

01177



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

PROGRAMA DE MAESTRIA Y DOCTORADO EN INGENIERIA

**CAMPO DE CONOCIMIENTO
INGENIERIA AMBIENTAL**

**CAMPO DISCIPLINARIO
SUSTANCIAS Y RESIDUOS PELIGROSOS**

**“ESTUDIO PARA MEJORAR LA RECUPERACION DE MERCURIO
Y REDUCIR LAS EMISIONES DE ACIDO SULFHIDRICO Y
DIOXIDO DE AZUFRE EN DOS PLANTAS BENEFICIADORAS
DE JALES EN ZACATECAS”**

T E S I S

**PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN INGENIERIA (AMBIENTAL)**

**P R E S E N T A
ARTURO GAVILAN GARCIA**

DIRECTOR DE TESIS:

M. en C. CONSTANTINO GUTIERREZ PALACIOS



MEXICO, D. F.

2004



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.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA

UNIVERSIDAD NACIONAL
 AVENIDA DE
 MEXICO

VOTOS APROBATORIOS

DR. WILFRIDO RIVERA GOMEZ FRANCO
 Coordinador del Programa de Posgrado
 en Ingeniería, U N A M
 P r e s e n t e

Por este medio comunico a usted que he leído la tesis titulada: "ESTUDIO PARA MEJORAR LA RECUPERACION DE MERCURIO Y REDUCIR LAS EMISIONES DE ACIDO SULFHIDRICO Y DIOXIDO DE AZUFRE EN DOS PLANTAS BENEFICIADORAS DE JALES EN ZACATECAS" para obtener el grado de MAESTRO EN INGENIERIA en el campo del conocimiento INGENIERIA AMBIENTAL, que presenta el alumno ARTURO GAVILAN GARCIA.

Al mismo tiempo me permito informarle mi decisión de otorgar o no el voto aprobatorio.

JURADO		VOTO	FIRMA	FECHA
APROBATORIO				
<input checked="" type="checkbox"/>	PRESIDENTE DRA. ROSARIO ITURBE ARGÜELLES	(SI)		17/04/04
<input checked="" type="checkbox"/>	VOCAL M EN C. CONSTANTINO GUTIERREZ PALACIOS	(SI)		8/04/04
<input checked="" type="checkbox"/>	SECRETARIO DR. FRANCISCO JAVIER GARFIAS VAZQUEZ	(SI)		8/04/04
<input checked="" type="checkbox"/>	SUPLENTE M EN I. ANA ELISA SILVA MARTINEZ	(SI)		8/07/04
<input checked="" type="checkbox"/>	SUPLENTE M EN I. JOSE LUIS MARTINEZ PALACIOS	(SI)		13/04/04

JURADO ASIGNADO

Presidente: **Dra. Rosario Iturbe Argüelles**

Vocal: **M. en C. Constantino Gutiérrez Palacios**

Secretario: **Dr. Francisco Javier Grafías Vázquez**

1er. Suplente: **M. en I. Ana Elisa Silva Martínez**

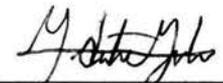
2do. Suplente: **M. en I. José Luis Martínez Palacios**

Director de Tesis



M. en C. Constantino Gutiérrez Palacios

Sustentante



Arturo Gavilán García

DEDICATORIAS

A mis Padres

Martha García de Gavilán

Eduardo Gavilán Barreto

Gracias por su ejemplo de disciplina y constancia.

AGRADECIMIENTOS

A mis hermanas

Irma y Lilia

Por estar siempre conmigo y apoyarme todo este tiempo.

A mi Tutor

M. en C. Constantino Gutiérrez Palacios

Por sus valiosas enseñanzas y por el tiempo dedicado para realizar este trabajo.

A la Unidad de Gestión Ambiental de la Facultad de Química de la UNAM

En particular a la M. en I. Irma Cruz Gavilán, a la Dra. Elvira Santos Santos y al Dr. Helio Flores Ramírez

Por todo el apoyo, dedicación y el tiempo invertido en la elaboración de este proyecto.

A mi escuela

La UNAM

Por ser la institución a la que debo mi preparación y con la cual adquiriré un compromiso de servicio para con la Nación

A los miembros de mí jurado por su paciencia, dedicación e invaluable aportaciones al contenido de este trabajo, en particular al M. en I. José Luís Martínez Palacios.

A mis maestros y profesores del Postgrado de Ingeniería por los conocimientos impartidos y por participar en mi formación personal y académica.

A todos aquellos compañeros que compartieron conmigo tantas experiencias en el postgrado.

INDICE

CAPÍTULO	PÁGINA
GLOSARIO	
INTRODUCCIÓN	1
Objetivo general	2
Objetivos específicos	2
Alcances y limitaciones	2
I MERCURIO, SUS COMPUESTOS Y SU PRODUCCIÓN	3
I.1 Propiedades físicas, químicas y compuestos de mercurio	3
I.2 Fuentes naturales y antropogénicas de contaminación por mercurio	5
I.3 Normatividad	10
I.4 Obtención y producción de mercurio	11
I.5 Consumo de mercurio en los países miembros de la OCDE	12
I.6 Producción de mercurio en México	12
II CARACTERÍSTICAS DEL ESTADO DE ZACATECAS Y DE LA ZONA DE ESTUDIO	16
II.1 Antecedentes históricos del uso del mercurio en minería	16
II.2 Historia de la minería en México	17
II.3 La minería en Zacatecas	18
II.4 Características del sitio de estudio	20
III PROCESO DE PATIO Y BENEFICIO DE JALES	24
III.1 Amalgamación de plata	24

CAPÍTULO		PÁGINA
	III.2 Agentes lixiviantes para la extracción de mercurio y metales preciosos	26
	III.3 Proceso de beneficio de Jales	33
IV	METODOLOGÍA	47
	IV.1 Estudios previos	47
	IV.2 Trabajos de campo	48
	IV.3 Desarrollo experimental	61
V	ANÁLISIS DE RESULTADOS	67
	V.1 Niveles de mercurio, plomo, arsénico, plata y zinc en suelos agrícolas del municipio de Guadalupe, Zacatecas	67
	V.2 Determinación de la eficiencia de extracción de plata y mercurio en plantas beneficiadoras de jales	69
	V.3 Revisión de las principales etapas del proceso de beneficio de jales	74
	V.4 Proceso de elaboración de tiosulfato de calcio	79
	V.5 Condiciones recomendadas para la reducción del consumo de materias primas y de emisiones de H ₂ S y SO ₂ en el proceso de preparación de tiosulfato de calcio	84
	CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	86
	BIBLIOGRAFÍA	88
	ANEXOS	

GLOSARIO

1. **Amalgama:**
Aleación de mercurio y plata, generalmente sólida o semilíquida.
2. **Batería:**
Conjunto de contenedores de cemento análogos, instalados en serie, donde se lleva a cabo la depositación electroquímica del mercurio y plata sobre chatarra de cobre.
3. **Cinabrio:**
Mineral de sulfuro de mercurio (HgS).
4. **Jales:**
Material proveniente de operaciones de concentración por gravedad, consistente de una lechada de ganga (material que no forma parte del metal precioso) y agua de proceso utilizada en la operación de concentración de oro y plata. Estos se clasifican en tres tipos: gruesos, intermedio y finos.
5. **Beneficio:**
Extracción de los materiales valiosos de una mina o de materiales provenientes de la minería.
6. **Estratigrafía:**
Parte de la geología que estudia la disposición y caracteres de las rocas sedimentarias estratificadas. Disposición seriada de las rocas sedimentarias de un terreno o formación.
7. **Lecho:**
Superficie de un material sobre la cual se asienta otra.
8. **Licor:**
Sustancia líquida. Solución de tiosulfato de calcio con metales disueltos.
9. **Lixiviación:**
Acción y efecto de lixiviar.
10. **Lixivante:**
Sustancia o compuesto en solución, el cual por reacción, arrastre o percolación disuelve a los componentes que se encuentran en un mineral.
11. **Lixiviar:**
Tratar una sustancia compleja, como un mineral, con un disolvente adecuado para separar sus partes solubles de las insolubles.

12. **Mena:**

Mineral metalífero tal como se extrae de la mina y antes de limpiarlo.

13. **Metalífero:**

Que contiene metales.

14. **Percolación:**

Acción y efecto de percolar.

15. **Percolar:**

Dicho de un líquido. Moverse a través de un medio poroso.

16. **Valor:**

Precipitado de metales color grisáceo (oro, plata y mercurio) que se deposita en la superficie del cobre en la etapa de depositación.

