraciones promedio de 2,000 mg L<sup>-1</sup> de SO<sub>4</sub><sup>-</sup> y 1,200 mg L<sup>-1</sup> de Ca), generados por la oxidación de sulfuros y la disolución de calcita y son de naturaleza sulfatada cálcica. Se observan valores de pH y potencial redox que sugieren la reducción de los oxihidróxidos. Desde estas aguas precipitan fases secundarias, siendo las más relevantes yeso y los oxi-hidróxidos de hierro que pueden adsorber a los EPT y controlar su solubilidad. En los flóculos de oxi-hidróxidos y sulfatos que migran en suspensión en los depósitos de Valenciana-7 y 8 se encontraron concentraciones de As de 527 mg kg<sup>-1</sup>, casi 10 veces mayores a las que hay en los jales (55 mg kg<sup>-1</sup>), si los oxihidróxidos llegan a un ambiente reductor y se disuelven pueden liberar este arsénico ocasionando efectos adversos al ambiente y a la salud.

Se propone un modelo de la transformación de los porcentajes de las especies en que se encuentran los EPT basado en datos empíricos que se ajustan a ecuaciones de regresión. Estas ecuaciones tienen un rango de aplicabilidad, dentro del cual la suma de todas las fracciones debe ser menor al 100% y asumen que al momento del depósito todos los jales tenían una distribución inicial similar en los porcentajes a que se encontraba asociado cada EPT. Las condiciones originales no fueron las mismas en todos los jales pues no tuvieron el mismo origen geológico, sin embargo se detectan tendencias de la transformación de los porcentajes de especies que sirven para plantear la evolución natural de los procesos geoquímicos. Las ecuaciones encontradas, con su coeficiente de determinación r<sup>2</sup> son:

$$[\% \text{ As en arsenopirita}] = 56.3 e^{-0.0171(\text{tiempo en años})} \quad r^2 = 0.8189 \quad (6.1)$$

$$[\% \text{ As en óxidos}] = 24.446 e^{0.0103(\text{tiempo en años})} \quad r^2 = 0.5838 \quad (6.2)$$

$$[\% \text{ As en carbonatos}] = 1.26 + 0.08(\text{tiempo en años}) \quad r^2 = 0.7003 \quad (6.3)$$

$$[\% \text{ As en fracción residual}] = 16.851 + 0.101(\text{tiempo en años}) \quad r^2 = 0.9327 \quad (6.4)$$

$$[\% \text{ Cu en sulfuros}] = 57.18 e^{-0.0115 (\text{tiempo en años})} \quad r^2 = 0.872 \quad (6.5)$$

$$[\% \text{ Cu en óxidos}] = 7.435 e^{0.0227 (\text{tiempo en años})} \quad r^2 = 0.6397 \quad (6.6)$$

$$[\% \text{ Cu en carbonatos}] = 22.97 - 0.103 (\text{tiempo en años}) \quad r^2 = 0.6423 \quad (6.7)$$

$$[\% \text{ Cu en fracción residual}] = 13.073 + 0.1211 (\text{tiempo en años}) \quad r^2 = 0.7929 \quad (6.8)$$

$$[\% \text{ Cu en sulfuros, distal}] = 55.753 - 1.953 (\text{tiempo en años}) \quad r^2 = 0.9923 \quad (6.9)$$

$$[\% \text{ Cu en óxidos, distal}] = 1.446 + 2.015 (\text{tiempo en años}) \quad r^2 = 0.8914 \quad (6.10)$$

$$[\% \text{ Pb en óxidos}] = 18.719 + 0.3266 (\text{tiempo en años}) \quad r^2 = 0.9128 \quad (6.11)$$

$$[\% \text{ Pb en fracción residual}] = 21.228 + 0.165 (\text{tiempo en años}) \quad r^2 = 0.7396 \quad (6.12)$$

$$[\% \text{ Zn en sulfuros}] = 22.419 e^{-0.0203 (\text{tiempo en años})} \quad r^2 = 0.7447 \quad (6.13)$$

$$[\% \text{ Zn en óxidos}] = 22.028 + 0.0549 (\text{tiempo en años}) \quad r^2 = 0.7906 \quad (6.14)$$

$$[\% \text{ Zn en sulfuros, distal}] = 36.097 - 1.936 (\text{tiempo en años}) \quad r^2 = 0.9157 \quad (6.15)$$

$$[\% \text{ Zn en óxidos, distal}] = 15.078 + 2.126 (\text{tiempo en años}) \quad r^2 = 0.8899 \quad (6.16)$$

### Referencias bibliográficas

- APHA-AWWA-WPCF, 1980. Standard Methods For the Examination of Water and Wastewater, 15a Edición, Washington DC, 1134 p.
- ASTM, 1996. Standard test method for accelerated weathering of solid materials using a modified humidity cell: ASTM D5744-96, 13 p.
- Bowell, R.J., 1994. Sorption of arsenic by iron oxides and oxyhydroxides in soils, Applied Geochemistry, 9, 279-286.
- Brown, J. G., Basset, R.L., Glynn P.D., 2000. Reactive transport of metal contaminants in alluvium—model comparison and column simulation, Applied Geochemistry, 15, 35–49.
- Chambers, J.C., Sidle, R.C., 1991. Fate of Heavy Metals in an abandoned lead-zinc tailings pond: I Vegetation, Journal of Environmental Quality, 20, 745-751.
- Chao, T. T., 1984. Use of partial dissolution techniques in geochemical exploration, Journal of Geochemical Exploration, 20, 101–135.
- Crock, J.G., Arbogast, B.F., Lamothe, P.J., 1999. Laboratory methods for the analysis of environmental samples. The Environmental Geochemistry of Mineral Deposits, Part a: Processes, Techniques, and Health Issues Plumlee, G.S. and Logdson, M.J. (eds.), Reviews in Economic Geology, Society of Economic Geologist Inc., Colorado, 6 A, 265-288.
- Dold, B., 1999. Mineralogical and Geochemical Changes of Copper Flotation Tailings in Relation to their

- Original Composition and Climatic Setting-Implications for Acid Mine Drainage and Element Mobility. *Terre et Environment*, Vol. 18, tesis doctoral, xiii + 230 pp.
- Elberling, B., Nicholson, R.V., 1996. Field determination of sulphide oxidation rates in mine tailings, *Water Resources Research*, 32, 1773-1784.
- Fanfani, L., Zuddas, P., Chessa, A., 1997. Heavy metals speciation analysis as a tool for studying mine tailings weathering, *Journal of Geochemical Exploration*, 58, 241-248.
- Ficklin, W.H., Dossier E.L., 1999. Field methods for sampling analysis of environmental samples for unstable and selected stable constituents. *The Environmental Geochemistry of Mineral Deposits Part A. Proceses, Techniques and Health Issues*, Geoffrey S. Plumlee and Mark J. Logsdon (eds.), *Reviews in Economic Geology*, Society of Economic Geologist, Inc., Colorado, 6 A, 249 – 264.
- Filipek, L.H., Van-Wyngarden, T.J., Papp, C S. E., Curry, J. 1999. A multi-phased approach to predict acid production from porphyry copper-gold waste rock in an arid montane environment. *The Environmental Geochemistry of Mineral Deposits, Part B. Case Studies and Research Topics in* Filipek, L.H. and Plumlee, G.S. (eds.), *Society of Economic Geologists, Reviews in Economic Geology*, Society of Economic Geologist Inc., Colorado, 6B, 433-445.
- Gee, C., Ramsey, M.H., Thornton, I., 2002. Buffering from secondary minerals as a limiting factor in lead polluted soils at historical smelting sites, *Applied Geochemistry*, 1193-1199.
- Li, M.G. 1997. Neutralization potential versus observed mineral dissolution in humidity cell test for Louvicourt tailings. *Fourth International Conference on Acid Rock Drainage*, Vancouver, B.C., Canada, 149-164.
- Lozano-Santa Cruz R., Pal-Verma, S., Girón, P., Velasco, F., Morán-Centeno J., Viera, F., Chávez, G., 1995. Calibración preliminar de fluorescencia de rayos-X para análisis cuantitativo de elementos mayores en rocas ígneas, *Actas INAGEQ*, 1, 203-208.
- Malmström, M.E., Destouni, G., Banwart, S.A., Strömberg, B.H.E., 2000. Resolving the scale-dependance of mineral weathering rates, *Environmental Science and Technology*, 34, 1375-1378.
- Maskall, J., Whitehead, K., Gee, C., Thornton, I. 1996. Long-term migration of metals at historical smelting sites, *Applied Geochemistry* 11, 43-51.
- Montour, M.R., Hageman, P.L., Meier, A.L., Theodorakos, P., Briggs, P.H., 1998. EPA Method 1312 (synthetic precipitation leaching procedure) leachate chemistry for solid mine waste composite samples from Silverston Colorado: U.S. Geological Survey Open-File Report 98-624, 24 p.
- Nordstrom, D.K., 1977. Thermochemical redox equilibria of ZoBell's solution, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 41, 1835-1841.
- Pal-Verma, S., Lozano-Santa Cruz, R., Girón, P., Velasco, F., 1996. Calibración preliminar de fluorescencia de rayos-X para análisis cuantitativo de elementos traza en rocas ígneas, *Actas INAGEQ*, 2, 237-242.
- Parkhurst, D., Appelo C.A.J., 1999. User's guide to PHREEQC (version 2) a computer program for

- speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. U.S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey, 326 p.
- Shaff, W., 2001. What can element budgets of false-time series tell us about ecosystem development on post-lignite mining sites?, *Ecological Engineering*, 17, 241-252.
- Side, R.C., Jeanne, C., Amacher, M.C., 1991. Fate of Heavy Metals in an abandoned lead-zinc tailings pond: II. Sediment, *Journal of Environmental Quality*, 20, 752-758.
- Strömberg, B., Banwart, S., 1994. Kinetic modelling of geochemical processes at the Aitik mining waste rock site in northern Sweden, *Applied Geochemistry*, 9, 583-595.
- USEPA, 1994. Acid Mine Drainage Prediction, Technical Document, 52 p.

## CAPITULO 7

### 7.- Conclusiones generales y perspectivas

#### 7.1 Conclusiones generales

En este trabajo se plantea un modelo conceptual de los procesos geoquímicos que ocurren en la superficie de los jales del Distrito minero de Guanajuato. Específicamente se describen las condiciones de generación de acidez, caracterizando la capacidad de neutralización neta de acidez (CNNA) y la liberación de EPT (As, Cu, Pb y Zn).

Fueron demostradas las tres hipótesis de trabajo planteadas (página 12 capítulo 1):

La primera postula que la geología del yacimiento controla las concentraciones de calcita, pirita y EPT en los jales resultantes; que, como se describirá más adelante, se comprobó. La segunda (la variación espacial en las condiciones de aireación y humedad dentro de los sitios controlan la intensidad de los procesos geoquímicos) fue comprobada desde observaciones en campo y análisis de laboratorio.

La tercer hipótesis (es posible conocer la evolución natural de los procesos geoquímicos a través del uso de una cronosecuencia) funciona sólo si los jales bajo estudio tienen las mismas condiciones iniciales. Sin embargo todos los depósitos de jales estudiados tienen un origen característico y fueron producto de diferentes eficiencias de recuperación en el proceso de beneficio; los porcentajes tanto de sulfuros metálicos como de calcita no fueron los mismos al inicio, después de que los jales fueron construidos y abandonados. Otra limitante del uso de la cronosecuencia es que todos los jales estudiados tienen áreas superficiales y distribución de tamaño de partícula diferentes, por lo que no reciben las mismas cantidades de agua y no tienen las mismas condiciones de aireación en la superficie. Aún con condiciones diferentes en los jales, los resultados obtenidos muestran que al compararse los porcentajes de las fracciones en que se encuentran los EPT en sitios con diferente edad de abandono, se aprecian tendencias que sugieren la transformación de las fases y pueden plantearse los mecanismos de los procesos geoquímicos que ocurrieron.

A continuación se resumen las conclusiones de éste trabajo:

El Distrito minero de Guanajuato ha estado operando desde 1550 y según la historia de extracción existirían aproximadamente 95 millones de toneladas (Mt) de residuos de las actividades de extracción y beneficio. A través de una cartografía en campo se encontraron 39.5 Mt de jales de cianuración y flotación; los 55.5 Mt que faltarían para alcanzar los 95 que sugiere

la historia de extracción, se explican porque existen varias decenas de Mt de jales de amalgamación como sedimentos en el río Guanajuato.

Cada uno de los tres sistemas de vetas que existen en el Distrito (La Luz - LL, La Sierra - LS y Veta Madre-VM) tiene condiciones geológicas específicas. Las concentraciones de pirita varían entre cada veta y dentro de un mismo cuerpo mineralizado en función de la profundidad. Se ha observado que las contenidos de pirita en las vetas siguen el orden relativo: VM Centro profundo > La Sierra  $\approx$  La Luz > VM Sur > VM Centro somero.

Según el yacimiento de origen existe un orden relativo de la CNNA: La Luz > VM Sur > VM Centro somero  $\approx$  La Sierra > VM Centro profundo. Los jales que provienen de las partes bajas de los yacimientos son los que tienen mayor potencial de aportar acidez y EPT al ambiente por que en estos yacimientos hay mayores contenidos de sulfuros.

Se plantearon los escenarios teóricos extremos de los jales del Distrito minero de Guanajuato utilizando el programa de modelación geoquímica PHREEQC2 *for Windows*. Después de oxidar completamente con oxígeno disuelto una muestra con altas concentraciones de metales se probó el efecto de la calcita en el control de la solubilidad de los EPT, tanto por precipitación de fases secundarias al subir el pH, como por la adsorción en la superficie de ferrihidrita.

La solubilidad de As esta controlada por adsorción en el rango de pH de ácido a neutro, liberándose a pH alcalino. El Cu es controlado por adsorción hasta un pH de 3.7, al incrementar el pH precipita como brocantita  $[\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4]$  en el rango de pH de 3.7 a 7 y por malaquita  $[\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3]$  a pH mayor que 7. El Pb es controlado por precipitación: a pH ácido como anglesita  $\text{PbSO}_4$  y a pH mayor que 7 como hidróxido  $[\text{Pb}(\text{OH})_2]$ . El Zn puede permanecer en solución debido a la baja afinidad por la adsorción en ferrihidrita y sólo se precipita como  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  a pH superior a 6.5.

Para todos los EPT se aprecia que la adsorción comienza a bajo pH, llega a un máximo y ya no incrementa el porcentaje de adsorción al subir el pH, las condiciones teóricas favorecen la precipitación. Estas tendencias parecen contrastar con los datos de la extracción secuencial presentados en el capítulo 6, ya que los jales más antiguos tienen un mayor porcentaje de EPT asociados a óxidos que los jales recientes. Sin embargo lo que sugieren ambas aproximaciones (teórica y de datos empíricos) es que la adsorción de los EPT en los oxi-hidróxidos se da instantáneamente al liberarse de los sulfuros y que ésta reacción a las condiciones de los jales no es reversible, los EPT son ocluidos y al transcurrir el tiempo los porcentajes asociados a óxidos incrementan. Esta oclusión de los EPT en los oxi-hidróxidos explica porque el As incrementa en

la fracción de óxidos con el tiempo en un medio de pH alcalino donde se esperaría que fuera liberado.

Las observaciones de campo mostraron que los jales presentan una variabilidad espacial muy alta en sus propiedades, ocasionada principalmente por el origen geológico tan diverso. Los jales de cianuración se encuentran muy erosionados debido a que no cuentan con obras de retención ni de desviación del drenaje natural y el retrabajado de los materiales incrementa la variabilidad espacial. En la superficie de los jales de flotación una fuente de variación muy importante es el mecanismo de construcción, que condiciona la formación de dos zonas con propiedades contrastantes: proximal y distal a la cortina del depósito. La zona proximal se caracteriza por texturas arenosas, se encuentra bien aireada y drena rápidamente, de tal manera que las condiciones son oxidantes. La zona distal tiene texturas finas, se encuentra mal drenada y con baja capacidad de aireación; en los meses de lluvia se acumula agua dando lugar a condiciones reductoras, lo que favorece una dinámica estacional muy compleja en los procesos de oxidación-reducción.