INTRODUCCIÓN

La preocupación a nivel internacional por la contaminación ocasionada por el uso de sustancias tóxicas persistentes motivó que se realizaran diversas acciones para su control. En el ámbito regional, la Comisión para la Cooperación Ambiental de América del Norte (CCA) elaboró un Plan de Acción para reducir la contaminación por mercurio en Norte América. Dentro de las acciones incluidas en este plan, el gobierno de México se comprometió a evaluar el grado de contaminación por mercurio en la zona minera del estado de Zacatecas como acción principal.

La minería en Zacatecas se caracterizó en la época de la colonia (de 1546 a 1800) por el uso del proceso de amalgamación con mercurio para la extracción de oro y plata. Este proceso mostró su inoperancia generando grandes cantidades de residuos con alto contenido de metales, los cuales fueron arrastrados por ríos y se dispersaron en los alrededores de la ciudad de Zacatecas contaminando diversas zonas bajas con jales de amalgamación. Es de resaltar que desde hace años los sitios donde se dispersaron estos materiales son utilizados como tierras de cultivo de frijol y maíz. (Ramírez, 1955).

Estos residuos mineros se han mantenido relativamente estables a lo largo de los años sin haber mostrado evidencia de provocar problemas a la salud de las comunidades cercanas. Sin embargo, el interés por la recuperación de la plata de los jales motivó el desarrollo de actividades de beneficio desde 1920, con las cuales se inicio el movimiento de grandes cantidades de jales para someterlos a un reprocesamiento químico diseñado empíricamente y sin controles de proceso, dejando en duda la estabilización de los metales residuales en los jales reprocesados, debido a la formación de especies químicas que sean biodisponibles y que puedan migrar a los mantos freáticos o dispersarse contaminando otras zonas.

OBJETIVO GENERAL

- El presente trabajo tiene por objeto el analizar el proceso de recuperación de plata y mercurio de los jales mineros que se lleva a cabo en las empresas beneficiadoras e identificar una serie de recomendaciones prácticas para reducir las emisiones de ácido sulfhídrico y dióxido de azufre en el proceso de preparación de tiosulfato de calcio.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Identificar las fuentes de contaminación derivadas del proceso de beneficio de jales llevado a cabo por empresas beneficiadoras del estado de Zacatecas, proponer mejoras para minimizar los impactos al ambiente y mejorar la recuperación de plata y mercurio mediante el estudio del proceso de extracción.
- Preparar a escala de laboratorio la solución lixivante (CaS_2O_3) seleccionando las condiciones que permitan un menor consumo de materias primas, ahorro de energía y reducción de emisiones de ácido sulfhídrico, reduciendo con esto el impacto ambiental de esa actividad.
- Evaluar los niveles de metales pesados (mercurio, plata, plomo, arsénico y zinc) en suelos agrícolas contaminados con jales de minería en Guadalupe, Zacatecas.

ALCANCES Y LIMITACIONES

Este trabajo de investigación se enfocó principalmente en el estudio del proceso de preparación de tiosulfato de calcio desarrollado por dos empresas beneficiadoras de jales del municipio de Guadalupe, Zacatecas, por su alto consumo de materias primas y por las emisiones de ácido sulfhídrico y dióxido de azufre que éste genera.

Se determinó la eficiencia de extracción de plata y mercurio en el proceso de beneficio de jales con base en un reducido número de muestras debido a las limitaciones económicas del estudio.

Los experimentos realizados para simular el proceso de preparación de tiosulfato de calcio bajo condiciones controladas de laboratorio tienen la finalidad de generar recomendaciones que permitan reducir las emisiones de ácido sulfhídrico y dióxido de azufre y, por consiguiente, optimizar el consumo de materias primas.

CAPÍTULO I

MERCURIO, SUS COMPUESTOS Y SU PRODUCCIÓN

1.1 PROPIEDADES FÍSICAS, QUÍMICAS Y COMPUESTOS DE MERCURIO

El mercurio (Hg), es un elemento metálico, color plateado que permanece en estado líquido a temperatura ambiente. Su número atómico es de 80 y es uno de los elementos de transición del sistema periódico (Kirk Othmer, 1967; Merck Index, 2001)

El mercurio, en otra época llamado plata líquida o azogue, fue objeto de estudio de la alquimia. El químico francés Antoine Laurent de Lavoisier lo identificó por primera vez como elemento durante sus investigaciones sobre la composición del aire (Kirk Othmer, 1967)

A temperatura ambiente, el mercurio es un líquido brillante, denso, de color blanco plateado. Es ligeramente volátil a temperatura ambiente, y se solidifica a una presión de 7,640 atmósferas (5,800,000 mm Hg). Se disuelve en ácido nítrico y en ácido sulfúrico concentrados, pero es resistente a los álcalis. Tiene un punto de fusión de -39 °C, un punto de ebullición de 357 °C y una densidad relativa de 13.5. Su masa atómica es 200.59 (Kirk Othmer, 1967; Merck Index, 2001)

El mercurio ocupa el lugar 67 en abundancia entre los elementos de la corteza terrestre y se encuentra en una abundancia de 0.5 ppm. (Kirk Othmer, 1967; Merck Index, 2001)

Se presenta en la naturaleza bajo diferentes modalidades, ya sea en forma metálica, de vapor o gas, combinado con otros elementos (como cloro, azufre y oxígeno) para formar sales inorgánicas, o bien formando compuestos orgánicos (como el metilmercurio o el fenilmercurio, los cuales también pueden presentarse en forma de sales a través de procesos naturales, en los que pueden intervenir microorganismos: el mercurio inorgánico puede ser transformado en mercurio orgánico (Kirk Othmer, 1967)

Forma sales en dos estados de oxidación: mercurio (I) y mercurio (II). Las sales de mercurio (II) o mercúricas son mucho más comunes que las sales de mercurio (I). La mayoría de los compuestos inorgánicos de mercurio son polvos blancos o cristalinos, excepto el sulfuro de mercurio (también conocido como cinabrio) que

es rojo y se torna blanco al exponerse a la luz. (Kirk Othmer, 1967)

A continuación se señalan algunos de los compuestos inorgánicos de mercurio mas comunes en la corteza terrestre (Galváo y Corey, 1987):

- ✓ HgCl cloruro mercurioso
- ✓ HgCl₂ cloruro mercúrico
- ✓ HgO óxido mercúrico
- ✓ HgS sulfuro mercúrico (cinabrio)
- ✓ Hg(NO₃)₂ nitrato de mercurio
- ✓ HgSO₄ sulfato de mercurio
- ✓ Hg(ClO₄)₂ perclorato de mercurio
- ✓ Hg(CNO)₂ cianato de mercurio (fulminato)
- ✓ Hg(OH)₂ hidróxido de mercurio.

El mercurio también forma compuestos organometálicos. Por organometálico se entiende un compuesto de enlace covalente que no incluye proteínas o sales formadas con ácidos orgánicos. Estos se encuentran caracterizados por la unión del mercurio a uno o dos átomos de carbono para formar compuestos del tipo: RHg_x y RHgR', en donde R y R' representan el sustituyente orgánico o cadenas de carbonos de longitud variable. Cabe destacar que el enlace carbono-mercurio es químicamente estable y no se rompe en presencia de agua ni ácidos débiles o bases. La estabilidad no se debe a la fuerza del enlace carbono-mercurio sino a la poca afinidad del mercurio por el oxígeno (OPS, 1978)

El sustituyente orgánico R puede ser un radical alquilo, fenilo y metoxietilo. Algunos ejemplos de ellos son:

- ✓ Compuestos de fenilmercurio C₆H₅Hg⁻, tales como el acetato (PMA) y el nitrato, los cuales son utilizados como plaguicidas
- ✓ Compuestos de metilmercurio CH₃Hg⁻, tal como el cloruro respectivo
- ✓ Compuestos de etilmercurio C₂H₅Hg⁻, tal como su cloruro
- ✓ Compuestos de metoxietilmercurio CH₃OC₂H₄Hg⁻, tales como el silicato y acetato
- ✓ Compuestos de etoxietilmercurio C₂H₅OCH₄Hg⁻

Los aniones pueden presentar los siguientes sustituyentes que representan a los de mayor uso relativo:

- ✓ Radicales inorgánicos ácidos: cloruro, bromuro, cianuro, fosfato, etc.
- ✓ Radicales orgánicos ácidos: acetato, benzoato, salicilato, etc.
- ✓ Amidas: urea, tiourea, formamida, dicianodiamida, etc.
- ✓ Fenoles: pentaclorofenol, 8-hidroxiquinolinato, etc.
- ✓ Mercaptanos: 2,3-dihidroxipropilmercaptano, etc.