Cada sistema de vetas produce jales con valores específicos de la CNNA. Los jales de La Luz (LL100) tienen concentraciones de calcita superiores al 25 % y cantidades muy bajas de pirita, con un valor promedio en la CNNA de 191 kg-eq de  $\text{CaCO}_3 \text{ t}^{-1}$ . Los jales de la Sierra (LS70) tampoco tienen capacidad de liberar acidez, tienen en promedio un valor de CNNA de 35 kg-eq de  $\text{CaCO}_3 \text{ t}^{-1}$  y muy bajas cantidades de pirita. Los jales la Veta Madre tienen en general mayores concentraciones de calcita respecto a pirita. Sólo se apreciaron valores bajos en la CNNA (1 kg-eq de  $\text{CaCO}_3 \text{ t}^{-1}$ ) en dos muestras de textura arenosa provenientes de zonas húmedas de los jales de Pozuelos (VM70P-18 y VM70TJ-20). También en una muestra de la zona distal de los jales con 2 años de exposición (VM2D-44) se encontró un valor en la CNNA de -5 kg-eq de  $\text{CaCO}_3 \text{ t}^{-1}$ , esto se debe a que un porcentaje importante ( $\approx 35 \%$ ) de los materiales procede de un yacimiento en la zona baja de la veta Madre, donde hay altos contenidos de sulfuros.

No se detectó liberación de acidez desde los jales recientes o antiguos hacia el ambiente; sin embargo, dentro de los jales hay zonas localizadas que pueden presentar acidificación. Ésta se favorece en estratos de textura gruesa que permiten una buena aireación y que reciben agua de escurrimiento como el caso de algunos horizontes arenosos en los jales de Pozuelos (VM70), donde se registraron lecturas en el pH de 5.

Los contenidos promedio de cada uno de los EPT son menores a  $600 \text{ mg kg}^{-1}$  y resultan bajos comparados con otros Distritos mineros y de medios a altos según la Normatividad Internacional para suelos y sedimentos. El As varía de 20 a  $168 \text{ mg kg}^{-1}$ , siendo mayor en La

Luz; el Cu de 11 a 209 mg kg<sup>-1</sup> encontrándose en mayores concentraciones en la zona distal de los jales procedentes de la Veta Madre con 2 años de exposición a la atmósfera; el Pb de 35 a 267 mg kg<sup>-1</sup>, con un mayor valor en La Luz y el Zn de 143 a 1,129 mg kg<sup>-1</sup>, el mayor valor se encontró en la zona proximal de los jales procedentes de la Veta Madre con 4 años de abandono.

Al desplegar los datos de las diferentes fracciones que se analizaron en la extracción secuencial en función del tiempo pueden observarse tendencias en los procesos geoquímicos. Los sulfuros metálicos se oxidan hasta que en la superficie de los granos se acumulan fases secundarias (yeso y oxihidróxidos) que los estabilizan y no permiten el contacto directo del sulfuro con los agentes oxidantes. Al transcurrir el tiempo los EPT se adsorben en los óxidos de hierro y esta es la principal especie en que se presentan.

Todas las muestras de agua colectadas presentan un pH de neutro a alcalino y las que están en contacto con los jales tienen altas concentraciones de sulfatos por la oxidación de los sulfuros. Las aguas que drenan de los jales de Valenciana acarrean en suspensión flóculos de oxi-hidróxidos de hierro, los que contienen altas concentraciones de As (527 mg kg<sup>-1</sup>, casi 10 veces las que se encuentran en estos jales, que tienen un promedio de 55 mg kg<sup>-1</sup>). Si estas partículas llegan a un ambiente reductor (aguas residuales ricas en materia orgánica), podrían disolverse y liberar al As, ocasionando efectos tóxicos al ambiente.

El principal problema que presentan los jales del Distrito Minero de Guanajuato es la liberación de estas partículas en suspensión; aunque no se detectó As disuelto, se encontraron altas concentraciones de As en la fracción soluble de los jales de La Luz (3 mg kg<sup>-1</sup>), que sugieren que se podría estar liberando As en las aguas que escurren de estos jales. La liberación de As debe incrementarse por la erosión de los jales de cianuración.

## **7.2 Perspectivas**

Es importante realizar un diagnóstico ambiental del mercurio en el Distrito de Guanajuato. Esto implica el desarrollo una cartografía de los jales de amalgamación y determinar su extensión. Es necesario apoyarse en la revisión de archivos históricos sobre el consumo de mercurio en el Distrito y realizar trabajos en campo en las antiguas haciendas de beneficio para estimar cuanto mercurio se utilizó, cuánto se perdió por sublimación, cuanto permanece en las haciendas y cuanto puede encontrarse en el río. En los sedimentos del río Guanajuato deben ubicarse los jales de amalgamación y delimitarse para estimar potenciales riesgos al ambiente. Un buen indicador en campo para delimitar la extensión de los jales como sedimentos en el río es con HCl al 10 % ya que las rocas en el Distrito (salvo la formación Esperanza y las que tienen alteración propilítica) no tienen carbonatos y las vetas del Distrito tienen calcita.

Deben construirse obras de desviación del drenaje natural en los jales de cianuración para minimizar la erosión hídrica y obras de retención de los materiales para evitar que sigan aportando sustancias suspendidas y en solución que pueden ocasionar efectos tóxicos al ambiente.

Es muy importante considerar el tratamiento de las aguas que drenan de los jales en el Distrito, particularmente, los que se ubican al Norte de la ciudad de Guanajuato, ya que llevan en suspensión partículas que contienen altas concentraciones de As que pueden ocasionar efectos adversos al ambiente. El conocimiento del potencial económico de éstos flóculos que migran en suspensión (pueden tener concentraciones importantes de oro y plata) es de interés a las compañías mineras y a las entidades regulatorias como para que apoyen un estudio sobre el tratamiento de esta agua por filtración de los flóculos.

Este trabajo se limitó a las condiciones en la superficie de los jales, sin embargo y para tener una visión completa de la problemática, es necesario coleccionar muestras no alteradas de núcleos que corten toda la estructura de los jales y definir las diferentes zonas a profundidad que se forman por la infiltración de agua y la difusión de oxígeno.

Los jales de flotación presentan una alta variación espacial en las propiedades, y en las zonas distales ocurren dinámicas estacionales en los procesos de oxidación y reducción muy complejas. Es muy importante desarrollar un estudio a detalle para definir en éstos depósitos de jales los flujos de EPT considerando los balances hídricos que ayuden a definir el tiempo de residencia del agua en las diferentes zonas. También deben considerarse las variaciones estacionales para proponer modelos que ayuden a predecir el comportamiento de los EPT en éstos depósitos y plantear las acciones de remediación que se requieran.

Este estudio es un antecedente para plantear protocolos de trabajo en campo y determinar sitios que representan riesgos ambientales en los Distritos mineros de México. Como se resalta a lo largo de todo el trabajo, los jales tienen una variabilidad espacial muy alta en sus propiedades y éste factor debe tomarse en cuenta cuando se realizan muestreos para conocer los niveles de EPT, sobre todo si las concentraciones a cuantificar servirán para tomar decisiones respecto al uso y manejo de los sitios.

El modelo de evolución de las fases en que se encuentran los EPT debe validarse desde experimentos en laboratorio utilizando fases puras de sulfuros y de calcita y definir los rangos de aplicabilidad.

## ANEXO 1

**Anexo 1.** Datos de lluvias de 1900 a 1999 (Archivo meteorológico Universidad de Guanajuato)

Año	mm	Año	mm	Año	mm	Año	mm
1900	653,3	1925	429,2	1950	537,7	1975	809,8
1901	551,9	1926	993,7	1951	668,3	1976	1028,2
1902	545,5	1927	808,1	1952	649,6	1977	722,7
1903	572,2	1928	638,4	1953	631,7	1978	836,7
1904	901,9	1929	648,4	1954	668,5	1979	575,4
1905	686,2	1930	875,9	1955	799,4	1980	681,1
1906	792	1931	744,1	1956	455,2	1981	674,6
1907	515,7	1932	496,9	1957	285	1982	492,2
1908	532,9	1933	823,6	1958	816,9	1983	845,1
1909	372,8	1934	776,5	1959	701,4	1984	607
1910	646,2	1935	1004,4	1960	495,6	1985	693,5
1911	680	1936	592,6	1961	280,3	1986	688,2
1912	802,9	1937	679,3	1962	544,5	1987	524,5
1913	722,8	1938	591,1	1963	619,5	1988	668,7
1914	674,9	1939	642,7	1964	803,4	1989	567,9
1915	406,1	1940	697	1965	654,1	1990	883,8
1916	600	1941	1135,2	1966	700	1991	963,7
1917	471,6	1942	611,9	1967	908,5	1992	969,1
1918	290,3	1943	709,6	1968	655	1993	649,4
1919	764,8	1944	702,7	1969	710,5	1994	628,8
1920	434,5	1945	480	1970	805,2	1995	759,1
1921	527,6	1946	660,5	1971	1253	1996	518,5
1922	600,9	1947	773,2	1972	546,4	1997	602,6
1923	868,1	1948	814,1	1973	817,5	1998	723,7
1924	470,4	1949	539,9	1974	602,7	1999	393

En 1961 ocurrió la precipitación mínima de 280.3 mm y la máxima en 1971 de 1253 mm. La media es de 670.71 con una desviación estándar de 173.25.

## ANEXO 2

Producción de plata en el Distrito de 1550 a 1986 (Humboldt, 1822; Galindo-Montiel, 1993; Jáuregui de Cervantes, 1998, SCMMSFG, 2002; ver bibliografía en capítulo 2).

Año	T Ag	Año	T Ag	Año	T Ag	Año	T Ag
1551-1560	75	1876	133	1915	22	1954	52
1561-1570	220	1877	131	1916	29	1955	46
1571-1580	350	1878	132	1917	49	1956	52
1581-1590	400	1879	132	1918	53	1957	35
1591-1600	420	1880	136	1919	82	1958	47
1601-1610	450	1881	132	1920	83	1959	43
1611-1620	480	1882	134	1921	91	1960	48
1621-1630	500	1883	135	1922	97	1961	43
1631-1640	520	1884	150	1923	104	1962	45
1641-1650	550	1885	151	1924	104	1963	56
1651-1660	570	1886	139	1925	108	1964	55
1661-1670	600	1887	141	1926	101	1965	43
1671-1680	600	1888	109	1927	87	1966	45
1681-1690	600	1889	107	1928	84	1967	42
1691-1700	600	1890	106	1929	85	1968	43
1701-1710	700	1891	102	1930	76	1969	41
1711-1720	700	1892	104	1931	52	1970	43
1721-1730	700	1893	108	1932	54	1971	37
1731-1740	700	1894	120	1933	52	1972	45
1741-1750	700	1895	149	1934	56	1973	49
1751-1760	700	1896	127	1935	51	1974	40
1761-1770	650	1897	156	1936	44	1975	53
1771-1775	427	1898	160	1937	58	1976	184
1776-1780	645	1899	121	1938	64	1977	192
1781-1800	2521	1900	108	1939	59	1978	191
1801-1810	1374	1901	101	1940	68	1979	187
1811-1820	559	1902	94	1941	66	1980	156
1821-1830	338	1903	90	1942	70	1981	171
1831-1840	728	1904	95	1943	75	1982	178
1841-1850	1357	1905	86	1944	54	1983	157
1851-1855	828	1906	98	1945	43	1984	175
1856-1860	655	1907	170	1946	37	1985	146
1861-1865	597	1908	194	1947	37	1986	157
1866-1870	499	1909	197	1948	52	1987	160
1871	67	1910	200	1949	45	1988	160
1872	75	1911	222	1950	47	1989	160
1873	86	1912	173	1951	45	1990	160
1874	88	1913	18	1952	44		
1875	90	1914	22	1953	46		

## ANEXO 3

**Anexo 3.** Ejemplo de un archivo de entrada de las simulaciones geoquímicas con el programa PHREEQC2 for Windows.

TITLE Simulaciones oxidación total de muestra por oxígeno disuelto y neutralización con calcita permitiendo adsorción y neutralización competitivas.

SOLUTION 1 PURE WATER

7.0  
25.0

SOLUTION\_MASTER\_SPECIES

As	H3AsO4	-1.0	74.9216	74.9216
As (+3)	H3AsO3	0.0	74.9216	
As (+5)	H3AsO4	-1.0	74.9216	

SOLUTION\_SPECIES

H3AsO4 = H3AsO4  
0  
0 kcal

H3AsO4 + 2e- + 2H+ = H3AsO3 + H2O  
19.444  
-30.015 kcal

H3AsO3 = H2AsO3- + H+  
-9.228  
6.56 kcal

H3AsO3 = HAsO3-2 + 2H+  
-21.33  
14.199 kcal

H3AsO3 = AsO3-3 + 3H+  
-34.744  
20.25 kcal

H3AsO3 + H+ = H4AsO3+  
-0.305  
0 kcal

H3AsO4 = H2AsO4- + H+  
-2.243  
-1.69 kcal

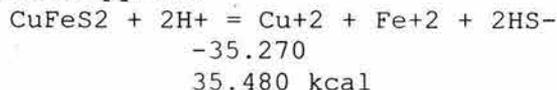
H3AsO4 = HAsO4-2 + 2H+  
-9.001  
-0.92 kcal

H3AsO4 = AsO4-3 + 3H+  
-20.597  
3.43 kcal

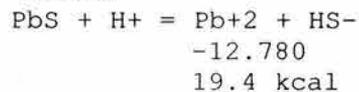
H3AsO4 + 2e- + 2H+ = H3AsO3 + H2O  
19.444  
-30.015 kcal

## PHASES

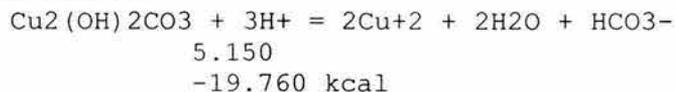
## Chalcopyrite



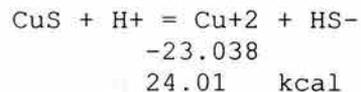
## Galena



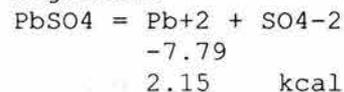
## Malachite



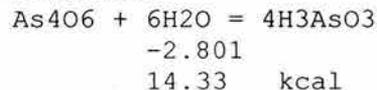
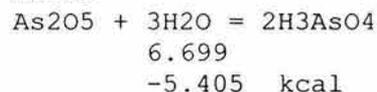
## Covellite



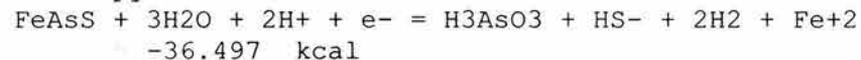
## Anglesite



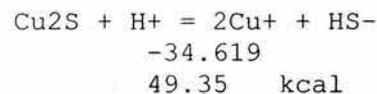
## Arsenolite

As<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

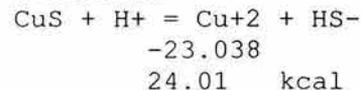
## Arsenopyrite



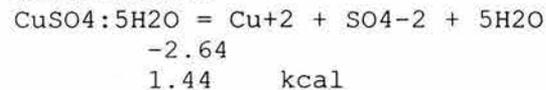
## Chalcocite



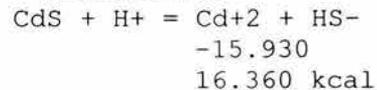
## Covellite



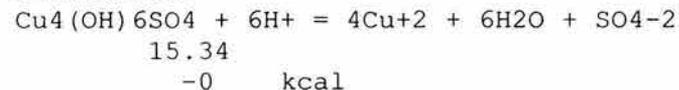
## Chalcanthite



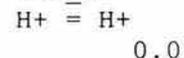
## Greenockite



## Brochantite



## Fix\_H+



USE Solution 1

EQUILIBRIUM\_PHASES 1 Clavo mina de Rayas

Pyrite	0.0	0.95
Chalcopyrite	0.0	0.74
Sphalerite	0.0	0.59
Galena	0.0	0.1
Greenockite	0.0	0.002
Arsenopyrite	0.0	0.002
Brochantite	0.0	0.0
Anglesite	0.0	0.0
Siderite	0.0	0.0
Malachite	0.0	0.0
Cerrusite	0.0	0.0
Pb(OH)2	0.0	0.0
Smithsonite	0.0	0.0
Otavite	0.0	0.0
Cd(OH)2	0.0	0.0
Gypsum	0.0	0.0
Zn(OH)2 (e)	0.0	0.0
Fe(OH)3 (a)	0.0	0.0
O2 (g)	-0.677	
CO2 (g)	-3.52	

SAVE Solution 2

SAVE EQUILIBRIUM\_PHASES 2

SELECTED\_OUTPUT

Rayas-a.xls

Calcite	Gypsum	pyrite	Fe(OH)3(a)				
Chalcopyrite	Sphalerite	Galena	Greenockite	Arsenopyrite			
Siderite	Brochantite	Malachite	Otavite	Cd(OH)2	Anglesite		
Cerrusite	Pb(OH)2	Smithsonite	Zn(OH)2 (e)				
Calcite	Gypsum	pyrite	Fe(OH)3(a)				
Chalcopyrite	Sphalerite	Galena	Greenockite	Arsenopyrite			
Siderite	Brochantite	Malachite	Otavite	Cd(OH)2	Anglesite		
Cerrusite	Pb(OH)2	Smithsonite	Zn(OH)2 (e)				
Ca	Fe	As	Cu	Cd	Zn	Pb	S(6)

END

USE Solution 1

EQUILIBRIUM\_PHASES 3 Clavo mina de Rayas condiciones aisladas de la atmósfera

Pyrite	0.0	0.95
Chalcopyrite	0.0	0.74
Sphalerite	0.0	0.59
Galena	0.0	0.1
Greenockite	0.0	0.002
Arsenopyrite	0.0	0.002
Brochantite	0.0	0.0
Anglesite	0.0	0.0
Siderite	0.0	0.0
Malachite	0.0	0.0

Cerrusite	0.0	0.0
Pb(OH)2	0.0	0.0
Smithsonite	0.0	0.0
Otavite	0.0	0.0
Cd(OH)2	0.0	0.0
Gypsum	0.0	0.0
Zn(OH)2(e)	0.0	0.0

REACTION 1

O2 1.0

0.0 0.001 0.01 0.1 0.3125 0.5 0.75 1 2.5 5 10

SELECTED\_OUTPUT

Rayas-oxi.xls

Chalcopyrite	Sphalerite	Galena	Greenockite	Arsenopyrite	Calcite	Gypsum	pyrite	Fe(OH)3(a)
Siderite	Brochantite	Malachite	Otavite	Cd(OH)2	Anglesite			
Cerrusite	Pb(OH)2	Smithsonite	Zn(OH)2(e)					

Chalcopyrite	Sphalerite	Galena	Greenockite	Arsenopyrite	Calcite	Gypsum	pyrite	Fe(OH)3(a)
Siderite	Brochantite	Malachite	Otavite	Cd(OH)2	Anglesite			
Cerrusite	Pb(OH)2	Smithsonite	Zn(OH)2(e)					
Ca Fe As Cu Cd Zn Pb S(6)								

END

USE Solution 1

USE EQUILIBRIUM\_PHASES 1

REACTION 2

- Calcite 1.0

0 1 1.5 2 2.5 2.75 3 3.25 3.5 4 4.5 5 10

SELECTED\_OUTPUT

Rayas-calcita.xls i

Chalcopyrite	Sphalerite	Galena	Greenockite	Arsenopyrite	Calcite	Gypsum	pyrite	Fe(OH)3(a)
Siderite	Brochantite	Malachite	Otavite	Cd(OH)2	Anglesite			
Cerrusite	Pb(OH)2	Smithsonite	Zn(OH)2(e)					

Chalcopyrite	Sphalerite	Galena	Greenockite	Arsenopyrite	Calcite	Gypsum	pyrite	Fe(OH)3(a)
Siderite	Brochantite	Malachite	Otavite	Cd(OH)2	Anglesite			
Cerrusite	Pb(OH)2	Smithsonite	Zn(OH)2(e)					
Ca Fe As Cu Cd Zn Pb S(6)								

END

## ANEXO 4

### Anexo 4. Descripción completa de las condiciones de los sitios y de los perfiles

Se describen con detalle las condiciones de los sitios que evolucionaron naturalmente luego de ser depositados y la lectura de perfiles representativos, las claves de cada sitio se toman del cuadro 4.2. Las claves de cada horizonte son las mismas que se utilizan en el capítulo 4.

#### La Luz (LL100), sitio 1 en figura 4.1

Los jales se encuentran a aproximadamente a 10 km al NW de la ciudad de Guanajuato, en la comunidad de La Luz, enfrente del antiguo panteón por el camino de terracería que va de Valenciana al monumento a Cristo Rey; los residuos tienen color blanco que se aprecia fácilmente en fotografías aéreas. En la figura A4-1 se aprecia el plano de los jales y una sección.

Fueron vaciados debajo de un patio de cianuración que trabajó desde 1895 hasta 1910 en una ladera con una pendiente de 15° a 20°, presentan estratigrafía paralela a la pendiente. Ocupan un área aproximada de 2 has y se ubican dentro de una microcuenca con un área de captación de 22.57 has. El grosor del depósito, ó la profundidad a la roca basal varía de 20 hasta 35 m y representan un volumen aproximado de 1.0 Mt.

Proviene de la mina La Luz, en la veta La Luz, un filón de cuarzo y calcita, tienen más de 100 años de abandono y se ha erosionado más del 50 % del material originalmente depositado. A lo largo de la corriente principal se aprecian playas de material erosionado por más de 2 km.

La geología que aflora incluye facies de caliza de la formación Esperanza y diorita de origen Cretácico, estas unidades son impermeables y las pendientes abruptas favorecen un drenado rápido y no tienen relación con un manto freático aunque muy cerca aflora un manantial debido a un cambio de litología de caliza a diorita.

Se aprecia erosión laminar por impacto de la lluvia y movimiento en masa de material, además de cárcavamiento. Según la erosión de los materiales es posible distinguir dos tipos de superficies: zonas erosionadas que ocupan un 70% del área y una terraza estabilizada a la erosión por la colonización vegetal que cubre un 30% de la superficie. Las especies vegetales que han invadido los depósitos en la planicie alta estabilizándola a la erosión son pirules (*schinus mole*), magueyes (*agave sp.*) y jaras (*Baccharis glutinosa*) en zonas por donde escurre el agua. La extracción dejó granos gruesos (50 % mayor a 200  $\mu$ m) y el material no ofrece capacidad de

retención de agua disponible ni se tiene almacenamiento apreciable, por lo que sólo en temporada de lluvias se tendrá disponibilidad de agua para la oxidación de los sulfuros residuales.

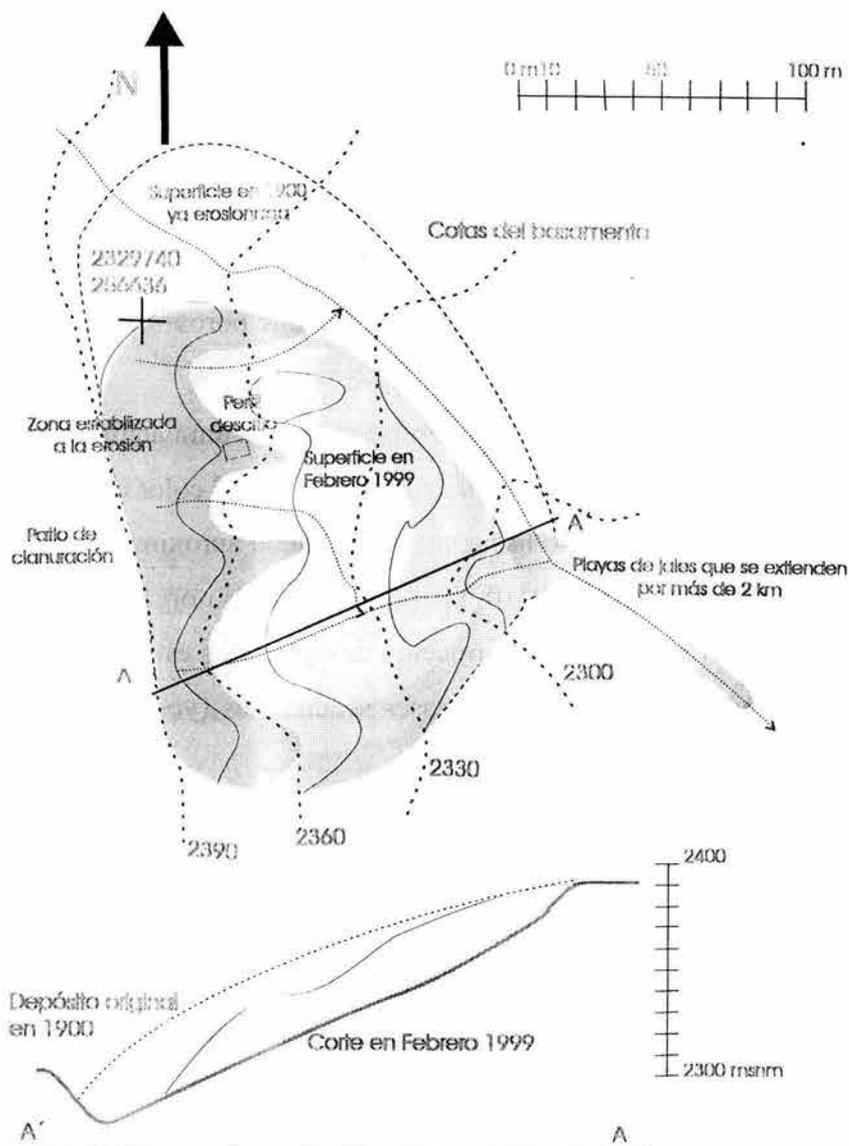


Figura A4-1. Mapa de jales del mineral de La Luz

Se leyó un perfil en la zona estabilizada a la erosión en la parte alta del depósito que se encontraba seco con una inclinación moderada (5 %) y exposición NW.

**LL100PC1:** de 0 a 5 cm de profundidad, color café muy oscuro en húmedo (7.5 YR 2/2), textura franco arcillo arenosa (CRA), presencia de carbonatos del 25 -50 %, pH de 7.23, conductividad eléctrica (CE) de  $400 \mu\text{S cm}^{-1}$ , estructura en bloques subangular gruesa y débil,

estabilidad de agregados alta, muchos poros tubulares de finos a gruesos, densidad de raíces de 10 a 25 raíces  $\text{dm}^{-2}$ , límite claro y quebrado.

**LL100PC2:** de 5 a 12 cm de profundidad, color café en húmedo (7.5 YR 4/2), textura franco - arcillo arenosa (CRA), presencia de carbonatos del 25 - 50 %, pH de 7.26, CE de  $280 \mu\text{S cm}^{-1}$ , estructura subangular gruesa de grado débil; estabilidad de agregados alta, muchos poros tubulares finos a medios, densidad de raíces de 10 a 25 raíces  $\text{dm}^{-2}$ , límite claro y quebrado.

**LL100PC3:** de 12 a 35 cm de profundidad, color café en húmedo (7.5 YR 4/2), textura franco limosa fina (CLf), presencia de carbonatos del 25 - 50 %, pH de 7.12, CE de  $190 \mu\text{S cm}^{-1}$ , estructura subangular en bloques fina, estabilidad de agregados alta, pocos poros tubulares finos a medios, densidad de raíces de 10 a 25 raíces  $\text{dm}^{-2}$ .

La colonización tanto por líquenes como plantas permite la acumulación de materia orgánica en la superficie y se aprecia un lavado de la materia orgánica ya que el color café oscuro que existe en la superficie (10 YR 3/2) se va atenuando hasta una profundidad aproximada de 1.5 m, donde los minerales tienen su color gris claro original (10 YR 6/2). La materia orgánica actúa como agente cementante, un factor muy importante para la formación de agregados estables a la erosión. En las paredes de los taludes se aprecia precipitación de fases secundarias (yeso y óxidos) que también ayudan a estabilizar a los efectos de la erosión.

#### **Monte de San Nicolás (LS70), sitio 23 en figura 4.1**

Son una serie de planicies de jales ubicadas en la comunidad del Monte de San Nicolás a 7 km al NE de la ciudad de Guanajuato. Se llega por la carretera a Dolores Hidalgo, en el km 12 en el poblado de Santa Rosa hay un camino de terracería a la derecha que lleva al mineral del Monte de San Nicolás. En la figura A4-2 se aprecia un plano y sección de estos jales.

Tienen una edad de abandono cercana a los 70 años y proceden de la veta Asunción, un stockwork en el sistema de vetas de la Sierra. El material se trató por cianuración, los residuos son de grano grueso (50 % >  $250 \mu\text{m}$ ), se observa una estratigrafía producto de las etapas de vaciado del material y se tiene acumulación de materia orgánica en la superficie. Ocupan un área de 3 has y representan un volumen total de 1.11 Mt, las zonas cercanas a la ladera no disturbada están colonizadas por jaras, pirul y pastos.

En la región donde fueron depositados los jales, la sierra de Santa Rosa se tiene la más alta precipitación pluvial del Distrito (788 mm), en éstos jales ha habido movilizaciones en masa ocasionadas por tormentas.

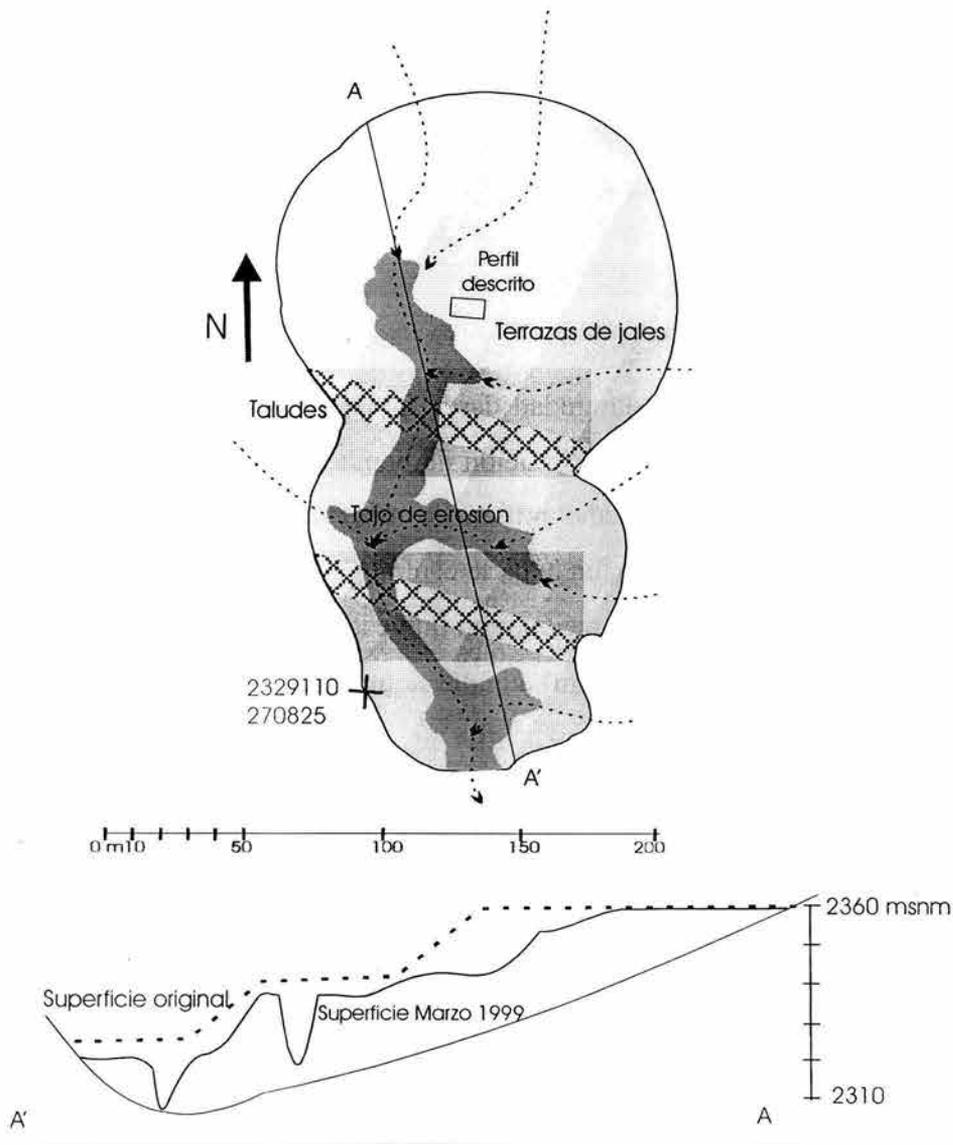


Figura A4-2. Mapa de los jales del Monte de San Nicolás.

El perfil que se describió estaba expuesto al Sur y se encontraba seco, con una inclinación moderada (5 %). Sólo se tomaron en cuenta dos estratos diferenciables por la presencia de raíces .

**LL70PC1:** de 0 a 40 cm de profundidad, color gris pardo claro en húmedo (2.5 Y 6/2), textura franco arcillo arenosa (CRA), pH de 7.26, CE de  $280 \mu\text{S cm}^{-1}$ , contenido de carbonatos del 5

al 10 %, estructura subangular en bloques fina y moderada, pocos poros tubulares finos a medios, densidad de raíces de 10 – 25 raíces  $\text{dm}^{-2}$ , límite claro y uniforme.

**LL70PC2:** de 40 a 75 cm de profundidad, mismas propiedades que el horizonte anterior excepto pH de 7.05, CE de 3,050  $\mu\text{S cm}^{-1}$  y la densidad de raíces de 5 a 10 raíces  $\text{dm}^{-2}$ .

Se tiene colonización primaria por líquenes y vegetación, además de humificación de hojas de pirules que producen acumulación de materia orgánica. No hay limitantes físicas para la penetración de raíces, el drenaje natural es bueno. La naturaleza del material ofrece una capacidad de retención de agua media.