Cuando el anión es un nitrato o sulfato el compuesto formado presenta un

comportamiento similar al de las sales, es decir, tendrá apreciable solubilidad en agua (OPS, 1978).

Desde el punto de vista toxicológico, los compuestos organometálicos más importantes son la subclase de los alquilmercuriales de cadena corta, en los que el mercurio está unido al átomo de carbono de un grupo metilo, etilo o propilo (OPS, 1978).

Algunos de estos compuestos organometálicos (etil y propil mercurio) se utilizan en la industria y otros en la agricultura. Estos compuestos organometálicos son estables; sin embargo, algunos se descomponen fácilmente por acción de los organismos vivos, mientras que otros no pueden ser biodegradados (OPS, 1978).

Es importante señalar que es en su forma elemental (Hg^0) cuando el mercurio es más tóxico. No obstante que no se conocen completamente todos los sitios de metilación del mercurio en el ambiente, se han identificado a los medios acuáticos como los más importantes (WHO, 1989).

El mercurio procedente de las descargas industriales presenta principalmente las siguientes combinaciones químicas:

ESTRUCTURA QUÍMICA	NOMBRE
Hg^{2+}	Mercurio divalente
Hg^0	Mercurio metálico
$\text{C}_6\text{H}_5\text{Hg}^+$	Fenilmercurio
$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Hg}^+$	Alcoxialquilo de mercurio
CH_3Hg^+	Metilmercurio

Fuente: Kirk .Othmer, 1967

En orden de toxicidad, el metilmercurio y fenilmercurio son las especies de mayor preocupación por la facilidad de biodisposición que tienen en la cadena alimenticia.

1.2 FUENTES NATURALES Y ANTROPOGÉNICAS DE CONTAMINACIÓN POR MERCURIO

1.2.1 Fuentes naturales

El mercurio natural proviene de la desgasificación de la corteza terrestre a través de los gases volcánicos alcanzando niveles de 25,000 y 125,000 toneladas anuales, así como por la evaporación de los océanos. Existen grandes yacimientos de mercurio en zonas de actividad volcánica como son el Cinturón de

Fuego, la Cordillera Pacífico Oriental, el Arco Mediterráneo, el Himalaya y la Cordillera Mesoatlántica (Mitra, 1986)

La distribución continental de los depósitos de este elemento es la siguiente: en Europa en donde los principales países productores son Rusia, España, Italia, Yugoslavia y Turquía; en el Continente Americano los depósitos se localizan en Estados Unidos, México, Chile, Colombia y Perú, mientras que en Asia se produce en China, Japón y Filipinas (Mitra, 1986).

España es (después de la antigua Unión de Repúblicas Socialistas Soviéticas) el segundo productor mundial de mercurio y sus reservas son las más importantes del mundo. La producción de mercurio en los últimos años se sitúa alrededor de 1,600 toneladas anuales, de las que se exportan 1,100 y se consumen 500 toneladas (en la industria química básica). De estas últimas, el 80% se utiliza en la fabricación de sales orgánicas e inorgánicas de mercurio que a su vez se exportan en gran parte para ser utilizadas en la industria electrónica, en la fabricación de lámparas de mercurio, etc. (Ebinghaus, 1999)

La totalidad de la producción de mercurio en España procede de las explotaciones de las minas de Almadén y el entredicho en Ciudad Real. De las 500 toneladas que se utilizan por la industria química española se estima el siguiente porcentaje de participación de acuerdo al sector productivo (Ebinghaus, 1999):

Tabla I.1. Uso del mercurio producido en España por sector

SECTOR	PORCENTAJE (%)
Sales o derivados de mercurio	77
Producción de álcalis (electrólisis)*	20
Otros consumidores	3

**Cabe señalar que este método ya está en desuso*

1.2.2 Fuentes antropogénicas

El mercurio y el cinabrio (HgS, sulfuro de mercurio) se han conocido y utilizado desde la antigüedad. El primer registro escrito del mercurio fue realizado por Aristóteles en el siglo 4 a.C. cuando se utilizaba éste en ceremonias religiosas. Se sabe que antes de ello el cinabrio (vermellón) se usaba como pigmento para decoración corporal y de las cuevas como lo señala Plinio en Roma en el primer siglo de nuestra era. (Kirk -Othmer, 1967)

Los egipcios, griegos y romanos lo utilizaron con fines estéticos en cosméticos, en preparaciones médicas y en amalgamas. En el siglo XIII se prescribían tratamientos a base de derivados de mercurio para curar enfermedades dérmicas crónicas, lo que denotaba clara influencia árabe. (Kirk -Othmer, 1967)

El consumo de mercurio se incrementó por el desarrollo del proceso metalúrgico

llamado de "Patio" en el siglo XVI para la recuperación de plata por amalgamación. Cabe destacar que, las aplicaciones científicas del mercurio como el barómetro inventado por Torricelli en 1643 y el termómetro de mercurio inventado por Fahrenheit en 1720, sirvieron para aumentar su demanda. (Kirk -Othmer, 1967)

La continua investigación de las propiedades físicas y químicas de estos materiales rápidamente trajo consigo la diversificación de sus usos industriales después de 1900, particularmente en la industria eléctrica en donde la invención de la pila de mercurio en 1944 causó inmediatamente un profundo y continuo aumento en el consumo del mercurio. Durante la primera mitad del siglo XX, los usos terapéuticos primarios del mercurio incluían preparaciones bactericidas, tales como cloruro de mercurio, oxicianuro de mercurio y óxido de mercurio; diuréticos como el novasural y derivados de alílicos mercuriales. A continuación se señalan las principales industrias en donde se manejan sustancias que contienen mercurio:

a) Industria minera

Las fuentes antropogénicas generan mercurio en forma metálica o en sus diferentes compuestos en menor cantidad que las fuentes naturales, cabe señalar que algunos estudios indican que los niveles base de la presencia natural del mercurio en el ambiente son generalmente bajos excepto en las áreas vecinales inmediatas a sitios mineros así como de plantas dedicadas a la fabricación de cloro y sosa cáustica mediante celdas de mercurio (ATSDR, 1995).

La producción mundial de mercurio de la minería y de la fundición, según una estimación de 1973, es de 10,000 toneladas por año, con una tasa de crecimiento anual del 2%. Los niveles locales en agua derivada de minerales de mercurio puede también ser alta (superior a los 80 $\mu\text{g/L}$). La contaminación atmosférica por la producción industrial es menor que la contaminación del agua ocasionada por los jales de minería. El compuesto de mercurio obtenido por el proceso de minería es el sulfuro mercúrico; el mercurio metálico se refina del sulfuro de mercurio calentando la mena a más de 500 °C y condensando los vapores de mercurio metálico liberados (Mitra, 1986).

En relación a este rubro, algunos científicos han determinado que la descarga de mercurio al ambiente del proceso de las menas es superior a las 2,000 ton/año. La descarga de los jales de las minas de cinabrio y otras menas metálicas sulfurosas pueden contribuir con cantidades importantes aún no determinadas de mercurio a los cuerpos de agua. Cuando en el proceso de refinación las menas sulfurosas se calientan en las retortas u hornos, se presenta una descarga significativa de mercurio al aire (Mitra, 1986).

b) Industria del cloro

La industria del cloro que basa su proceso en la electrólisis del cloruro de sodio y

utiliza una celda de mercurio cuyo cátodo es un lecho de mercurio elemental también constituye una fuente de mercurio al ambiente. En el proceso se lleva a cabo la siguiente reacción:



Una celda típica de mercurio de 30 m² puede contener más de 6,000 kilogramos de mercurio que circula en un sistema cerrado y se reutiliza indefinidamente. Sin embargo, debido a la producción de sosa cáustica o potasa se presentan pérdidas de 150-250 gramos de mercurio por kilogramo de cloro producido. (Mittra. 1986)

Además, el hidróxido de sodio o de potasio generado mediante este proceso contiene de 4-5 ppm de mercurio, lo que debe tomarse muy en cuenta ya que tanto el cloro, como el hidróxido de sodio y el de potasio son materiales utilizados a gran escala en otros procesos industriales y productos, por lo que estas sustancias obtenidas por esta vía son una fuente potencial de mercurio en el ambiente. (Mittra. 1986)

c) Industria de la pulpa y el papel

En la industria de la pulpa y el papel se utilizan ampliamente los compuestos orgánicos de mercurio principalmente los fenilmercurícos, los cuales sirven como conservadores. Algunos estudios han señalado que del 5 al 20% del mercurio utilizado en este tipo de industria se descarga a los cuerpos de agua, permaneciendo el resto en el producto por lo que finalmente es liberado al ambiente como sucede en la quema de papel en los tiraderos. (Mittra. 1986)

d) Industria eléctrica y de pinturas

Mittra ha señalado que las industrias eléctrica y de pinturas son de las más grandes consumidoras de mercurio llegando a contabilizar el 55% del consumo total. Los compuestos organomercuriales como son los oleatos, fenilmercuriales y dodecilsuccinatos se utilizan como bactericidas y fungicidas en la industria de pinturas. El mercurio se puede liberar durante la manufactura de la pintura y también del uso de las pinturas que contienen mercurio o sus compuestos por medio de:

- Descargas a los cuerpos de agua.
- Volatilización del mercurio de las superficies pintadas.
- Liberación lenta de mercurio de las pinturas anti-hongos del fondo de las

- embarcaciones.
- Descargas de mercurio al drenaje procedentes del lavado de las brochas, rodillos, recipientes, etc.