#### **Pozuelos (VM75), sitio 5 en figura 4.1**

Se encuentran a la entrada de la ciudad desde la carretera de León e Irapuato, cerca de la cortina de la presa Pozuelos y atrás de la estación de bomberos. El depósito tiene un área de 1.09 has y un volumen aproximado de medio millón de toneladas. Proceden de sedimentos del río Guanajuato así como de la mina Sirena, en la parte central de la Veta Madre de una zona de brechas y stockworks, fueron tratados por cianuración, con una edad de abandono de aproximadamente 75 años. Son de grano grueso (50 % > 250  $\mu\text{m}$ ) aunque se tienen texturas arcillosas en las zonas bajas de los jales.

Forman una terraza moderadamente inclinada (5 %) a media altura de una ladera convexa, en lomeríos bajos de pendientes fuertes. Se observan evidencias de erosión laminar por impacto de la lluvia, presencia de cárcavas y movimiento en bloques que da lugar a grietas profundas. Bien drenado y no existe relación con algún manto freático. Se encuentran completamente cubiertos por vegetación: huizaches, magueyes (*Agave sp.*), cactáceas, pirules, pasto y jaras; en la superficie también hay colonización primaria por líquenes. Durante el depósito se desarrolló una estratigrafía donde se alternan un horizonte limoso y uno arenoso. Los escurrimientos estacionales han dejado una serie de planicies con diferentes niveles topográficos. Se asientan sobre el conglomerado rojo de Guanajuato, una unidad poco permeable pero muy fracturada, en las fracturas se aprecia circulación de lixiviados de jales.

En este sitio se realizó una cartografía de las condiciones en nodos cada 10 metros para conocer la variabilidad de las condiciones geoquímicas. En la figura A4-3 se observan las diferentes zonas.

**Terraza alta.** Con texturas gruesas, bajos contenidos de carbonatos y coloraciones (5YR 3/4)

muy similares al suelo de las laderas, desarrollado sobre el conglomerado rojo. El horizonte superficial es una acumulación de material erosionado y su grosor varía de 5 cm a 1 m en las zonas de vías de flujo que tienen además pedregosidad mayor al 50 %. La retención del material erosionado de la cuenca de captación en zonas cercanas a la ladera ayudó a estabilizarlas de la erosión, favoreciendo la colonización vegetal y formando una zona alta relicto de la superficie original.

**Talud alto.** Acumulación de material derrumbado de la terraza alta, con baja densidad de raíces debido a la inclinación (50 a 70 %), se observa colonización por líquenes que ayuda a estabilizar de la erosión hídrica. El material es muy poroso con buena infiltración que favorece además la difusión de oxígeno. En los poros de raíces se observan costras de color amarillo (2.5Y 7/8) que en las vías de drenaje constituyen hasta un 30% del volumen total.

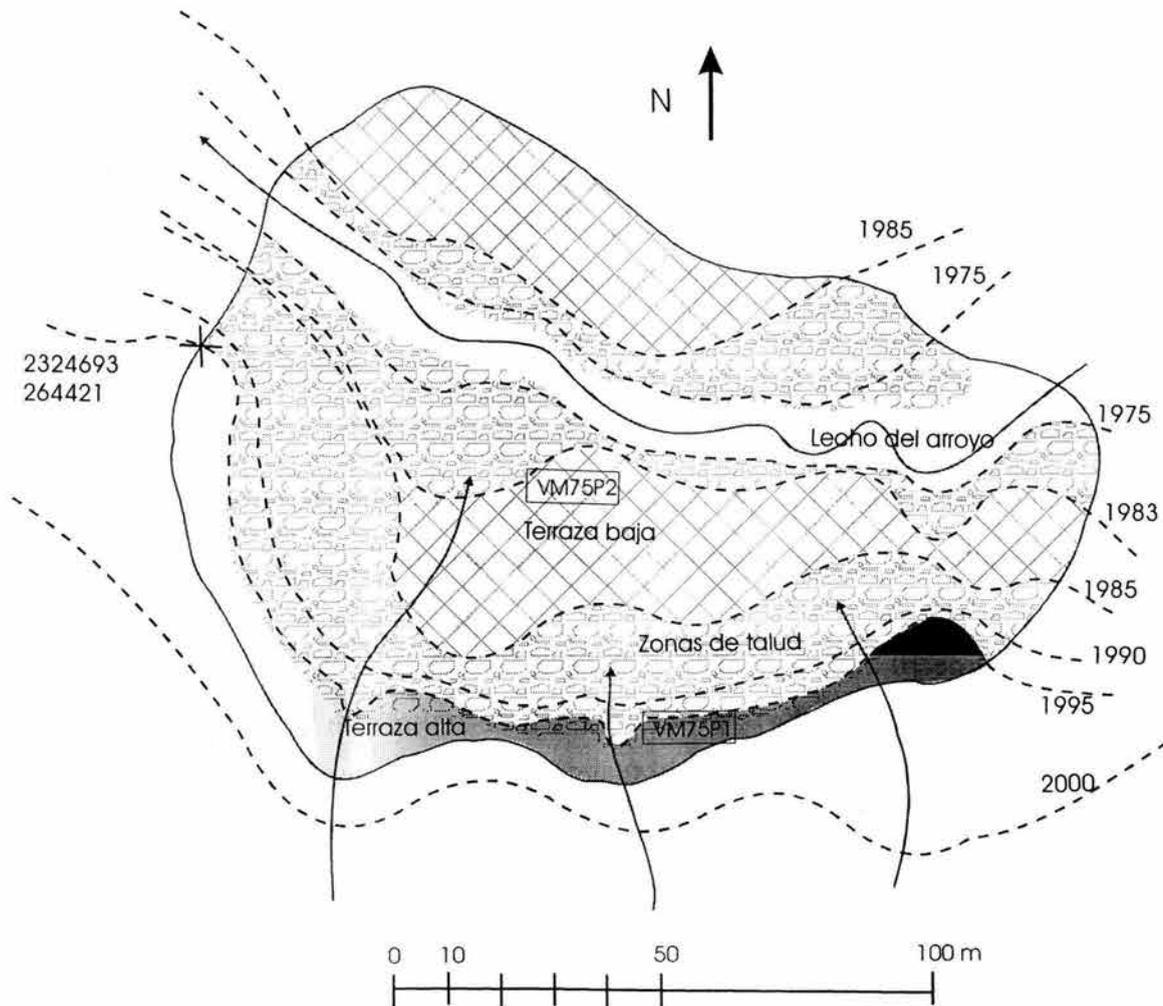


Figura A4-3. Mapa de los jales de Pozuelos (VM75)

**Terraza baja.** Las propiedades presentan una gran variación dentro de esta zona relacionada con el drenaje natural. Se observa la tendencia de que a menor contenido de carbonatos, la pedregosidad es más alta; puede plantearse la hipótesis que los arrastres han lavado los carbonatos y depositado el material rocoso erosionado desde las laderas.

**Talud bajo.** En la pared del talud se observa una estratigrafía muy compleja en relación a la coloración, es posible distinguir diferentes etapas de deposición. En estratos arcillosos que retienen humedad se tiene crecimiento de líquenes y algas así como efluencia de sales. El sustrato es muy poroso y se tiene colonización vegetal, no se observaron coloraciones amarillas de óxidos.

**Lecho del arroyo.** La zona se encuentra húmeda, se observan arrastres tanto de jales como de suelo y rocas de las laderas, el sustrato en general presenta alta pedregosidad y poco desarrollo radicular. En esta zona la textura es arcillosa y en la vía de flujo principal se aprecian coloraciones grises metálicas a negras que despiden olor a  $H_2S$  al agregar HCl al 10 %, sugiriendo una zona de reducción donde posiblemente se precipitan sulfuros metálicos.

En el sitio se leyeron dos perfiles, uno ubicado en la terraza alta y otro en la terraza baja

Perfil de la terraza alta (VM75P1): profundo, bien drenado; el horizonte superior es muy pedregoso 25 – 50 % de pedregosidad, la textura es franco limosa fina; presenta acumulaciones por aportes de roca y suelo de la ladera. Hacia abajo los horizontes se van alternando en series de estratos limosos y arenosos, donde se observa migración de materiales del estrato superior fino hacia los gruesos, apreciable en forma de cutanes arcillosos.

**VM75P1C1:** de 0 a 10 cm de profundidad, color café grisáceo muy oscuro (10YR 3/2), textura franco limosa fina (CLf), pH de 6.70, CE de  $350 \mu S \text{ cm}^{-1}$ , carbonatos del 2 al 10 %, estructura subangular en bloques medios, densidad de raíces de 25 a 50 raíces  $\text{dm}^{-2}$ , límite claro y quebrado.

**VM75P1C2:** de 10 a 30 cm de profundidad, color café amarillento en húmedo (10 YR 4/4), textura franco limosa gruesa (CLg), pH de 6.92, CE de  $190 \mu S \text{ cm}^{-1}$ , carbonatos del 0.5 al 2 %, estructura subangular en bloques finos, pedregosidad del 5 %, muchos poros tubulares finos y gruesos, densidad de raíces mayor a 50 raíces  $\text{dm}^{-2}$ , límite claro y quebrado.

**VM75P1C3 :** de 30 a 50 cm de profundidad, color amarillo en húmedo (10YR 6/8), textura franco arenosa (CA), pH de 6.49, CE de  $1,880 \mu S \text{ cm}^{-1}$ , sin carbonatos, sin estructura (grano simple), sin piedras, pocos poros tubulares finos, densidad de raíces de 10 a 25 raíces  $\text{dm}^{-2}$ , límite

difuso y quebrado. Se observan cutanes de arcilla de color anaranjado de 1 cm de grosor que representan 10% del total del horizonte.

**VM75P1C4:** de 50 a 65 cm de profundidad, color café amarillento ligero en húmedo (10YR 6/4), textura franco limosa gruesa (CLg), pH de 7.16, CE de  $250 \mu\text{S cm}^{-1}$ , carbonatos del 0.5 al 2 %, sin estructura (grano simple), muy pocos poros tubulares finos y gruesos, densidad de raíces baja de 1-5 raíces  $\text{dm}^{-2}$ , límite claro y quebrado.

**VM75P1C5:** de 65 a 90 cm de profundidad: color amarillo en húmedo (10YR 6/8), textura franco arenosa (CA), pH de 5.24, CE de  $2,420 \mu\text{S cm}^{-1}$ , sin carbonatos, sin estructura (grano simple), muy pocos poros tubulares finos y gruesos de sistemas radiculares primarios, densidad de raíces de de 1-5 raíces  $\text{dm}^{-2}$ .

Hay acumulación de materia orgánica tipo mull por colonización primaria de líquenes y algas, así como por humificación de hojas y depositación de suelo erosionado de la ladera. En horizontes con textura arenosa se observa eflorescencia de sales que muestran evidencias de procesos de disolución - precipitación.

Perfil de la terraza baja (VM75P2): tiene desarrollo radicular profundo, bien drenado, homogéneo, color café claro, con límites entre horizontes rectos y claros que representan diferentes etapas de deposición.

**VM75P2C1:** de 0 a 18 cm de profundidad, color café amarillento ligero en húmedo (10 YR 5/4), textura franco arcillo- limosa (CRL) pH de 7.26, CE de  $340 \mu\text{S cm}^{-1}$ , carbonatos del 2 al 10 %, estructura laminar gruesa que rompe a subangular, estabilidad de agregados media, presencia común de poros finos y gruesos tubulares, densidad de raíces de 25 a 50 raíces  $\text{dm}^{-2}$ , límite claro y uniforme.

**VM75P2C2:** de 18 a 40/45 cm de profundidad, mismo color, textura, presencia de carbonatos y estabilidad de agregados que el anterior, pH de 7.49, CE de  $2,310 \mu\text{S cm}^{-1}$ , estructura laminar gruesa y en bloques subangulares gruesos, poros tubulares grandes y finos comunes , densidad de raíces de 25 a 50 raíces  $\text{dm}^{-2}$ , límite claro y uniforme.

**VM75P2C3:** de 40/45 a 100 cm, mismas propiedades de color, textura, presencia de carbonatos, estabilidad de agregados y estructura que los anteriores, pH de 7.52, CE de  $2,770 \mu\text{S cm}^{-1}$ , muy pocos poros tubulares gruesos, densidad de raíces de 5 a 10 raíces  $\text{dm}^{-2}$ .

Las texturas de los horizontes favorecen una capacidad de agua disponible muy alta y buenas condiciones de drenaje, el tipo de humus es mull. Se tiene un lavado de sales hacia abajo en el perfil como se observa por los datos de la conductividad eléctrica.

#### Valenciana-8 (VM16), sitio 14 en figura 4.1

Forman una planicie de aproximadamente 4 Has de extensión (Figura A4-4) ubicada en la cañada de Valenciana, se llega por un camino de terracería en el km 1 de la carretera a Dolores Hidalgo.

Los jales tienen un volumen de 3.26 Mt, son residuos de la flotación “bulk”, el tamaño de grano es el 80 % menor a 250  $\mu\text{m}$ . proceden de la parte central de la veta Madre y tienen aproximadamente 16 años de abandono.

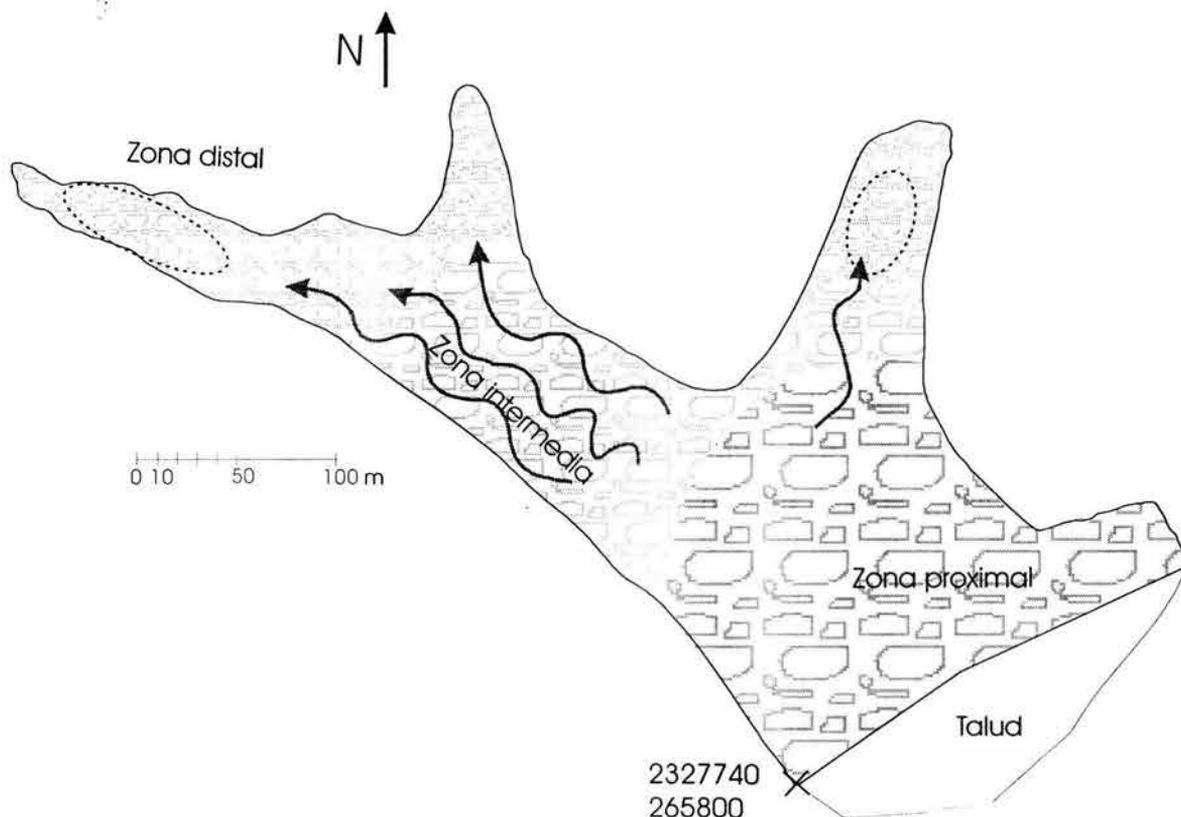


Figura A4-4. Mapa de los jales de Valenciana-8 (VM16).

Fueron construídos por el método aguas arriba y se levantó una cortina con clastos gruesos, se aprecia que estos clastos presentan alteración argílica y propilítica. Debido al mecanismo de

construcción, se aprecia un desnivel de aproximadamente 2 m desde la cortina de la presa hacia la zona distal. Se tiene un gradiente de los tamaños de partícula desde predominancia de arenas en la zona proximal a arcillas en la distal. El depósito cuenta con obras para desviar las corrientes principales de la cuenca, lo que minimiza los riesgos de erosión hídrica; el drenaje dentro de la planicie ocasiona una redistribución de los materiales, movilizandolos hacia zonas distales.