La industria eléctrica utiliza mercurio en la fabricación de lámparas fluorescentes, rectificadores, osciladores, contactos de control de energía, tubos de cátodo caliente y algunos otros tubos utilizados en aplicaciones de alta frecuencia en los radares o radios. (Mitra. 1986)

Las pilas secas de mercurio se utilizan en muchos instrumentos como son los contadores Geiger-Müller, radios, computadoras y calculadoras digitales, prótesis auditivas, equipo industrial y militar, aparatos científicos y de comunicación. Para la fabricación de este tipo de pilas se utiliza zinc metálico que constituye el ánodo y el cátodo es de óxido de mercurio con grafito. En las pilas desechadas como residuos se corre el riesgo de que el mercurio se transforme en metilmercurio. (Mitra. 1986)

Las lámparas fluorescentes contienen de 50-100 mg de mercurio, por lo que la ruptura de una de ellas puede dar por resultado una concentración local de vapor de mercurio superior a los 7 mg/m³. (Mitra. 1986)

e) Otras fuentes

Ya que el carbón puede contener cantidades traza del mercurio en forma natural (0.04- 0.7 mg / kg), los procesos de combustión en los cuales éste se emplea (como las plantas carboeléctricas, los hornos industriales y comerciales o las estufas y calentadores domésticos) se encuentran entre las fuentes importantes de emisión de este metal al aire. Cabe señalar que en los Estados Unidos se está poniendo especial cuidado en reducir las emisiones de mercurio en las plantas carboeléctricas. (Mitra, 1986)

También se sabe que el petróleo puede llegar a contener mercurio, aunque existe incertidumbre acerca de la contribución que su combustión tiene en las emisiones al aire. En la Unión Europea se estima que a inicio de 1990 las emisiones a partir de esta fuente pudieron ser entre 2.4 y 24 toneladas. (Mitra, 1986)

Una fuente adicional de emisiones de mercurio a la atmósfera deriva de los procesos relacionados con los metales no ferrosos, sin embargo, en uno y otro caso la introducción de tecnologías aplicadas a los flujos de gases para eliminar el mercurio han reducido considerablemente tales emisiones, pero al mismo tiempo han contribuido a generar residuos sólidos conteniendo este metal. (Mitra, 1986)

En la combustión de desechos en los que está presente el mercurio, se genera este tipo de emisiones, así como de la incineración de cadáveres con amalgamas dentales con mercurio, a lo cual se agrega la volatilización del mercurio en los tiraderos de basura municipales en los que se han desechado productos o equipos que contienen este metal principalmente en pilas.

I.3 NORMATIVIDAD

I.3.1 Normatividad existente para contaminación de suelos

En México no se ha definido el marco normativo específico para la restauración de suelos contaminados por metales pesados, razón por la cual se debe utilizar la normatividad de los Estados Unidos o de otros países como referencia. Es importante señalar que la PROFEPA elaboró criterios interinos para restauración de suelos contaminados en el año 2000 para contaminantes orgánicos e inorgánicos en suelo, sin embargo estos nunca fueron considerados como oficiales debido a que este organismo no tiene atribuciones para elaborar normas ni leyes en México, pero sirvieron de guía para la evaluación de sitios contaminados en el año de su vigencia; a la fecha dichos criterios no son vigentes (Disposiciones y Procedimientos para la Caracterización y Restauración de Suelos Contaminados. PROFEPA, 2000, Lista de criterios interinos para inorgánicos tóxicos). En la tabla I.2 se muestran algunos criterios para suelos contaminados con mercurio:

Tabla I.2 Límites permisibles para uso de suelo

Ciudad, País o Estado	Uso residencial (mg/Kg)	Uso agrícola (mg/Kg)	Uso industrial (mg/Kg)
Alemania	0.25-0.5	-	-
Canadá	2	0.8	10
*México	20	20	100
Reino Unido	-	1	-
Unión Soviética	2.1	-	-
**Estados Unidos:			
Arizona	35	-	-
Michigan	78	-	270
New Jersey	14	-	260
New York	20	-	-
Oregon	80	-	600
Tennessee	1	-	10
Washington	24	-	-

**Disposiciones y Procedimientos para la Caracterización y Restauración de Suelos Contaminados. PROFEPA, 2000, Lista de criterios interinos para inorgánicos tóxicos (Anexo III)*

***Los límites en los Estados Unidos son diferentes para cada estado.*

I.3.2 Normatividad existente para emisiones al aire

En México no existe normatividad relativa a la emisión de dióxido de azufre y ácido sulfhídrico, sin embargo se cuenta con un proyecto de norma oficial mexicana

(PROY-NOM-098-ECOL-2000, Protección ambiental-Incineración de residuos, especificaciones de operación y límites de emisión de contaminantes) para las emisiones de los procesos de incineración de residuos peligrosos en los que se considera un límite de emisión de 80 mg/m^3 para el SO_2 . Cabe señalar que esta solo es aplicable al caso de la incineración de residuos pero se puede considerar como referencia para este caso.

Entre los contaminantes normados para la calidad del aire en la zona metropolitana del valle de México se tiene como criterio de protección a la población un valor límite para exposición crónica de SO_2 de 0.03 ppm. (Diario Oficial de la Federación, 03/12/1994)

Por otro lado, al igual que en el caso de contaminación de suelo, se cuenta con normatividad internacional que puede ser aplicable a México, las cuales se indican en la tabla I.3:

Tabla I.3 Límites permisibles para emisión de H_2S y SO_2

Ciudad, País o Estado	H_2S	SO_2
Canadá	$14 \text{ } \mu\text{g/m}^3$ promedio 24 h	$450 \text{ } \mu\text{g/m}^3$ promedio 1 h
Connecticut	$280 \text{ } \mu\text{g/m}^3$ HAP 24 h	ND
EPA-ATSDR	0.07 ppm	0.01 ppm
*México	ND	80 mg/m^3 (incineración de residuos) 0.03 ppm (calidad del aire ZMVM)
Tailandia	140 mg/m^3 (industria)	1300 mg/m^3 (fabricación H_2SO_4)

* PROY-NOM-098-ECOL-2000.

HAP: Hazardous Air Pollutant

ND: No disponible

I.4 OBTENCIÓN Y PRODUCCIÓN DE MERCURIO

El mercurio se extrae generalmente de las minas en forma de mineral conteniendo sulfuro de mercurio, el cual se muele, tamiza y refina por procesos térmicos en los cuales se liberan vapores de mercurio metálico que posteriormente se condensan. La producción mundial de mercurio se presenta en la tabla I.4, donde se puede apreciar que en los últimos años, se ha mantenido una producción constante de alrededor de 3,111 toneladas anuales.

Tabla I.4 Producción Mundial de Mercurio (1991-1999)

AÑO	1991	1992	1993	1994	1995	1996	1997	1998	1999	2000	2001	2002
Producción (Toneladas)	10,488	ND	ND	1759	2805	2785	2726	2320	2300	ND	1400	1420

Fuente: Anuario Estadístico de la Minería Mexicana (2002)

ND: No encontrado

Por lo que respecta al comportamiento de la producción mundial de mercurio se puede mencionar que ha tenido variaciones considerables, ya que se incrementó hasta alcanzar su mayor nivel en 1991 con 10,488 toneladas al año, para más tarde decrecer en forma considerable hasta 2002. (Anuario Estadístico de la Minería Mexicana, 2002)

Existe una producción secundaria significativa de mercurio en el mundo, la cual se estima que en 1997 fue equivalente al 40% de la producción primaria. La producción secundaria resulta del reciclado, recuperación y reprocesamiento industrial del mercurio; se estima que en Estados Unidos se llegó a producir entre el 10 y el 20% del consumo de 1985 a 1989.

El reciclado de mercurio a partir de chatarra de origen industrial es muy amplio, sin embargo, en lo que respecta al de la mayoría de los productos de consumo no resulta económico en virtud de las pequeñas cantidades de mercurio que contienen; la excepción la constituyen las baterías de óxido de mercurio en aparatos auditivos y dispositivos médicos que contienen suficiente cantidad de este metal. (Anuario Estadístico de la Minería Mexicana, 2002)

I.5 CONSUMO DE MERCURIO EN LOS PAÍSES MIEMBROS DE LA OCDE

En algunos países de la OCDE el consumo de mercurio ha ido decreciendo de manera significativa en los últimos años como se puede apreciar en los ejemplos de la tabla I.5.

Tabla I.5 Consumo del mercurio en algunos de los países de la OCDE

PAIS	PERIODO	CONSUMO Ton/año	PERIODO	CONSUMO Ton/año
Dinamarca	1977-1978	30	1982-1983	16
Francia	1970	300	1987	100
Noruega	1985	8.7	1988-1990	3.7
Suecia	1986	20	1990	10

Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económico, 1993

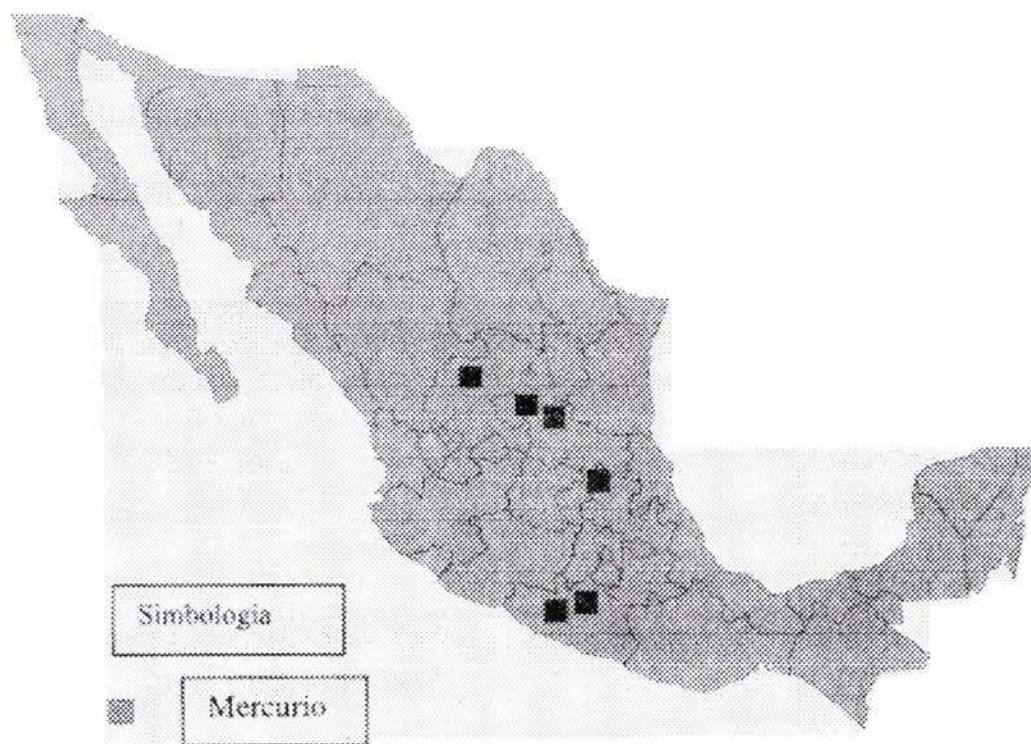
Los usos que se han eliminado son los relacionados con la agricultura, las amalgamas, la industria de la celulosa y el papel, así como la industria farmacéutica. También se ha restringido su uso en las pinturas y las baterías.

I.6 PRODUCCIÓN DE MERCURIO EN MÉXICO

Los minerales de mercurio se encuentran localizados principalmente en las siguientes entidades federativas (en particular en el noroeste y centroeste del

territorio): Aguascalientes, Chihuahua, Coahuila, Durango, Guanajuato, Hidalgo, México, Morelos, Nuevo León, Querétaro, San Luis Potosí, Sinaloa, Sonora, Tamaulipas, Tlaxcala y Zacatecas, ubicándose los principales yacimientos en los estados de: San Luis Potosí, Zacatecas, Querétaro, Guanajuato y Guerrero. (Figura I.1). (Anuario Estadístico de la Minería Mexicana, 2001)

Figura I.1 Principales yacimientos de mercurio



Se tienen registros de la producción de mercurio en México desde 1891, y en los últimos años ha mostrado la misma tendencia descendente que la producción mundial. Entre 1920-1929 la producción fue mínima y alcanzó su máximo de 1,118 toneladas en 1942; en 1991 se produjeron 340 toneladas de mercurio, mientras que en 1994 solo se produjeron 11 toneladas. A partir de 1995 no se tienen registros de la extracción minera de mercurio como se puede observar en la tabla I.6. (Anuario Estadístico de la Minería Mexicana, 2001)

Durante los últimos años en que se produjo mercurio en nuestro país, ésta se realizó principalmente en los Estados de Querétaro, San Luis Potosí y Zacatecas. (Anuario Estadístico de la Minería Mexicana, 2001)

Tabla I.6 Producción de mercurio en México

AÑO	1990	1991	1992	1993	1994	1995	1996	1997	1998	1999
Prod. (Ton/año)	735	340	21	12	11	0	0	0	0	0

Fuente: Anuario Estadístico de la Minería Mexicana, 2001

Sin embargo, la producción secundaria de mercurio continúa, en particular, al recuperarlo como subproducto de la extracción de plata y oro a partir de jales mineros en el estado de Zacatecas dónde se producen alrededor de 20 toneladas anuales. Entre las plantas productoras de minerales metálicos registradas en la Cámara Minera de México, se aprecia la existencia de cuatro plantas que se dedican a producir mercurio (de manera secundaria) a partir del beneficio de minerales y de jales de mercurio, las cuales se encuentran ubicadas en los estados de: San Luis Potosí, Durango y Zacatecas, mismas que se enlistan en la tabla I.7.

Tabla I.7 Empresas productoras de minerales metálicos

NOMBRE DE LA EMPRESA	DIRECCION	ESTADO	OBSERVACIONES
Jales de Zacatecas, S.A.	Calz. Luis Moya No. 101, Col. Cinco Señores, Zacatecas	Zacatecas	Planta de lixiviación en: Domicilio conocido. El Pedernalillo. Produce y beneficia: jales de oro, plata y mercurio con capacidad de procesamiento de 73,000 toneladas anuales.
Mercurio del Bordo, S.A.	Av. González Ortega No. 403. A.P. 387, Zacatecas	Zacatecas	Planta de lixiviación en: Domicilio conocido. Col. Ejido el Lampotal 98140, Veta Grande. Produce y beneficia: precipitados de mercurio y jales.
Aldrett Hnos., S.A. de C.V.	Aquiles Serdán No. 830 Col. Santiago, San Luis Potosí	San Luis Potosí	Produce y beneficia: mercurio.
Peña Pérez Hermelindo	Hilario Moreno No, 200 Col. Azteca, Durango	Durango	Produce y beneficia: minerales de oro, plata, cobre, plomo, zinc, mercurio y estaño.

Fuente: Directorio de la Cámara Minera, 2001

Asimismo, se tiene conocimiento que hasta hace algunos años operaban dos plantas mas en el Estado de Zacatecas que benefician jales por el proceso de lixiviación, utilizando hiposulfito de sodio, para obtener oro y plata como producto y mercurio como subproducto, cuyos datos se muestran en la tabla I.8.

Tabla I.8 Plantas que benefician jales para obtener mercurio como subproducto en Zacatecas.