A través de una cartografía realizando lecturas en nodos cada 10 metros se delimitaron cuatro zonas:

**Zona proximal.** De textura gruesa, se alternan horizontes arenosos de más de 3 cm y arcillosos finos de pocos mm. En los horizontes arcillosos se aprecia eflorescencia de sales. Se observa colonización por huizaches y pastos.

**Zona de dunas.** La erosión eólica deposita arenas que forman dunas, la alta permeabilidad permite un drenado rápido.

**Zona intermedia.** De textura limosa, se aprecian arroyos que forman tajos hasta de 1 m de profundidad donde queda expuesta una estratigrafía muy compleja, en los estratos de textura arcillosa se aprecia eflorescencia de sales.

**Zonas distales.** Se tiene acumulación del agua que escurre en toda la planicie y de las sustancias arrastradas en solución. Debido a la textura fina, es impermeable y presenta inundación estacional, se observa desarrollo de plantas acuáticas y algas; la especie dominante son los tules (*Typha sp.*). En tiempo de secas, las arcillas se fracturan permitiendo la difusión de oxígeno, cuando esta zona se encuentra inundada se aprecian coloraciones azules y gris metálico del ión ferroso así como agregados negros que al reaccionar con HCl desprenden olor característico a sulfuros, evidencia de sulfato reducción.

Se describió un perfil en la zona proximal, con exposición Este, casi plano (2 % de inclinación), somero, desarrollo de estructura débil, los estratos arenosos se encontraban y los arcillosos húmedos donde se observó eflorescencia de sales. En los estratos arcillosos que alguna vez estuvieron expuestos a la atmósfera se observó una capa muy delgada de óxidos que indica oxidación. Las condiciones de aireación y capacidad de retención de humedad contrastan en los estratos arenoso, bien aireados y baja capacidad de retención de humedad y lo arcilloso, que retienen agua y están pobremente aireados. Se describen sólo los dos primeros horizontes.

**VM16PC1:** de 0 a 0.5/4 cm de profundidad, color gris pardo ligero en húmedo (2.5Y 6/2), textura franco arcillosa (CR), pH de 7.58, CE de 3,100  $\mu\text{S cm}^{-1}$ , carbonatos del 10 al 25 %,

estructura subangular en bloques moderada, muy pocos poros tubulares finos, densidad de raíces de 10 a 25 raíces  $\text{dm}^{-2}$  sólo en zonas muy localizadas donde crece pasto, límite claro y uniforme.

**VM16PC2:** de 0.5/4 a 8/16 cm de profundidad, color café grisáceo en húmedo (2.5Y 5/2), textura franco arenosa (CA), pH de 7.36, CE de 1,100  $\mu\text{S cm}^{-1}$ , presencia de carbonatos del 0.5 al 2 %, estructura subangular moderada en bloques finos, muy pocos poros tubulares finos, raíces muy localizadas sólo donde crece pasto.

#### **El Cedro VMS0, sitio 20 en figura 4.1**

Al Este de la ciudad de Guanajuato en la comunidad de Calderones existen 4 planicies de jales escalonadas que en total ocupan un área de 27 has, con un volumen aproximado de 16 Mt.

Se describió el depósito más reciente ya que las otras planicies se riegan continuamente, residuos del proceso de flotación “bulk” con un tamaño de grano del 80% < 125  $\mu\text{m}$ . Se asientan sobre una formación litológica impermeable, el conglomerado rojo del Terciario. Se tiene una clasificación textural. La característica más notable de estos depósitos es la heterogeneidad interestratos debido a la procedencia tan diversa de los materiales.

En forma de terraza rellenando una cañada, con una altura del talud de 30 m. El perfil se encontraba seco con exposición W, no se observan rocas en superficie, se aprecia eflorescencia de sales en estratos arcillosos. Se observa una capa muy delgada (1 mm) de color rojo de óxidos entre estratos arcillosos y arenosos que muestran procesos de oxidación de la pirita.

**VMS0PC1:** de 0 a 4 cm de profundidad, color gris en húmedo (5 Y 5/1), textura franco arcillo arenosa (CRA), pH de 7.52, CE de 1,010  $\mu\text{S cm}^{-1}$ , carbonatos del 2 - 10 %, sin estructura (masiva), pocos poros tubulares finos a medios, densidad de raíces media, límite abrupto y uniforme.

**VMS0PC2:** de 4 a 20 cm de profundidad, color gris en húmedo (5Y 5/1), textura franco arenosa (CA), pH de 7.39, CE de 890  $\mu\text{S cm}^{-1}$ , carbonatos del 2 - 10% , sin estructura (masiva), muy pocos poros tubulares finos, densidad de raíces baja, límite abrupto y uniforme.

## ANEXO 5

## Anexo 5. Resultados del capítulo 5.

Cuadro A5-1. Propiedades registradas en campo de las muestras estudiadas en capítulos 5 y 6.

Muestra	Descripción	Textura	Color	% CaCO <sub>3</sub>
LL100-1	Veta La Luz 100 años (1)	CR	10 YR3/4	10-25
LL100-3	Veta La Luz 100 años (3)	CRA	7.5 Y 7/1	10-25
LL100-4	Veta La Luz 100 años (4)	CRL	10 YR 5/3	10-25
LL100-5	Veta La Luz 100 años (5)	CLf	10 YR 4/2	10-25
LL100-6	Veta La Luz 100 años (6)	CRA	5 Y 6 /4	10-25
LS60-7	Veta La Sierra 60 años (1)	CRA	10 YR 4/3	5 -10
LS60-8	Veta La Sierra 60 años (2)	CRA	10 YR 4/2	5 -10
LS60-9	Veta La Sierra 60 años (3)	CLf	2.5 Y 4/2	5 -10
LS60-10	Veta La Sierra 60 años (4)	CLf	2.5 Y 4/2	5 -10
LS60-11	Veta La Sierra 60 años (5)	CLf	2.5 Y 4/2	5 -10
LS60-12	Veta La Sierra 60 años (6)	CLf	2.5 Y 4/2	5 -10
VM70P-13	Veta Madre 70 años (1)	CLf	10 YR 4/3	2-5
VM70P-14	Veta Madre 70 años (2)	CLf	10 YR 5/3	2-5
VM70P-15	Veta Madre 70 años (3)	CLf	10 YR 5/4	2-5
VM70P-16	Veta Madre 70 años (4)	CLf	10 YR 5/3	2-5
VM70P-17	Veta Madre 70 años (5)	CLf	10 YR 5/3	2-5
VM70P-18	Veta Madre 70 años (6)	CRL	10 YR 6/4	2-5
VM70TJ-19	Veta Madre 70, transecto jara (30 cm)	CRA	10 YR 5/6	2-5
VM70TJ-20	Veta madre 70, transecto jara (60 cm)	CRA	10 YR 7/8	> 0.5
VM70TJ-21	Veta Madre 70, transecto jara (90 cm)	CLf	10 YR 5/3	2-5
VM0-22	Veta Madre 0, depósito reciente (1)	CRL	5 Y 5/2	5-10
VM0-23	Veta Madre 0, depósito reciente (2)	CLf	5 Y 4/3	5-10
VM0-24	Veta Madre 0, depósito reciente (3)	CLf	5 Y 4/3	5-10
VM70D-25	Veta Madre 70 años, distal (1)	CLf	10 YR 4/3	5-10
VM70D-26	Veta Madre 70 años, distal (2)	RL	10 YR 5/3	5-10
VM70D-27	Veta Madre 70 años, distal (3)	RL	10 YR 5/4	5-10
VM16P-28	Veta Madre 16 años, proximal (1)	CLf	2.5 Y 5/3	5-10
VM16P-29	Veta Madre 16 años, proximal (2)	CLf	2.5 Y 5/3	5-10
VM16P-30	Veta Madre 16 años, proximal (3)	C	5 y 4/3	5-10
VM16D-31	Veta Madre 16 años, distal (1)	R	5 Y 5/3	5 -10
VM16D-32	Veta Madre 16 años, distal (2)	R	5 Y 5/3	5-10
VM16D-33	Veta Madre 16 años, distal (3)	R	5 Y 5/3	5-10
VM4P-34	Veta Madre 4 años, proximal (1)	CRA	2.5 Y 4/2	5-10
VM4P-35	Veta Madre 4 años, proximal (2)	A	10 YR 4/3	5-10
VM4P-36	Veta Madre 4 años, proximal (3)	A	2.5 Y 5/2	5-10
VM4D-37	Veta Madre 4 años, distal (1)	R	5Y 5/2	5-10
VM4D-38	Veta Madre 4 años, distal (2)	CRL	5Y 5/2	5-10
VM4D-39	Veta Madre 4 años, distal (3)	RL	5Y 5/1	5-10
VM2P-40	Veta Madre 2 años, proximal (1)	CRA	5Y 4/1	5-10
VM2P-41	Veta Madre 2 años, proximal (2)	CRA	5Y 4/1	5-10
VM2P-42	Veta Madre 2 años, proximal (3)	CA	5Y 5/1	5-10
VM2D-43	Veta Madre 2 años, distal (1)	R	5Y 5/1	5-10
VM2D-44	Veta Madre 2 años, distal (2)	R	5Y 5/1	5-10
VM2D-45	Veta Madre 2 años, distal (3)	R	5Y 5/1	5-10

Cuadro A5-2. Análisis físicos y mineralogía

Muestra	$\delta_{\text{real}}(\text{g cm}^{-3})$	$\delta_{\text{aparente}}(\text{g cm}^{-3})$	% peso humedad	% vol. porosidad	Mineralogía
LL100-1	2.481	1.18	1.63	52	
LL100-3	2.689	1.31	0.11	51	Q, C, F, K, Cl, Hem
LL100-4	2.755	1.28	0.61	53	Q, C, F, K, Cl
LL100-5	2.602	1.21	0.50	54	
LL100-6	2.650	1.32	0.17	50	
LS60-7	2.604	0.97	0.88	63	
LS60-8	2.633	0.91	0.81	65	Q, F, C, K, Cl
LS60-9	2.692	0.97	0.85	64	
LS60-10	2.695	1.30	0.60	52	
LS60-11	2.725	1.50	0.29	45	Q, F, C, K, Cl, Hem
LS60-12	2.721	1.21	0.52	56	
VM70P-13	2.481	0.87	0.73	65	
VM70P-14	2.627	0.78	0.62	70	Q, F, C, K, Cl, Y
VM70P-15	2.570	0.92	0.55	64	
VM70P-16	2.702	1.18	0.51	56	
VM70P-17	2.772	1.06	0.41	62	
VM70P-18	2.481	0.99	0.90	60	Q, F, C, K, Cl
VM70TJ-19	2.581	1.13	0.43	56	Q, F, C, K, Cl, Y
VM70TJ-20	2.630	1.17	1.25	56	Q, F, K, Cl, Y, Hem
VM70TJ-21	2.775	1.31	1.34	53	Q, F, K, Cl, Y, Hem
VM0-22	2.579	LS	LS	LS	
VM0-23	2.464	LS	LS	LS	Q, F, C, K, Cl, Py
VM0-24	2.595	LS	LS	LS	
VM70D-25	2.608	1.63	-	38	
VM70D-26	2.537	1.57	-	38	
VM70D-27	2.471	1.65	-	33	Q, F, C, K, Cl, Py, Y, Hem
VM16P-28	2.693	1.38	0.34	45	
VM16P-29	2.684	1.35	0.41	50	Q, F, C, K, Cl
VM16P-30	2.656	1.26	0.69	53	
VM16D-31	2.489	1.64	1.17	34	
VM16D-32	2.622	1.71	1.54	35	
VM16D-33	2.524	1.68	2.16	33	Q, F, C, K, Cl, Py, Y, Hem
VM4P-34	2.650	1.29	0.85	48	
VM4P-35	2.626	1.36	0.43	52	Q, F, C, K, Cl, Py
VM4P-36	2.540	1.32	0.57	45	
VM4D-37	2.501	1.61	-	28	Q, F, C, K, Cl, Py, Y, Hem
VM4D-38	2.591	1.72	-	35	
VM4D-39	2.673	1.66	-	32	
VM2P-40	2.636	-	-	-	Q, F, C, K, Cl, Py
VM2P-41	2.654	-	-	-	
VM2P-42	2.647	-	-	-	
VM2D-43	2.667	-	-	-	Q, F, C, K, Cl, Py, Y
VM2D-44	2.725	-	-	-	
VM2D-45	2.542	-	-	-	

LS- lodos saturados, Q – cuarzo, F- feldespato, C- calcita, K- caolinita, Cl- clorita, Py – piritita, Hem- hematita, Y – yeso.

Cuadro A5-3. Elementos mayores totales (% de óxidos)

Mta	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O
LL100-1	64.65	4.90	3.14	0.27	0.15	2.29	11.90	0.40
LL100-3	64.90	1.90	0.92	0.11	0.10	0.95	17.89	0.25
LL100-4	66.01	3.85	2.71	0.23	0.09	1.97	12.59	0.31
LL100-5	64.32	3.39	1.89	0.20	0.09	1.33	12.66	0.41
LL100-6	72.51	2.42	1.09	0.14	0.08	1.08	12.16	0.27
LS60-7	71.35	8.62	2.93	0.43	0.13	1.55	4.08	0.95
LS60-8	63.58	11.88	4.87	0.60	0.14	1.77	3.94	1.44
LS60-9	62.35	9.35	3.67	0.48	0.17	1.84	6.69	0.98
LS60-10	69.30	9.72	3.61	0.48	0.18	1.92	4.79	0.96
LS60-11	74.69	7.97	3.13	0.42	0.19	1.67	4.59	0.73
LS60-12	63.15	9.68	3.67	0.50	0.18	1.92	8.28	0.97
VM70P-13	83.71	3.76	2.39	0.17	0.06	0.38	1.92	0.30
VM70P-14	83.91	4.72	2.68	0.20	0.09	0.44	1.47	0.31
VM70P-15	84.71	4.71	3.00	0.23	0.06	0.44	1.47	0.30
VM70P-16	87.61	3.76	2.13	0.16	0.06	0.36	1.35	0.26
VM70P-17	87.73	3.50	2.09	0.15	0.05	0.33	0.85	0.26
VM70P-18	88.52	3.44	2.41	0.15	0.05	0.29	0.45	0.31
VM70TJ-19	77.61	6.50	3.14	0.27	0.11	0.60	3.80	0.35
VM70TJ-20	87.54	3.99	2.47	0.17	0.07	0.35	1.36	0.33
VM70TJ-21	88.18	3.43	2.10	0.15	0.05	0.29	1.47	0.26
VM0-22	73.61	6.04	2.92	0.32	0.12	2.11	6.63	0.32
VM0-23	73.49	5.45	2.77	0.31	0.13	1.95	6.12	0.53
VM0-24	76.84	7.69	3.74	0.37	0.10	1.20	3.72	0.93
VM70D-25	75.73	5.44	2.63	0.29	0.12	1.90	5.35	0.44
VM70D-26	76.66	6.22	3.67	0.31	0.13	0.94	4.67	0.43
VM70D-27	75.08	5.77	3.95	0.30	0.15	0.80	4.93	0.25
VM16P-28	74.61	6.57	2.68	0.36	0.11	1.96	5.30	0.65
VM16P-29	73.15	7.10	2.84	0.38	0.13	2.08	5.02	0.64
VM16P-30	72.86	6.79	2.91	0.38	0.11	2.00	5.97	0.63
VM16D-31	57.45	11.70	5.86	0.62	0.18	4.51	6.09	0.70
VM16D-32	67.44	8.41	3.78	0.46	0.14	2.62	6.15	0.65
VM16D-33	61.02	10.49	5.25	0.57	0.16	3.92	6.18	0.68
VM4P-34	79.06	4.53	2.17	0.24	0.10	1.54	5.50	0.29
VM4P-35	84.80	2.99	2.01	0.14	0.11	0.92	3.26	0.33
VM4P-36	83.83	3.72	1.65	0.19	0.09	1.18	4.25	0.28
VM4D-37	63.09	9.38	4.61	0.46	0.19	3.24	6.80	0.29
VM4D-38	74.89	5.42	2.63	0.30	0.13	1.90	5.84	0.30
VM4D-39	72.01	6.07	3.05	0.32	0.13	2.31	6.03	0.37
VM2P-40	83.22	3.55	1.44	0.18	0.10	1.19	3.74	0.20
VM2P-41	80.06	4.79	2.03	0.22	0.13	1.48	4.24	0.16
VM2P-42	84.76	3.30	1.55	0.18	0.10	1.14	3.50	0.17
VM2D-43	65.92	9.29	4.27	0.41	0.23	2.95	5.37	0.24
VM2D-44	65.27	9.49	4.27	0.41	0.21	2.83	5.47	0.24
VM2D-45	70.45	7.17	3.50	0.35	0.18	2.34	5.59	0.25

Cuadro A5-3. Continuación, % de óxidos de elementos mayores totales y de pérdida por calcinación (PPC), especies de S en mg kg<sup>-1</sup>.

Mta	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	% MO	S sulfato	S sulfuro	PPC	% CaCO <sub>3</sub>
LL100-1	0.82	0.05	1.32	130	< 100	12.20	18.33
LL100-3	0.46	0.02	0.43	70	< 100	13.80	24.32
LL100-4	0.81	0.05	2.78	150	< 100	12.40	18.76
LL100-5	0.67	0.06	3.47	220	< 100	14.80	20.41
LL100-6	0.62	0.02	0.61	40	< 100	13.90	25.89
LS60-7	2.90	0.11	4.92	230	< 100	7.60	4.11
LS60-8	2.70	0.12	4.31	150	< 100	9.30	6.01
LS60-9	2.98	0.11	4.97	270	< 100	10.30	7.43
LS60-10	2.94	0.10	3.52	150	< 100	7.50	3.95
LS60-11	2.67	0.07	1.09	80	< 100	3.70	3.01
LS60-12	3.06	0.10	2.46	180	< 100	6.90	7.88
VM70P-13	1.38	0.06	3.50	570	< 100	5.90	3.39
VM70P-14	1.48	0.06	2.04	440	< 100	4.40	1.99
VM70P-15	1.60	0.05	1.88	540	< 100	4.10	2.08
VM70P-16	1.33	0.04	0.86	440	< 100	3.10	2.61
VM70P-17	1.28	0.05	2.01	350	< 100	3.90	1.61
VM70P-18	1.36	0.04	1.27	520	< 100	3.10	0.46
VM70TJ-19	1.68	0.06	0.41	2520	< 100	4.70	5.53
VM70TJ-20	1.42	0.04	0.37	550	< 100	2.10	0.35
VM70TJ-21	1.29	0.03	0.54	2280	< 100	2.40	2.71
VM0-22	2.02	0.06	0.87	560	2670	7.20	7.67
VM0-23	1.99	0.06	0.63	1650	1250	6.00	6.73
VM0-24	1.63	0.08	0.62	1160	1360	5.50	8.14
VM70D-25	1.98	0.06	1.16	1550	< 100	5.70	7.42
VM70D-26	1.78	0.07	1.07	1470	2440	5.30	7.96
VM70D-27	1.74	0.07	1.32	2080	2980	5.80	7.87
VM16P-28	2.22	0.07	0.62	350	< 100	5.40	6.64
VM16P-29	2.13	0.08	0.90	280	< 100	5.70	7.34
VM16P-30	2.16	0.08	0.84	120	< 100	6.10	7.23
VM16D-31	2.58	0.12	1.30	2560	< 100	8.90	4.75
VM16D-32	2.35	0.10	1.15	1100	< 100	7.30	7.78
VM16D-33	2.54	0.11	1.18	1250	1350	8.00	10.41
VM4P-34	1.82	0.04	0.72	440	380	5.50	8.41
VM4P-35	1.36	0.03	0.58	430	135	3.10	1.84
VM4P-36	1.69	0.04	0.56	250	< 100	3.80	4.75
VM4D-37	2.30	0.09	1.11	1450	3050	8.70	9.23
VM4D-38	2.06	0.06	0.91	1230	1220	6.60	8.00
VM4D-39	2.02	0.06	0.89	3430	1660	6.50	9.41
VM2P-40	1.71	0.04	0.57	410	< 100	4.20	5.51
VM2P-41	1.92	0.05	0.64	560	440	4.80	4.85
VM2P-42	1.56	0.03	0.48	200	710	4.60	5.45
VM2D-43	2.49	0.08	0.91	1050	4680	6.20	6.21
VM2D-44	2.58	0.08	0.86	1420	4830	6.50	3.73
VM2D-45	2.40	0.07	0.89	950	3710	5.90	6.11

Cuadro A5-4. Datos de extractos acuosos 1:5, C.E. (conductividad eléctrica en microsiemens/cm), todos los resultados en mg L<sup>-1</sup>.  
 MOD: materia orgánica disuelta.

Muestra	pH	C.E.	Ca	Mg	Na	K	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	MOD	Al	Si	Fe	Mn	Cu	Zn
LL100-1	8.14	169.20	30.95	3.10	1.33	3.05	79.30	14.44	15.54	0.87	0.40	3.19	0.40	0.01	0.06	0.04
LL100-3	9.08	116.20	27.65	2.00	2.58	5.86	100.65	18.29	3.68	0.71	1.16	3.83	1.21	0.00	0.06	0.12
LL100-4	8.29	161.20	31.55	2.90	0.45	5.06	115.90	9.62	12.52	0.64	0.38	7.25	0.64	0.00	0.05	0.10
LL100-5	7.17	279.00	53.20	1.60	1.23	7.08	158.60	13.47	31.76	1.48	0.27	6.81	0.54	0.23	0.04	0.05
LL100-6	8.04	102.25	21.45	1.90	0.55	4.03	67.10	11.55	6.96	0.43	1.46	5.39	2.53	0.05	0.03	0.14
LS60-7	7.19	296.00	41.40	3.90	2.21	29.79	146.40	11.55	63.51	1.7	0.59	8.03	1.32	0.94	0.07	0.12
LS60-8	7.27	344.50	48.00	5.00	3.96	18.77	195.20	32.72	21.07	1.63	0.13	8.90	0.59	0.63	0.05	0.03
LS60-9	7.34	347.50	53.05	3.00	3.84	38.55	186.05	26.95	62.70	1.6	0.27	8.80	1.08	0.73	0.08	0.10
LS60-10	7.58	279.00	44.20	2.10	3.39	13.52	146.40	28.87	21.26	1.66	0.13	7.20	0.78	0.27	0.08	0.07
LS60-11	8.58	111.75	21.25	1.85	3.19	4.78	73.20	26.95	2.98	0.59	1.61	7.43	2.49	0.20	0.07	0.25
LS60-12	8.17	334.50	36.55	3.20	5.52	43.56	115.90	48.12	48.92	0.83	0.40	5.13	1.29	0.09	0.11	0.05
VM70P-13	7.51	336.50	51.05	3.25	2.66	33.04	179.95	39.46	47.69	1.4	0.24	11.31	1.71	0.28	0.11	0.09
VM70P-14	7.67	290.00	35.55	2.30	3.11	38.05	207.40	32.72	11.53	0.59	0.39	10.80	2.08	0.14	0.07	0.09
VM70P-15	7.67	260.00	43.25	1.65	3.31	24.03	164.70	45.24	3.78	0.36	0.19	8.88	0.91	0.05	0.07	0.04
VM70P-16	8.01	199.50	28.30	1.60	0.40	15.12	97.60	13.47	27.57	0.68	0.75	16.64	2.90	0.10	0.08	0.13
VM70P-17	7.47	298.50	44.30	2.45	1.15	18.12	143.35	10.59	36.49	1.13	0.31	12.50	1.24	0.29	0.07	0.06
VM70P-18	7.76	236.00	32.45	1.65	0.68	15.52	97.60	13.47	44.28	0.59	0.43	10.11	3.49	0.13	0.06	0.07
VM70TJ-19	7.82	2740.00	675.00	5.10	2.01	16.22	48.80	12.51	1997.58	0.66	0.00	8.00	0.09	0.04	0.05	0.03
VM70TJ-20	7.68	298.50	40.75	1.10	0.53	10.11	64.05	11.55	66.28	0.23	0.00	10.27	0.67	0.00	0.02	0.01
VM70TJ-21	7.85	2095.00	490.50	1.60	1.91	6.23	36.60	13.47	1412.96	0.35	0.00	9.50	0.07	0.00	0.04	0.03
VM0-22	8.39	565.00	48.50	14.49	13.05	8.46	61.00	13.47	172.50	0.69	0.00	2.86	0.05	0.00	0.01	0.01
VM0-23	8.05	1995.00	314.00	60.97	16.56	12.02	42.70	17.32	1287.76	0.42	0.00	3.24	0.04	0.00	0.02	0.02
VM0-24	8.05	1322.00	237.00	41.98	12.80	11.51	45.75	15.40	965.82	0.71	0.00	3.88	0.08	0.03	0.01	0.02

Cuadro A5-4. Continuación

Muestra	pH	C.E.	Ca	Mg	Na	K	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	MOD	Al	Si	Fe	Mn	Cu	Zn
VM70D-25	7.76	1598.00	317.50	19.99	14.55	11.87	73.20	14.44	1025.44	1.03	0.03	13.08	0.15	0.05	0.04	0.02
VM70D-26	8.98	903.50	165.50	2.35	11.54	3.38	57.95	14.44	470.99	0.83	0.05	14.72	0.16	0.00	0.03	0.01
VM70D-27	8.66	1776.50	459.00	2.90	14.30	3.81	64.05	19.25	1331.48	0.73	0.07	11.46	0.08	0.00	0.03	0.02
VM16P-28	8.29	453.00	43.50	20.49	1.88	5.58	54.90	10.59	150.04	0.74	0.08	2.58	0.09	0.00	0.00	0.01
VM16P-29	8.20	372.00	42.95	14.49	1.35	6.93	67.10	11.55	137.12	0.78	0.11	2.90	0.10	0.00	0.01	0.01
VM16P-30	8.40	152.50	19.95	3.65	1.63	4.81	79.30	10.59	13.31	0.71	0.27	3.78	0.40	0.00	0.01	0.01
VM16D-31	8.53	3095.00	412.00	224.91	102.87	46.31	39.65	46.20	2639.11	0.71	0.16	2.40	0.12	0.00	0.03	0.02
VM16D-32	7.99	1324.00	216.50	60.97	8.03	19.78	48.80	11.55	830.68	0.48	0.00	2.76	0.11	0.00	0.02	0.01
VM16D-33	8.24	2060.00	308.50	100.96	62.72	31.29	42.70	30.80	1657.39	0.53	0.00	2.89	0.10	0.00	0.02	0.02
VM4P-34	8.11	481.00	69.00	11.00	2.18	6.01	57.95	9.62	147.06	0.52	0.00	2.56	0.09	0.00	0.01	0.01
VM4P-35	8.61	403.50	56.00	11.00	0.63	2.28	27.45	9.62	202.70	0.69	0.00	1.66	0.16	0.00	0.01	0.02
VM4P-36	8.51	296.50	42.35	7.95	0.43	6.01	51.85	9.62	115.26	0.12	0.10	3.82	0.13	0.00	0.00	0.01
VM4D-37	8.02	1767.00	365.50	85.96	28.60	23.78	51.85	18.29	1506.36	0.83	0.06	2.82	0.15	0.20	0.02	0.02
VM4D-38	8.17	1655.50	422.00	66.47	19.32	23.28	36.60	17.32	1562.74	0.59	0.00	3.40	0.09	0.02	0.01	0.02
VM4D-39	8.38	2220.00	475.00	79.47	80.54	30.29	30.50	51.01	1937.05	0.53	0.00	3.54	0.09	0.00	0.02	0.02
VM2P-40	7.75	504.50	60.60	22.94	7.96	4.71	39.65	7.70	177.18	0.36	0.00	2.29	0.19	0.00	0.01	0.03
VM2P-41	7.80	601.00	96.00	32.79	9.48	6.39	39.65	7.70	280.90	0.27	0.00	2.72	0.17	0.00	0.01	0.04
VM2P-42	7.91	258.50	35.15	10.85	1.82	2.34	30.50	3.85	86.43	0.39	0.00	2.38	0.18	0.00	0.01	0.04
VM2D-43	7.65	1207.00	252.50	107.96	29.88	19.42	73.20	7.70	849.18	0.64	0.00	3.57	0.10	0.83	0.01	0.05
VM2D-44	7.65	1552.50	309.50	227.41	27.76	16.00	70.15	8.66	1244.60	0.51	0.00	3.85	0.11	1.28	0.02	0.06
VM2D-45	7.67	1292.00	262.00	80.47	29.73	16.95	54.90	2.89	764.91	0.57	0.00	3.44	0.09	0.54	0.01	0.05

Cuadro A5-5. Promedio de duplicados de capacidad de intercambio catiónico (todos en  $\text{mmol}_c \text{kg}^{-1}$ )

Muestra	Ca	Mg	Na	K
LL100-1	164.47	4.44	2.18	1.12
LL100-3	148.01	1.17	2.09	0.41
LL100-4	191.92	5.08	1.93	1.21
LL100-5	160.47	1.81	1.70	1.60
LL100-6	141.82	0.71	1.82	0.31
LS60-7	94.74	3.66	1.89	2.95
LS60-8	153.35	6.13	1.85	3.91
LS60-9	97.32	3.03	1.92	4.41
LS60-10	74.69	2.26	1.66	1.98
LS60-11	56.35	1.05	1.72	0.57
LS60-12	120.61	3.84	1.96	5.23
VM70P-13	96.05	3.23	1.36	4.83
VM70P-14	91.04	2.98	1.30	8.89
VM70P-15	88.74	2.16	1.54	3.86
VM70P-16	88.64	2.46	1.60	2.19
VM70P-17	56.36	2.19	1.28	1.62
VM70P-18	32.69	1.38	1.32	1.43
VM70TJ-19	186.05	1.25	1.32	1.39
VM70TJ-20	21.92	0.77	1.26	1.26
VM70TJ-21	107.81	0.64	1.68	0.84
VM0-22	136.99	8.87	2.38	1.23
VM0-23	123.04	7.72	2.29	0.90
VM0-24	133.50	7.98	2.43	1.06
VM70D-25	194.58	6.19	2.75	2.63
VM70D-26	181.30	1.56	3.08	1.17
VM70D-27	186.16	1.10	2.94	1.11
VM16P-28	109.65	9.78	2.20	0.94
VM16P-29	156.39	12.93	2.40	1.65
VM16P-30	162.15	0.61	2.31	1.38
VM16D-31	201.85	60.20	7.66	4.81
VM16D-32	181.53	38.57	2.80	2.48
VM16D-33	180.02	17.00	4.79	3.46
VM4P-34	105.43	2.38	2.08	0.63
VM4P-35	31.38	3.67	1.82	0.23
VM4P-36	88.44	2.80	1.98	0.52
VM4D-37	184.66	33.03	3.16	2.81
VM4D-38	183.80	19.21	2.95	1.95
VM4D-39	218.08	11.79	4.99	2.29
VM2P-40	69.48	15.76	1.96	0.47
VM2P-41	111.15	7.94	2.45	0.79
VM2P-42	33.51	1.07	1.57	0.25
VM2D-43	152.27	54.94	3.05	2.42
VM2D-44	116.98	25.39	2.81	2.11
VM2D-45	157.42	19.51	3.04	1.92

Cuadro A5-6. Estimación de la capacidad de neutralización neta de acidez (CNNA), reportada en kg-eq  $\text{CaCO}_3 \text{ t}^{-1}$ , se utilizó una base de cálculo de 100 g. CGA: capacidad de generación de acidez

Muestra	% $\text{CaCO}_3$	g Ca en $\text{CaCO}_3$	% $\text{CaCO}_3$ corregida	Moles $\text{CaCO}_3$	CGA por $\text{FeS}_2$	CNNA
LL100-1	18.33	6.67	16.68	0.17	0.00025	166.59
LL100-3	24.32	9.14	22.84	0.23	0.00025	228.13
LL100-4	18.76	6.73	16.83	0.17	0.00025	168.07
LL100-5	20.41	7.52	18.80	0.19	0.00025	187.78
LL100-6	25.89	9.79	24.47	0.24	0.00025	244.44
LS60-7	4.11	1.26	3.16	0.03	0.00025	31.37
LS60-8	6.01	1.79	4.47	0.04	0.00025	44.41
LS60-9	7.43	2.58	6.45	0.06	0.00025	64.22
LS60-10	3.95	1.28	3.20	0.03	0.00025	31.71
LS60-11	3.01	0.98	2.45	0.02	0.00025	24.23
LS60-12	7.88	2.67	6.67	0.07	0.00025	66.46
VM70P-13	3.39	0.97	2.43	0.02	0.00025	24.01
VM70P-14	1.99	0.43	1.08	0.01	0.00025	10.53
VM70P-15	2.08	0.48	1.19	0.01	0.00025	11.67
VM70P-16	2.61	0.69	1.72	0.02	0.00025	16.95
VM70P-17	1.61	0.42	1.04	0.01	0.00025	10.16
VM70P-18	0.46	0.05	0.13	0.00	0.00025	1.04
VM70TJ-19	5.53	1.43	3.59	0.04	0.00025	35.62
VM70TJ-20	0.35	0.05	0.13	0.00	0.00025	1.01
VM70TJ-21	2.71	0.63	1.57	0.02	0.00025	15.46
VM0-22	7.67	2.52	6.29	0.06	0.01669	46.21
VM0-23	6.73	2.18	5.46	0.05	0.00781	46.79
VM0-24	8.14	2.71	6.78	0.07	0.00850	59.25
VM70D-25	7.42	2.17	5.43	0.05	0.00025	54.06
VM70D-26	7.96	2.45	6.12	0.06	0.01525	45.98
VM70D-27	7.87	2.38	5.95	0.06	0.01863	40.88
VM16P-28	6.64	2.22	5.54	0.06	0.00025	55.13
VM16P-29	7.34	2.31	5.77	0.06	0.00025	57.46
VM16P-30	7.23	2.24	5.61	0.06	0.00025	55.81
VM16D-31	4.75	1.07	2.68	0.03	0.00025	26.53
VM16D-32	7.78	2.37	5.93	0.06	0.00025	59.09
VM16D-33	10.41	3.43	8.58	0.09	0.00844	77.32
VM4P-34	8.41	2.94	7.35	0.07	0.00238	71.10
VM4P-35	1.84	0.61	1.52	0.02	0.00084	14.35
VM4P-36	4.75	1.54	3.86	0.04	0.00025	38.35
VM4D-37	9.23	2.94	7.34	0.07	0.01906	54.31
VM4D-38	8.00	2.44	6.11	0.06	0.00763	53.47
VM4D-39	9.41	2.87	7.17	0.07	0.01038	61.32
VM2P-40	5.51	1.92	4.81	0.05	0.00025	47.83
VM2P-41	4.85	1.49	3.73	0.04	0.00275	34.52
VM2P-42	5.45	2.04	5.11	0.05	0.00444	46.67
VM2D-43	6.21	1.86	4.66	0.05	0.02925	17.31
VM2D-44	3.73	1.01	2.52	0.03	0.03019	-4.97
VM2D-45	6.11	1.80	4.50	0.05	0.02319	21.84

## ANEXO 6

## Anexo 6. Resultados del capítulo 6

Cuadro A6-1. Promedio de duplicados de metales totales y arsénico, todos en mg kg<sup>-1</sup>.