NOMBRE DE LA EMPRESA	MUNICIPIO	PRODUCTO	SUBPRODUCTO
Beneficiadora de Jales de Zacatecas	Guadalupe, Zacatecas	Precipitados de oro y plata (1 ton/mes)	1,207 kg de Hg/mes
Jales del Centro	Guadalupe, Zacatecas	Precipitados de oro, plata, y cobre (2 ton/mes)	690 kg de Hg/mes

Fuente: Inventario Preliminar de Emisiones de Mercurio en México, INE, 2001

Como conclusión se tiene que debido a la reducción de los usos comerciales del mercurio tanto a nivel internacional como en México, así como a la saturación del mercado nacional, se ha reducido la producción de mercurio hasta haber dejado de producirlo primariamente desde 1995 a la fecha. (Inventario Preliminar de Emisiones de Mercurio en México, INE, 2001)

La producción secundaria de mercurio mediante las beneficiadoras de jales son una de las pocas fuentes que integran mercurio al mercado de mercurio nacional, además del mercurio que ingresa ilegalmente al país. (Inventario Preliminar de Emisiones de Mercurio en México, INE, 2001)

Otro factor que ha influido en la reducción del manejo de mercurio es la firma de acuerdos internacionales alcanzados durante la convención de Estocolmo, así como por la formación de la Comisión para la Cooperación Ambiental de América del Norte donde se crearon programas para el manejo adecuado de sustancias químicas de atención prioritaria, los cuales han apoyado programas para la disminución del uso de mercurio. (Inventario Preliminar de Emisiones de Mercurio en México, INE, 2001)

CAPÍTULO II

CARACTERÍSTICAS DEL ESTADO DE ZACATECAS Y DE LA ZONA DE ESTUDIO

II.1 ANTECEDENTES HISTÓRICOS DEL USO DE MERCURIO EN MINERÍA

El uso del mercurio en la industria de la minería para amalgamar y concentrar metales preciosos data de la época de los Fenicios y los Cartagineses, quienes comerciaban con mercurio de las minas de Almadén en España en el año 2,700 a.C. Sin embargo, esta tecnología tuvo uso generalizado únicamente por los Romanos alrededor del año 50 a.C.

Los problemas ambientales causados por el uso del mercurio en la minería de oro y plata han sido reportados desde alrededor del año 77 a.C. las autoridades Romanas importaban cerca de 5,000 kg/año de mercurio de España, para ser utilizado en la amalgamación de oro en Italia. Curiosamente, después de poco menos de 100 años, desapareció esta actividad en el centro de Italia probablemente por problemas de salud humana (Nriagu, 1979).

Hasta el siglo XVI, la amalgamación de mercurio era la técnica más ampliamente usada para la extracción de metales preciosos. Fuera de Europa, la amalgamación pudo ser utilizada probablemente por los americanos Pre-Colombinos, pero se cuestiona la evidencia disponible (concentraciones altas de mercurio en artículos con oro de aquellos periodos). Después de la invasión de los Españoles, la situación cambió por completo.

La exploración de depósitos de Cinnabar fue fuertemente impulsada en el Nuevo Mundo por el Gobierno Colonial Español. Con el desarrollo del proceso de amalgamación de "Patio" por Bartolomé de Medina en 1554 en el México Colonial, y su posterior introducción en la minería de plata en México, Perú y Bolivia, la amalgamación alcanzó su punto máximo.

El Proceso de "Patio" consistía en esparcir el mineral de oro y plata en una superficie plana y extensa para posteriormente mezclarlo con salmuera y una mezcla de piritas de hierro y cobre con la adición de mercurio elemental. Con la ayuda de trabajadores o con el uso de mulas se trituraba y mezclaba el mineral y el mercurio dejándose por días o semanas (dependiendo del clima) para la formación de la amalgama. Después de remover la amalgama, se recuperaba el oro y la plata de la amalgama por tostamiento o destilación del mercurio.

La producción de plata en la América Colonial, en particular en México y en Perú, fue una fuente importante de contaminación por mercurio hacia el ambiente. En

1870, cerca del 70% de la plata mexicana se producía mediante esta tecnología. En las minas de San Luis Potosí entre 1545 y 1803, se produjeron cerca de 25,000 toneladas de plata por amalgamación con mercurio. El poblado, para la época en que se alcanzó el punto más alto de la operación minera, contaba con cerca de 6,000 pequeños hornos para producir este metal, en donde la intoxicación con mercurio era común (Galeano, 1981; Brüseke, 1993).

Entre el año 1560 y 1700 se importaron cerca de 20,000 toneladas de mercurio para las minas mexicanas, mientras que el consumo en Perú alcanzó cerca de 50,000 toneladas para el mismo periodo. Después del año 1700 cuando la producción en las minas de la Huancavelica Peruana se estabilizó a un promedio de 240 toneladas/año, Almadén (España) incrementó su producción a cerca de 620 toneladas/año, lo cual motivó un consumo adicional de cerca de 100,000 toneladas en las minas del Nuevo Mundo entre el año de 1700 y 1820 (Brading and Cross, 1972). Aunque la América Colonial dominó el mercado mundial de la plata, debido al uso de la amalgamación con mercurio, durante la centuria de 1700 a 1800, Norte América fue el mayor productor de oro utilizando esta técnica para recuperar metales preciosos en el siglo pasado. Entre 1850 y 1900 la minería de oro en los Estados Unidos consumió por si sola entre 268 y 2,821 toneladas/año de mercurio, acumulando cerca de 70,000 toneladas en este periodo. La fiebre del oro hacia el Oeste de los Estados Unidos también fue responsable de la exportación de esta tecnología hacia Australia, Canadá y otros países. (Nriagu, 1994).

Una vez que se extendió el uso de la amalgamación por todo el mundo hasta principios del siglo pasado, inició un decline del uso de este proceso hasta casi su desaparición debido al agotamiento de los grandes depósitos de oro y plata en América, y al desarrollo del proceso de cianuración para la extracción de oro y plata (Rose, 1915; Nriagu, 1993).

La amalgamación con mercurio virtualmente desapareció como tecnología importante después del desarrollo de la cianuración en 1880 para la explotación de depósitos pobres de oro, y debido al agotamiento de las minas de plata en la América Colonial y de los depósitos de oro en los Estados Unidos.

II.2 HISTORIA DE LA MINERÍA EN MÉXICO

La historia de la minería en México inició con los pobladores originales del México Antiguo. Los códices detallan la importancia de sus cultos, ritos y ofrendas que eran esenciales en su vida. Además, se han encontrado cuevas y socavones que parecían tener el propósito de obtener algún mineral. Por otro lado, la presencia de cerámica olmecoide lleva a pensar en una etapa de iniciación minera a partir del siglo III o IV a.C. (León-Portilla J., 1978)

Los indígenas de México, así como los de Perú, hacían uso de diversos metales, entre los cuales destacan el oro, la plata, el cobre, el estaño y el plomo. Se

realizaban obras subterráneas para beneficiar las vetas, abriendo galerías, pozos y tiros de comunicación o ventilación con ayuda de martillos de piedra (de diorita o de andesita) con mangos de madera. De esta manera se extrajo plomo y estaño de las vetas de Taxco y cinabrio de las minas de Chilapan. Otros lugares de extracción prehispánica eran Zacatollan y Coahuixco de donde obtenían cobre (metal de uso común) y en la Sierra de Querétaro en donde fueron encontrados centenares de antiguas bocaminas de donde se extraía, cinabrio, calcita, fluorita y minerales de plata y plomo. (Manrique D., 2001)

La obtención del oro casi siempre se llevaba a cabo mediante el lavado de arenas de ríos y arroyos. Entre otros procedimientos para extraer los minerales estaban los que se conocen por su técnica como rebaje abierto, corte, relleno y torrefacción para resquebrajar las rocas. (León-Portilla J., 1978)

Textos indígenas, códices y algunos objetos de metal demuestran la existencia de varias técnicas y tipos de trabajo, se cree que la metalurgia se inició probablemente a partir del Siglo X d.C. (León-Portilla J., 1978)

Uno de los primeros sitios descubiertos por los españoles fue Yucatán en donde encontraron trabajos de orfebrería de gran belleza. Los Mexicanos tenían unos libros en los que llevaban el control de los productos de cada uno de los señoríos o pueblos sujetos al Imperio. Por medio de estos libros Cortés se enteraría de los pueblos que cubrían tributos con metales preciosos. Los tres lugares de donde más oro le traían eran: Zacatula, Tustepeque y de las provincias Chinotecas y Zapotecas. (León-Portilla J., 1978)

II.3 LA MINERÍA EN ZACATECAS

El Estado de Zacatecas es una entidad eminentemente argentífera que además tiene importantes yacimientos de plomo, zinc, cobre y oro en menor proporción. Los primeros registros de minería en Zacatecas se tienen en Chalchihuites en donde se producía malaquita y crisocola desde tiempos precolombinos. (Humboldt., 1966)

Los cuestionamientos acerca de la existencia y localización de las minas en Zacatecas se dieron a conocer el 21 de marzo de 1548 con el descubrimiento de la mina de Albarrada, perteneciente al sistema Veta Grande, más tarde el 11 de junio del mismo año se descubrió San Bernabé, del sistema Mala Noche y el 1 de noviembre los Tajos de Pánuco. (Humboldt., 1966)

El descubrimiento del beneficio del Patio en el año de 1554 por Bartolomé de Medina en la Hacienda de Purísima, fue la causa de un nuevo y vigoroso impulso de la industria minera en la Nueva España. La mayor ventaja de este descubrimiento fue la facilidad de ejecución. Para 1562 ya existían en Zacatecas 35 haciendas de beneficio por amalgamación. Durante este siglo, los recursos

monetarios de Zacatecas sirvieron para financiar la colonización de otras zonas del norte. (Humboldt., 1966)

Entre 1615 y 1635 la producción de plata alcanzó grandes volúmenes a pesar de ser una época de calamidades, como epidemias, inundaciones, falta de mineros y de mercurio.

Posteriormente la falta de mercurio, la baja ley de oro y plata y los altos costos de extracción hacen que la producción minera disminuya. Más tarde, con la Guerra de Independencia se presenta un decaimiento drástico en las actividades mineras hasta mediados del siglo XIX.

La minería en México es de gran importancia en el ámbito internacional del siglo XX, figurando como el segundo país productor de cobre, séptimo productor de oro y mayor productor de plata; siendo Zacatecas el principal productor, además de otros elementos como: antimonio, estaño, mercurio y desde 1905 de bismuto.

II.3.1 Regiones y distritos mineros

El estado de Zacatecas presenta manifestaciones de mineralización prácticamente en todo su territorio, aunque el grado de incidencia es mayor en algunas áreas donde la mineralización se manifestó con mayor intensidad formando yacimientos con alto valor económico, lo que propició el desarrollo de distritos mineros que han producido grandes cantidades de metales, algunos de ellos desde tiempos prehispánicos y que aún continúan en operación. La tabla II.1 presenta las principales regiones mineras existentes actualmente en el estado de Zacatecas. (Monografía Geológico-Minera del Estado de Zacatecas)

Tabla II.1 Principales regiones mineras del estado de Zacatecas

Concepción del Oro	Jalpa
El Salvador	M. del Oro
Providencia	Chalchihuites
Melchor Ocampo	Fresnillo
Noche Buena	J. del Tehuill
San Juan Tierra	Valparaíso
Miguel Auza - Juan Aldama	Francisco I. Madero
Nuevo Mercurio	Zacatecas
Francisco Murgía	Pánfilo Natera-Ojo Caliente
Villa de Cos	Ojo Caliente
Sain Alto	Villanueva
Sombrerete	N. de Ángeles
San Martín	Pinos

Fuente: Monografía Geológico-Minera del Estado de Zacatecas

II.4 CARACTERÍSTICAS DEL SITIO DE ESTUDIO

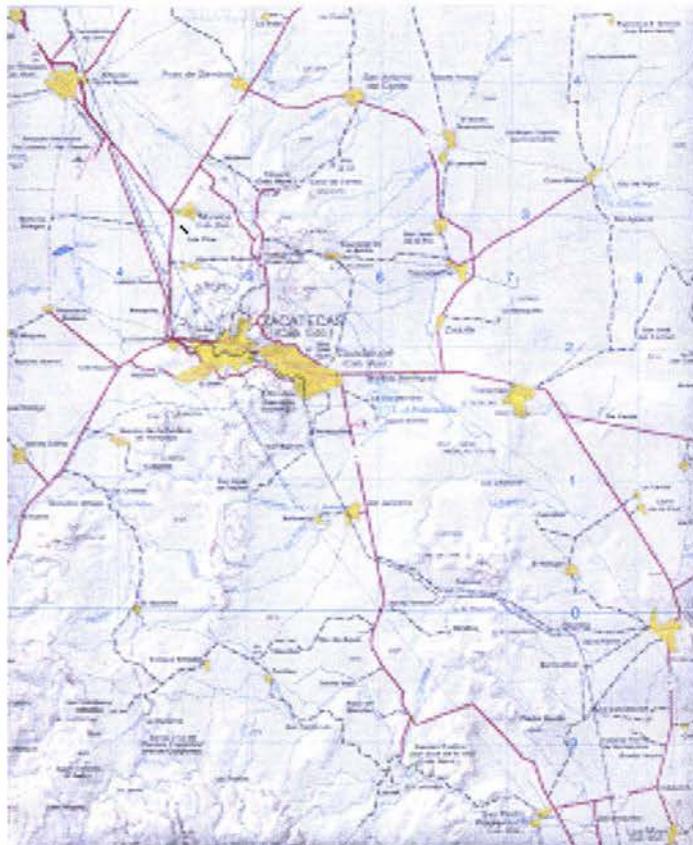
a) Población

El estado de Zacatecas tiene una población total de 1,353,610 habitantes según el último Censo Nacional de Población del 2000. El municipio de Guadalupe, Zacatecas, se encuentra ubicado al oriente de la Ciudad de Zacatecas, y ocupa una extensión de 962.778 km² y tiene un total de 109,066 habitantes, de las cuales el 65.7% tienen entre 15 y 64 años de edad, 30.6% tienen menos de 14 años y solo el 3.7% de la población tiene más de 65 años de edad. (INEGI, 2001)

b) Localización del sitio de estudio

La zona de estudio se encuentra ubicada en los alrededores de la Ciudad de Zacatecas, entre las coordenadas 102° 12' y 102° 55' de longitud oeste, y 22° 37' y 23° 15' de latitud norte como se indica en la Figura II.1:

Figura II.1 Localización del sitio de estudio



Carta Topográfica F13-6, INEGI, 2001

Esta zona de 600 km² de extensión abarca desde la población de San Joaquín hasta la población de Tacoaleche (de sur a norte) y de la población de Guadalupe

a la zona montañosa ubicada al oriente de Zacatecas (de oeste a este) todo delimitado dentro del municipio de Guadalupe, Zacatecas. Además incluye pequeñas poblaciones rurales como Colonia Osiris, San Ramón, Cieneguitas, Laguina de Arriba, Santa Mónica, Zoquite y Martínez Domínguez.

Se han realizado muy pocos estudios formales sobre la localización de los diversos depósitos de jales en el suelo en los alrededores de la Ciudad de Zacatecas. La mayoría de estos estudios han sido realizados por las empresas beneficiadoras de jales, las cuales van explorando las zonas contiguas a las zonas de donde se ha encontrado suelo contaminado con jales hasta el momento en que se agota un depósito. Simultáneamente se buscan nuevas zonas con depósitos de jales basándose en el color, la tonalidad de la tierra y en su textura para posteriormente realizar un análisis para determinar el contenido de plata y mercurio en la zona que pre-seleccionaron. A últimas fechas se han iniciado estudios en la zona por la Comisión para la Cooperación Ambiental, el Instituto Nacional de Ecología, y la Delegación de la SEMARNAT en Zacatecas.

c) Usos de suelo

El uso potencial de la tierra en el Estado de Zacatecas esta distribuido como se indica en la Tabla II.2:

Tabla II.2 Uso de suelo en el estado de Zacatecas

Concepto	Descripción	% Estatal
Uso Agrícola	Mecanizada continua	48.81
	De tracción animal continua	4.60
	Manual continua	1.91
	Manual estacional	6.10
	No aptas para la agricultura	38.58
Uso Pecuario	Para el desarrollo de praderas cultivadas	46.10
	Para el aprovechamiento de la vegetación de pastizal	4.31
	Para el aprovechamiento de la vegetación natural diferente del pastizal	29.49
	Para el aprovechamiento de la vegetación natural únicamente por el ganado caprino	20.10

FUENTE: INEGI, 2001

En el sitio de estudio, el uso de suelo es de tipo agrícola en su mayor parte y se cultiva principalmente maíz, frijol, chile, etc. Además se tienen zonas de pastizal, tanto natural como inducido. (INEGI, 2001)

d) Climas y precipitación pluvial

Los climas predominantes en el Estado de Zacatecas varían dependiendo de la región, y se muestran en la tabla II.3:

Tabla II.3 Distribución climática en el estado de Zacatecas

Tipo o subtipo	% de la superficie estatal
Cálido subhúmedo con lluvias en verano	0.20
Semicálido subhúmedo con lluvias en verano	3.97
Templado subhúmedo con lluvias en verano	17.36
Semifrío subhúmedo con lluvias escasas todo el año	0.08
Semiseco muy cálido y cálido	0.53
Semiseco semicálido	3.86
Semiseco templado	44.70
Seco semicálido	4.81
Seco templado	18.57
Muy seco semicálido	5.92

FUENTE: INEGI, 2001

La precipitación predominante a lo largo del año en el estado de Zacatecas se presenta en los meses de junio a octubre de acuerdo a lo indicado en la tabla II.4.