Los promedios se indican en negritas.

Muestra	As	Cd	Cu	Ni	Pb	Zn						
LL100-1	138	0.5	40.9	42	268	514						
LL100-3	32	0.4	15.8	10	60	144						
LL100-4	168	0.6	41.4	33	308	759						
LL100-5	41	0.4	22.8	21	101	317						
LL100-6	37	<b>83</b>	0.3	<b>0.4</b>	11.7	<b>26.5</b>	16	<b>24</b>	41	<b>155</b>	122	<b>371</b>
LS60-7	17	2.4	39.5	8	49	286						
LS60-8	21	2.1	53.4	13	50	237						
LS60-9	31	3.5	41.9	9	68	321						
LS60-10	28	4.5	56.9	11	111	535						
LS60-11	24	3.0	52.8	10	78	522						
LS60-12	30	<b>25</b>	2.4	<b>3.0</b>	41.0	<b>47.6</b>	7	<b>10</b>	65	<b>70</b>	308	<b>368</b>
VM70P-13	36	0.2	78.5	8	156	355						
VM70P-14	43	0.6	77.7	9	196	394						
VM70P-15	53	0.2	64.2	8	213	341						
VM70P-16	34	0.3	57.7	5	120	308						
VM70P-17	35	0.2	64.2	6	140	282						
VM70P-18	46	<b>41</b>	0.2	<b>0.2</b>	79.0	<b>68.1</b>	5	<b>7</b>	180	<b>168</b>	205	<b>314</b>
VM70TJ-19	77	0.0	66.0	11	248	573						
VM70TJ-20	51	0.1	62.3	6	228	219						
VM70TJ-21	43	0.0	91.8	9	173	355						
VM0-22	39	0.8	77.3	29	56	248						
VM0-23	45	0.9	75.4	28	52	258						
VM0-24	36	<b>40</b>	0.9	<b>0.9</b>	74.3	<b>75.7</b>	25	<b>27</b>	54	<b>54</b>	238	<b>248</b>
VM70D-25	51	0.1	72.4	16	115	330						
VM70D-26	50	0.5	58.7	14	101	741						
VM70D-27	62	<b>54</b>	0.8	<b>0.4</b>	78.7	<b>69.9</b>	14	<b>15</b>	106	<b>108</b>	421	<b>497</b>
VM16P-28	47	0.5	42.7	25	31	159						
VM16P-29	54	0.5	63.1	34	53	195						
VM16P-30	40	<b>47</b>	0.7	<b>0.6</b>	50.5	<b>52.1</b>	26	<b>28</b>	38	<b>41</b>	183	<b>179</b>
VM16D-31	79	0.5	133.6	63	109	242						
VM16D-32	53	0.6	66.8	36	52	236						
VM16D-33	71	<b>68</b>	0.6	<b>0.6</b>	103.5	<b>101.3</b>	53	<b>51</b>	79	<b>80</b>	228	<b>235</b>
VM4P-34	40	1.2	66.6	21	50	271						
VM4P-35	31	7.3	193.9	18	145	1129						
VM4P-36	38	<b>36</b>	1.5	<b>3.3</b>	83.8	<b>114.7</b>	16	<b>18</b>	66	<b>87</b>	291	<b>564</b>
VM4D-37	66	1.3	188.7	52	118	331						
VM4D-38	67	1.5	106.9	36	80	279						
VM4D-39	71	<b>38</b>	1.4	<b>1.4</b>	112.1	<b>135.9</b>	33	<b>41</b>	92	<b>97</b>	270	<b>294</b>
VM2P-40	10	0.6	33.9	11	35	190						
VM2P-41	13	1.0	44.2	13	41	196						
VM2P-42	15	<b>13</b>	1.4	<b>1.0</b>	66.9	<b>48.3</b>	8	<b>11</b>	57	<b>44</b>	272	<b>220</b>
VM2D-43	23	1.7	152.5	30	121	362						
VM2D-44	23	2.9	209.54	30	179	482						
VM2D-45	20	<b>22</b>	2.2	<b>2.3</b>	115.2	<b>159.1</b>	24	<b>28</b>	94	<b>131</b>	366	<b>403</b>

Cuadro A6-2. Concentraciones de As en las diferentes fracciones, todos en  $\text{mg kg}^{-1}$ . Se reporta el porcentaje del total de cada fracción considerando la suma de las fracciones.

Muestra	Soluble	% suma	Carbonatos	% suma	Oxidos	% suma
LL100-4	7.52	3.26	26.75	11.60	105.16	45.58
LL100-5	1.45	2.66	2.85	5.22	28.00	51.34
LL100-6	0.39	0.84	2.67	5.80	12.90	28.03
LS60-10	0.12	0.44	0.44	1.56	13.35	47.32
LS60-11	0.06	0.30	0.43	2.06	10.90	52.25
LS60-12	< 0.04	0.12	0.71	2.14	22.08	66.33
VM7016	0.51	1.73	3.03	10.37	22.34	76.51
VM70-17	0.18	0.46	0.83	2.17	25.34	66.23
VM70-18	0.33	0.43	10.45	13.46	58.92	75.87
VM0-22	< 0.04	0.08	0.74	1.52	11.57	23.80
VM0-23	< 0.04	0.07	0.56	1.04	14.72	27.18
VM0-24	< 0.04	0.09	0.47	1.00	9.76	20.99
VM16P-28	0.11	0.20	1.13	2.05	20.67	37.57
VM16P-29	0.14	0.27	1.22	2.41	21.17	41.88
VM16P-30	0.30	0.57	1.23	2.38	19.56	37.85
VM16D-31	< 0.04	0.04	1.55	1.58	41.73	42.56
VM16D-32	< 0.04	0.06	1.38	2.06	36.90	55.28
VM16D-33	< 0.04	0.05	1.21	1.38	42.61	48.33
VM4P-34	0.03	0.11	0.92	1.64	11.98	21.36
VM4P-35	< 0.04	0.09	0.52	1.21	4.70	10.88
VM4P-36	0.06	0.14	0.82	1.79	5.21	11.34
VM4D-37	< 0.04	0.04	3.00	2.67	25.64	22.83
VM4D-38	< 0.04	0.03	2.75	2.35	26.08	22.32
VM4D-39	< 0.04	0.04	2.80	2.57	23.06	21.22
VM2P-40	< 0.04	0.69	0.15	2.57	1.94	33.46
VM2P-41	< 0.04	0.50	0.24	2.94	2.69	33.52
VM2P-42	< 0.04	0.55	< 0.04	0.55	1.02	14.09
VM2D-43	< 0.04	0.19	0.64	2.97	6.27	29.31
VM2D-44	< 0.04	0.18	0.74	3.30	6.37	28.19
VM2D-45	< 0.04	0.48	0.53	6.38	4.02	48.22

Cuadro A6-2, continuación. Concentraciones de As en las diferentes fracciones, todos en  $\text{mg kg}^{-1}$ . Se reporta el porcentaje del total de cada fracción considerando la suma de las fracciones.

Muestra	Sulfuros	% suma	Residual	% suma	Suma	Total	Error
LL100-4	24.84	10.77	66.44	28.80	230.72	168	-15.73
LL100-5	7.30	13.39	14.94	27.39	54.55	41	-14.18
LL100-6	20.99	45.61	9.07	19.72	46.02	37	-10.86
LS60-10	6.81	24.15	7.49	26.53	28.22	28	-0.39
LS60-11	3.51	16.80	5.97	28.59	20.87	24	6.98
LS60-12	5.16	15.51	5.30	15.91	33.25	30	-5.14
VM7016	3.29	11.26	< 0.04	0.14	29.16	34	7.67
VM70-17	5.09	13.29	6.83	17.85	38.26	35	-4.45
VM70-18	5.52	7.10	2.44	3.14	77.65	77	-0.42
VM0-22	26.91	55.37	9.34	19.23	48.56	39	-10.92
VM0-23	29.60	54.66	9.23	17.04	54.10	45	-9.19
VM0-24	27.65	59.47	8.58	18.46	46.45	36	-12.67
VM16P-28	23.38	42.50	9.72	17.68	55.00	47	-7.84
VM16P-29	22.37	44.25	5.66	11.19	50.55	54	3.30
VM16P-30	20.04	38.78	10.55	20.42	51.67	40	-12.73
VM16D-31	31.37	32.00	23.35	23.81	98.01	79	-10.74
VM16D-32	18.86	28.26	9.57	14.33	66.71	53	-11.45
VM16D-33	28.75	32.61	15.56	17.65	88.13	71	-10.76
VM4P-34	33.72	60.12	9.42	16.79	56.07	40	-16.73
VM4P-35	30.89	71.47	7.07	16.35	43.19	31	-16.43
VM4P-36	31.40	68.38	8.43	18.36	45.92	38	-9.44
VM4D-37	35.50	31.61	48.13	42.86	112.27	66	-25.95
VM4D-38	53.26	45.57	34.75	29.73	116.83	67	-27.11
VM4D-39	50.69	46.63	32.11	29.54	108.66	71	-20.96
VM2P-40	3.62	62.59	< 0.04	0.69	5.71	10	27.34
VM2P-41	3.98	49.64	1.07	13.40	7.98	13	23.92
VM2P-42	4.62	63.67	1.54	21.15	7.18	15	35.23
VM2D-43	9.57	44.71	4.88	22.82	21.36	23	3.71
VM2D-44	10.55	46.69	4.89	21.64	22.56	23	0.98
VM2D-45	< 0.04	0.48	3.71	44.45	8.26	20	41.52

Cuadro A6-3. Concentraciones de Cu en las diferentes fracciones, todos en mg kg<sup>-1</sup>. Se reporta el porcentaje del total de cada fracción considerando la suma de las fracciones.

Muestra	Soluble	% suma	Carbonatos	% suma	Oxidos	% suma
LL100-4	< 0.05	0.13	5.93	9.11	15.96	40.91
LL100-5	< 0.05	0.23	2.00	16.12	9.40	42.75
LL100-6	< 0.05	0.34	2.38	11.68	3.21	21.72
LS60-10	1.00	2.93	3.99	23.46	20.15	59.06
LS60-11	< 0.05	0.16	7.16	28.23	14.39	47.19
LS60-12	< 0.05	0.24	5.93	10.44	12.55	59.74
VM7016	< 0.05	0.10	5.21	6.37	22.70	45.42
VM70-17	< 0.05	0.09	3.67	11.87	23.28	40.47
VM70-18	< 0.05	0.07	8.12	13.90	36.60	53.47
VM0-22	< 0.05	0.07	9.81	27.71	0.77	1.10
VM0-23	< 0.05	0.09	15.39	29.07	7.93	14.28
VM0-24	< 0.05	0.08	17.85	21.27	6.17	10.04
VM16P-28	< 0.05	0.13	7.89	20.60	8.45	22.80
VM16P-29	< 0.05	0.12	8.73	17.62	12.92	30.47
VM16P-30	< 0.05	0.11	7.79	25.47	6.68	15.11
VM16D-31	< 0.05	0.05	26.25	21.35	25.61	24.84
VM16D-32	< 0.05	0.08	14.07	19.28	28.92	43.88
VM16D-33	< 0.05	0.05	20.08	17.43	41.09	39.45
VM4P-34	< 0.05	0.07	12.61	10.67	5.51	7.61
VM4P-35	< 0.05	0.03	20.14	7.71	1.63	0.87
VM4P-36	< 0.05	0.05	7.13	36.21	1.93	2.09
VM4D-37	< 0.05	0.03	66.92	28.72	6.56	3.55
VM4D-38	< 0.05	0.04	36.34	29.04	9.88	7.81
VM4D-39	0.49	0.39	36.49	14.52	12.40	9.86
VM2P-40	< 0.05	0.12	6.27	24.69	5.85	13.54
VM2P-41	< 0.05	0.11	11.48	25.85	4.69	10.08
VM2P-42	< 0.05	0.07	17.36	23.10	2.60	3.88
VM2D-43	< 0.05	0.03	36.36	24.87	0.86	0.55
VM2D-44	< 0.05	0.02	51.50	24.77	< 0.05	0.02
VM2D-45	< 0.05	0.04	27.85	15.20	< 0.05	0.04

Cuadro A6-3 continuación. Concentraciones de Cu en las diferentes fracciones, todos en  $\text{mg kg}^{-1}$ . Se reporta el porcentaje del total de cada fracción considerando la suma de las fracciones.

Muestra	Sulfuros	% suma	Residual	% suma	Suma	Total	Error
LL100-4	6.60	16.91	10.48	26.86	38.96	41.4	3.01
LL100-5	2.89	13.14	7.65	34.78	21.93	22.8	1.99
LL100-6	6.61	44.68	2.54	17.14	14.75	11.7	-11.42
LS60-10	8.93	26.18	< 0.05	0.15	34.07	56.9	25.10
LS60-11	8.85	29.02	< 0.05	0.16	30.40	52.8	26.90
LS60-12	2.43	11.55	< 0.05	0.24	20.91	41.0	32.47
VM7016	11.67	23.34	10.35	20.70	49.92	57.7	7.19
VM70-17	19.79	34.40	10.74	18.67	57.47	64.2	5.55
VM70-18	12.38	18.08	11.29	16.50	68.39	79.0	7.22
VM0-22	48.28	68.41	11.66	16.52	70.52	77.3	4.59
VM0-23	25.90	46.65	6.26	11.27	55.48	75.4	15.22
VM0-24	29.79	48.51	7.55	12.30	61.37	74.3	9.56
VM16P-28	15.25	41.12	5.44	14.66	37.03	42.7	7.11
VM16P-29	17.00	40.10	3.70	8.72	42.36	63.1	19.63
VM16P-30	19.26	43.55	10.44	23.60	44.18	50.5	6.68
VM16D-31	30.52	29.61	20.65	20.03	103.04	133.6	12.93
VM16D-32	13.38	20.29	9.50	14.41	65.87	66.8	0.69
VM16D-33	23.46	22.52	19.47	18.70	104.10	103.5	-0.30
VM4P-34	45.25	62.55	8.93	12.35	72.30	66.6	-4.13
VM4P-35	148.96	78.90	18.01	9.54	188.74	193.9	1.35
VM4P-36	73.95	80.00	9.38	10.15	92.38	83.8	-4.88
VM4D-37	82.35	44.55	28.96	15.67	184.80	188.7	1.05
VM4D-38	61.18	48.34	19.10	15.09	126.50	106.9	-8.41
VM4D-39	59.37	47.25	16.91	13.46	125.65	112.1	-5.71
VM2P-40	19.88	46.01	11.15	25.82	43.15	33.9	-11.95
VM2P-41	24.47	52.61	5.82	12.51	46.46	44.2	-2.49
VM2P-42	38.68	57.58	8.48	12.62	67.11	66.9	-0.16
VM2D-43	75.53	47.98	44.62	28.34	157.37	152.5	-1.57
VM2D-44	119.02	57.47	36.48	17.62	207.00	209.5	0.61
VM2D-45	60.89	54.15	23.61	21.00	112.35	115.2	1.25

Cuadro A6-4. Concentraciones de Pb en las diferentes fracciones, todos en mg kg<sup>-1</sup>. Se reporta el porcentaje del total de cada fracción considerando la suma de las fracciones.

Muestra	Soluble	% suma	Carbonatos	% suma	Oxidos	% suma
LL100-4	<0.02	0.01	98.54	33.77	56.86	19.49
LL100-5	<0.02	0.02	15.27	11.76	23.02	17.73
LL100-6	<0.02	0.11	6.55	34.97	2.95	15.73
LS60-10	<0.02	0.02	7.95	7.91	40.02	39.83
LS60-11	<0.02	0.03	11.93	14.95	29.90	37.47
LS60-12	<0.02	0.03	3.56	5.44	15.67	23.99
VM7016	<0.02	0.02	22.48	18.03	57.25	45.92
VM70-17	<0.02	0.01	11.80	7.71	84.56	55.28
VM70-18	<0.02	0.01	54.82	20.00	106.64	38.90
VM0-22	<0.02	0.03	10.37	16.40	10.62	16.78
VM0-23	<0.02	0.04	6.43	12.63	12.58	24.71
VM0-24	<0.02	0.04	10.27	19.03	10.71	19.84
VM16P-28	<0.02	0.07	4.82	15.86	7.13	23.44
VM16P-29	<0.02	0.05	6.51	16.76	11.66	30.01
VM16P-30	<0.02	0.05	7.48	19.72	4.92	12.96
VM16D-31	<0.02	0.02	14.32	13.20	22.62	20.85
VM16D-32	<0.02	0.03	6.68	10.02	16.62	24.92
VM16D-33	<0.02	0.02	7.95	8.11	29.60	30.18
VM4P-34	<0.02	0.03	13.77	19.15	15.16	21.08
VM4P-35	<0.02	0.01	58.09	29.77	33.78	17.31
VM4P-36	<0.02	0.03	20.14	25.44	9.83	12.41
VM4D-37	<0.02	0.02	40.28	31.57	25.37	19.88
VM4D-38	<0.02	0.02	25.77	25.15	28.16	27.49
VM4D-39	<0.02	0.02	32.61	32.32	23.79	23.58
VM2P-40	<0.02	0.06	9.83	27.45	11.07	30.89
VM2P-41	<0.02	0.04	13.85	30.20	10.03	21.89
VM2P-42	<0.02	0.03	11.45	19.14	11.13	18.60
VM2D-43	<0.02	0.02	46.68	37.37	24.05	19.26
VM2D-44	<0.02	0.01	88.38	50.03	25.05	14.18
VM2D-45	<0.02	0.02	43.74	43.42	15.08	14.97

Cuadro A6-4 continuación. Concentraciones de Pb en las diferentes fracciones, todos en mg kg<sup>-1</sup>. Se reporta el porcentaje del total de cada fracción considerando la suma de las fracciones.

Muestra	Sulfuros	% suma	Residual	% suma	Suma	Total	% Error
LL100-4	25.13	8.61	111.26	38.13	291.80	308	2.68
LL100-5	16.10	12.40	75.44	58.09	129.83	101	-12.40
LL100-6	4.48	23.92	4.73	25.27	18.72	41	36.86
LS60-10	35.07	34.91	17.41	17.33	100.46	111	5.16
LS60-11	8.77	10.99	29.18	36.56	79.78	78	-1.01
LS60-12	28.54	43.68	17.54	26.85	65.31	65	-0.28
VM7016	8.48	6.80	36.46	29.24	124.67	120	-1.80
VM70-17	32.26	21.09	24.32	15.90	152.93	140	-4.48
VM70-18	12.46	4.55	100.22	36.56	274.15	180	-20.64
VM0-22	28.81	45.54	13.44	21.25	63.25	56	-6.08
VM0-23	21.36	41.98	10.50	20.64	50.88	52	1.17
VM0-24	23.03	42.67	9.94	18.42	53.95	54	0.06
VM16P-28	11.82	38.85	6.63	21.78	30.40	31	0.63
VM16P-29	14.04	36.17	6.61	17.01	38.81	53	15.71
VM16P-30	15.08	39.73	10.45	27.53	37.93	38	0.25
VM16D-31	48.07	44.31	23.46	21.62	108.46	109	0.46
VM16D-32	12.13	18.19	31.24	46.83	66.68	52	-12.31
VM16D-33	35.41	36.11	25.10	25.59	98.06	79	-10.64
VM4P-34	20.09	27.93	22.88	31.81	71.90	50	-18.16
VM4P-35	67.36	34.52	35.89	18.39	195.12	145	-14.61
VM4P-36	24.89	31.43	24.29	30.68	79.15	66	-9.03
VM4D-37	40.96	32.10	20.96	16.43	127.57	118	-3.86
VM4D-38	31.78	31.02	16.72	16.32	102.43	80	-12.35
VM4D-39	31.41	31.13	13.08	12.96	100.90	92	-4.64
VM2P-40	9.25	25.82	5.66	15.79	35.81	35	-1.23
VM2P-41	12.42	27.08	9.53	20.79	45.83	41	-5.34
VM2P-42	16.66	27.85	20.57	34.38	59.81	57	-2.41
VM2D-43	27.46	21.98	26.69	21.37	124.89	121	-1.51
VM2D-44	36.31	20.55	26.90	15.23	176.63	179	0.60
VM2D-45	20.52	20.38	21.38	21.22	100.71	94	-3.21

Cuadro A6-5. Concentraciones de Zn en las diferentes fracciones, todos en mg kg<sup>-1</sup>. Se reporta el porcentaje del total de cada fracción considerando la suma de las fracciones.

Muestra	Soluble	% suma	Carbonatos	% suma	Oxidos	% suma
LL100-4	<0.02	0.00	84.58	8.49	359.43	72.13
LL100-5	<0.02	0.00	17.40	3.84	104.35	46.12
LL100-6	<0.02	0.02	15.77	14.81	28.73	53.98
LS60-10	5.45	0.88	55.60	9.02	189.11	61.33
LS60-11	<0.02	0.00	109.30	17.11	222.68	69.72
LS60-12	<0.02	0.01	38.07	10.40	92.52	50.55
VM7016	<0.02	0.01	45.01	14.48	108.45	69.76
VM70-17	<0.02	0.01	31.46	9.76	101.34	62.86
VM70-18	<0.02	0.00	67.63	9.75	256.45	73.95
VM0-22	<0.02	0.01	11.85	3.33	10.79	6.06
VM0-23	<0.02	0.01	69.07	25.44	49.81	36.68
VM0-24	<0.02	0.01	34.97	11.43	22.81	14.90
VM16P-28	<0.02	0.01	33.41	16.03	48.84	46.88
VM16P-29	<0.02	0.01	39.14	16.61	66.83	56.70
VM16P-30	<0.02	0.01	32.42	14.49	40.73	36.42
VM16D-31	<0.02	0.01	32.45	12.66	50.34	39.28
VM16D-32	<0.02	0.01	28.76	8.84	87.75	53.96
VM16D-33	<0.02	0.01	33.67	9.52	90.01	50.92
VM4P-34	<0.02	0.00	49.25	11.69	59.31	28.15
VM4P-35	<0.02	0.00	187.76	13.83	137.08	20.19
VM4P-36	<0.02	0.01	28.77	7.43	29.81	15.40
VM4D-37	<0.02	0.00	83.41	18.78	48.94	22.03
VM4D-38	<0.02	0.00	84.28	20.24	66.51	31.94
VM4D-39	<0.02	0.01	69.01	17.32	63.91	32.07
VM2P-40	<0.02	0.01	12.43	4.06	21.95	14.34
VM2P-41	<0.02	0.01	20.09	5.85	23.78	13.85
VM2P-42	<0.02	0.00	8.86	1.84	15.52	6.44
VM2D-43	<0.02	0.00	55.80	10.98	41.53	16.34
VM2D-44	<0.02	0.00	79.27	11.61	34.20	10.02
VM2D-45	<0.02	0.00	43.34	8.13	27.16	10.19

Cuadro A6-5 continuación. Concentraciones de Zn en las diferentes fracciones, todos en mg kg<sup>-1</sup>. Se reporta el porcentaje del total de cada fracción considerando la suma de las fracciones.

Muestra	Sulfuros	% suma	Residual	% suma	Suma	Total	Error
LL100-4	23.66	2.37	169.44	17.00	637.11	759	8.71
LL100-5	39.89	8.82	186.47	41.21	348.09	317	-4.60
LL100-6	6.42	6.03	26.78	25.16	77.69	122	22.28
LS60-10	45.08	7.31	132.36	21.46	427.60	535	11.16
LS60-11	7.68	1.20	76.40	11.96	416.06	523	11.38
LS60-12	27.80	7.60	115.10	31.45	273.48	308	5.88
VM7016	9.67	3.11	39.34	12.65	202.47	308	20.70
VM70-17	25.39	7.88	62.90	19.51	221.09	282	12.04
VM70-18	18.64	2.69	94.37	13.61	437.09	573	13.46
VM0-22	162.41	45.62	160.16	44.99	345.21	248	-16.44
VM0-23	37.77	13.91	65.07	23.96	221.73	258	7.55
VM0-24	77.09	25.19	148.36	48.47	283.24	238	-8.72
VM16P-28	21.03	10.09	56.22	26.98	159.51	159	-0.19
VM16P-29	20.78	8.82	42.12	17.87	168.87	196	7.31
VM16P-30	29.81	13.33	79.97	35.75	182.94	183	0.06
VM16D-31	33.93	13.24	89.22	34.81	205.94	242	7.97
VM16D-32	19.67	6.05	101.29	31.14	237.47	236	-0.38
VM16D-33	23.41	6.62	116.42	32.93	263.51	228	-7.29
VM4P-34	95.36	22.63	158.14	37.53	362.06	271	-14.35
VM4P-35	672.28	49.52	223.50	16.46	1220.62	1129	-3.88
VM4P-36	179.60	46.40	119.03	30.75	357.20	291	-10.26
VM4D-37	112.81	25.39	150.12	33.79	395.28	331	-8.85
VM4D-38	80.53	19.33	118.62	28.48	349.94	279	-11.20
VM4D-39	68.17	17.11	133.50	33.50	334.58	270	-10.61
VM2P-40	45.30	14.80	204.46	66.79	284.14	190	-19.95
VM2P-41	54.18	15.77	221.62	64.53	319.67	196	-23.86
VM2P-42	54.20	11.24	388.01	80.48	466.61	272	-26.27
VM2D-43	143.58	28.24	225.94	44.44	466.84	362	-12.58
VM2D-44	246.05	36.05	288.78	42.31	648.29	482	-14.75
VM2D-45	144.28	27.05	291.33	54.63	506.12	366	-16.08

Cuadro A6.6. Resultados de análisis de muestras de agua, los aniones están en meq L<sup>-1</sup>.

Muestra	Descripción	T (°C)	pH	C.E. (µS cm <sup>-1</sup> )	Eh (mV)	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
AJ1	Planta de beneficio SCMMMSFG entrada	20.1	7.36	2580	146	4.2	1.5	43.86
AJ2	Planta de beneficio SCMMMSFG salida	20.3	7.4	2600	159	4.0	1.5	44.2
AJ3	Lodos de entrada en jales de Jolula-9A (VM0)	22	7.06	1790	123	2.4	1.0	30.43
AJ4	Zona distal 1 en jales de Jolula-9	29	7.62	2170	120 a	1.2	0.6	16.89
AJ5	Zona distal 2 en jales de Jolula-9	24.3	7.32	2160	160	1.2	1.1	27.72
AJ6	Drenaje natural en cañada Jolula, arroyo W	21.2	7.36	317	270	2.1	0.4	1.89
AJ7	Drenaje natural en cañada Jolula, arroyo E	21.9	7.97	405	225	1.0	0.4	1.49
AJ8	Aguas de infiltración de jales Jolula (1)	15.3	6.56	2400	68	2.3	1.6	40.8
AJ9	Aguas de infiltración de jales Jolula (2)	16	7.42	1120	217	1.8	0.6	19.04
AJ10	Jales de Valenciana-8, zona distal Norte (20/VIII/2002)	22	8.52	1039	213	2.0	0.5	7.66
AJ11	Jales de Valenciana-8, zona distal Noreste (20/VIII/2002)	22	8.47	1080	208	1.9	0.5	8.36
AJ12	Drenaje natural en cañada Valenciana, arroyo N	17.9	6.95	691	266	7.6	0.4	1.25
AJ13	Drenaje natural en cañada Valenciana, arroyo NE	19.8	7.36	797	232	7.5	0.3	1.55
AJ14	Aguas de infiltración jales Valenciana (20/VIII/2002)	18.2	6.77	4730	53	8.8	1.6	50.41
AJ15	Jales de Valenciana-8, zona distal Norte (17/IX/2002)	22.1	9.01	611	226	2.3	0.6	5.39
AJ16	Jales Valenciana-8, zona distal Noreste (17/IX/2002)	22.3	8.58	596	217	2.2	0.4	6.13
AJ17	Aguas de infiltración jales Valenciana (17/IX/2002)	17	6.48	2590	29	10.0	1.7	44.03
AJ18	Aguas de infiltración jales Valenciana (14/X/2002)	18.7	6.8	2170	12	10.0	1.7	36.89
AJ19	Drenaje general cuenca Valenciana (14/X/2002)	16.7	8.14	1398	216	11.6	1.2	17.77
AJ20	Mezcla drenaje y aguas infiltración Valenciana (14/X/2002)	18	8.2	1445	184	11.8	1.2	17.57

Cuadro A6.6, continuación. Resultados de análisis de muestras de agua, Ca, Mg, Na y K en meq L<sup>-1</sup>, los demás elementos en mg L<sup>-1</sup>.

Muestra	Ca	Mg	Na	K	Cationes	Aniones	Error	Al	Cu	Sr	Fe	Mn	V
AJ1	27.14	18.62	5.47	0.72	51.95	49.52	2.40	<0.02	<0.01	3.92	<0.03	2.11	0.53
AJ2	24.04	15.70	4.29	0.62	44.65	49.66	-5.31	<0.02	0.02	3.18	<0.03	1.75	0.43
AJ3	13.75	8.66	2.22	0.33	24.96	33.86	-15.12	<0.02	<0.01	1.66	<0.03	0.63	0.21
AJ4	9.56	4.79	1.46	0.30	16.12	18.74	-7.52	<0.02	0.10	1.18	<0.03	<0.04	0.11
AJ5	16.35	8.60	2.50	0.48	27.94	30.05	-3.65	<0.02	<0.01	2.32	<0.03	<0.04	0.22
AJ6	1.14	0.64	0.37	0.01	2.15	4.37	-33.93	0.04	0.02	0.08	<0.03	<0.04	0.02
AJ7	0.96	0.96	0.30	0.03	2.24	2.92	-13.14	0.04	0.04	0.07	<0.03	<0.04	0.02
AJ8	28.42	17.98	5.72	0.80	52.92	44.72	8.40	<0.02	0.03	4.56	<0.03	<0.04	0.58
AJ9	9.29	6.14	1.74	0.13	17.30	21.49	-10.79	<0.02	0.03	1.03	<0.03	<0.04	0.16
AJ10	5.12	2.65	0.58	0.26	8.61	10.15	-8.18	<0.02	0.02	0.50	<0.03	<0.04	0.08
AJ11	5.79	2.97	0.42	0.26	9.43	10.80	-6.77	<0.02	0.03	0.49	<0.03	<0.04	0.09
AJ12	4.37	0.76	0.43	0.00	5.56	9.28	-25.09	<0.02	<0.01	0.32	<0.03	<0.04	0.03
AJ13	5.10	1.14	0.51	0.00	6.75	9.37	-16.27	<0.02	<0.01	0.59	<0.03	<0.04	0.04
AJ14	30.77	18.76	5.72	0.95	56.20	60.78	-3.91	<0.02	0.04	3.77	<0.03	2.88	0.60
AJ15	4.62	2.51	0.54	0.23	7.90	8.34	-2.71	<0.02	<0.01	0.48	<0.03	<0.04	0.09
AJ16	4.76	2.20	0.31	0.19	7.49	8.76	-7.85	0.18	0.02	0.37	0.40	<0.04	0.08
AJ17	32.76	18.42	6.14	1.03	58.35	55.70	2.32	<0.02	0.02	3.86	<0.03	3.52	0.74
AJ18	30.75	16.20	5.20	0.87	53.05	48.56	4.41	<0.02	0.04	3.22	0.60	4.41	0.58
AJ19	14.67	6.20	2.09	0.20	23.16	30.56	-13.78	<0.02	<0.01	1.30	<0.03	<0.04	0.18
AJ20	17.13	7.00	2.36	0.23	26.73	30.56	-6.68	<0.02	0.02	1.49	<0.03	<0.04	0.21