Tabla II.4 Precipitación pluvial promedio en el estado de Zacatecas y en la ciudad de Zacatecas

Municipio	Periodo	Ene	Feb	Mar	Abr	May	Jun	Jul	Ago	Sep	Oct	Nov	Dic
Zacatecas	1998	0.0	1.0	0.0	0.0	0.0	77.8	19.1	168.1	145.9	50.1	11.0	0.0
Promedio	1961-1998	20.8	8.9	4.7	7.8	16.3	79.8	96.6	97.6	85.0	35.2	10.5	16.4
Año más seco	1969	7.4	19.4	0.0	0.0	0.0	19.8	35.8	43.3	28.9	5.8	9.8	6.4
Año más lluvioso	1971	0.0	0.0	0.0	0.0	31.0	217.6	16.0	204.3	208.5	65.6	0.0	21.3

FUENTE: CNA Precipitación (mm), 2001

En la zona bajo estudio, que comprende parte de la ciudad de Zacatecas y municipio de Guadalupe, se tiene una precipitación en función de la temporada del año, la cual es de 350 mm en promedio del mes de mayo a octubre y de 50 mm del mes de noviembre al mes de abril. (INEGI, 2001)

e) Fisiografía del estado de Zacatecas

La fisiografía según las diferentes regiones en el estado de Zacatecas se muestra en la tabla II.5:

Tabla II.5 Características principales de la fisiografía en el estado de Zacatecas

Provincia	Subprovincia	% de la superficie estatal
Sierra Madre Occidental	Sierras y Llanuras de Durango	2.01
	Gran Meseta y Cañones Duranguenses	1.16
	Mesetas y Cañadas del Sur	8.32
	Sierras y Valles Zacatecanos	29.00
Sierra Madre Oriental	Sierras Transversales	14.71
Mesa del Centro	Sierras y Lomeríos de Aldama y Río Grande	14.17
	Sierras y Llanuras del Norte	10.34
	Llanuras y Sierras Potosinas-Zacatecanas	13.03
	Llanuras de Ojuelos-Aguascalientes	6.44
Eje Neovolcánico	Altos de Jalisco	0.82

FUENTE: INEGI

f) Hidrología

En una parte de la zona de localización de los jales se presentan unidades hidrogeomorfológicas de montaña con afloramientos rocosos y pequeños arroyos de régimen torrencial. En la otra parte se tienen planicies con predominancia de suelos y escasos afloramientos rocosos y con escurrimiento lento o laminar.

Los principales cuerpos de agua encontrados en el sitio de estudio son el *río de la plata* que corre de la ciudad de Zacatecas a la presa del Pedernalillo y la *laguna del Pedernalillo* ubicada en la población de La Zacatecana.

g) Acuíferos

La zona esta constituida por riolitas, tobas riolíticas, areniscas, calizas, esquistos y en poca proporción basaltos, andesitas y pequeños cuerpos intrusivos. Esta unidad es de baja permeabilidad y sin posibilidades económicas de contener agua. (INEGI, 2001)

Los acuíferos cercanos a la zona son los de:

1. Calera: cuyo nivel esta entre los 20 y 50 m de profundidad.
2. Ojo Caliente: cuyo nivel se encuentra localizado en una fosa tectónica rellena de materiales aluviales intercalados en el subsuelo con arenas tabáceas y esta entre 4 y 65 m de profundidad.

Debido a las características de suelo, geología, profundidad del agua subterránea, y lluvias, se puede observar que la migración de contaminantes hacia el subsuelo es poco probable. Sin embargo, se deben realizar estudios más detallados para evaluar la posibilidad de infiltración de mercurio y plata hacia el subsuelo de la zona de estudio.

CAPÍTULO III

PROCESO DE PATIO Y BENEFICIO DE JALES

III.1 AMALGAMACION DE PLATA

El uso del mercurio en la industria minera para amalgamar y concentrar metales preciosos data posiblemente desde antes de los fenicios y cartaginenses quienes comercializaban el mercurio desde hace 2700 años. Los Romanos utilizaban el proceso de amalgamación alrededor del año 50 a.C. Los procesos de amalgamación de hace más de 2100 años tienen varias similitudes con los procesos actualmente utilizados en la minería del oro alrededor del mundo (Rodríguez, 2001)

Entre 1560 y 1700 se importaron alrededor de 20,000 toneladas de mercurio para las minas mexicanas. Tan solo en las minas de San Luis Potosí, entre 1545 y 1803, se beneficiaron más de 25,000 toneladas de plata por el proceso de amalgamación con mercurio (Rodríguez, 2001)

Entre 1700 y 1820 existió un incremento de 100,000 Ton en el consumo de mercurio para amalgamación en el continente americano. En 1870, más del 70% de la plata mexicana fue producida por el proceso de amalgamación o “de Patio”. La producción de mercurio de esas épocas era destinada a la amalgamación de plata en el Nuevo Mundo (Rodríguez, 2001)

De 1850 a 1900 la minería de oro en Estados Unidos consumió 70,000 Ton de Hg. La fiebre del oro en el oeste de los Estados Unidos fue responsable de la exportación de esta tecnología a Australia, Canadá y otros países (Lacerda, 1999)

III.1.1 Proceso de “Patio”

El proceso de amalgamación denominado como “Proceso de Patio”, desarrollado por Bartolomé de Medina en 1554 en la Nueva España, consistió en esparcir polvo del mineral de oro y plata sobre una superficie plana con la adición de agua salada, piritas de cobre y hierro, y mercurio elemental. Posteriormente, mediante trabajadores o mulas se revolvía la mezcla con palas y rastrillos y se dejaba al aire libre durante varios días o semanas, dependiendo del clima, para finalizar la amalgamación. Después la amalgama se removía de los residuos del

III.1.2 Jales

En el proceso “de Patio” utilizado en México de 1554 a 1880 para extraer oro y plata, después de formar la amalgama se procedía con el lavado en ríos. Durante éste, se removían piedras, tierra y el exceso de mercurio. El lavado generalmente se realizaba en los ríos o arroyos cercanos a las minas (Southworth, 1905)

La corriente, además de separar el material residual de la amalgama, acarrea partículas de amalgama que se iban sedimentando en el fondo del río formando bancos en diferentes zonas. (Southworth, 1905)

Con el paso del tiempo, la lluvia, la intensidad de la corriente de los ríos y otros factores, estas partículas recorrieron grandes distancias hasta acumularse en grandes cantidades en diferentes zonas bajas del municipio de Guadalupe, Zacatecas

En la actualidad, siguiendo el cauce de antiguos ríos y arroyos se encuentran bastas extensiones de tierra donde se acumularon depósitos de jales que contienen mercurio, oro y plata, además de otros metales pesados (plomo, arsénico, zinc, etc.).

Se han realizado pocos estudios que demuestren la composición de los jales de amalgamación. Según estudios realizados en jales antiguos (que tienen más de 20 años de su generación) y de jales recientes (con antigüedad menor a 20 años) se encontró que el mercurio en forma metálica (Hg^0) es del orden del 0.1% del contenido total del mercurio contenido en los jales, mientras que otra fracción del mercurio se encuentra amalgamado con oro y plata (Ebinghaus, 1999). Cabe señalar que esto no está totalmente demostrado.

La distribución del mercurio en los jales depende de las técnicas mineras utilizadas y de la distribución de las actividades de beneficio realizadas en el área (Ebinghaus, 1999)

El mercurio de los jales puede representar una importante fuente de contaminación aún siglos después del paro de operaciones mineras (Ebinghaus, 1999).

III.2 AGENTES LIXIVIANTES PARA LA EXTRACCION DE MERCURIO Y METALES PRECIOSOS

Se entiende como agente lixiviante a una sustancia o compuesto en solución, el cual por reacción, arrastre o percolación disuelve a los componentes que se encuentran en un mineral (Tecnología Metalúrgica, 1999).

Esta operación generalmente se utiliza en la minería para separar los materiales valiosos de la mezcla extraída de las minas.

El uso de diversas sustancias para la lixiviación de metales pesados depende de la habilidad de los ligandos para formar complejos estables con metales. La tabla III.1 muestra algunos lixiviantes para metales pesados (Tecnología Metalúrgica, 1999):

Tabla III.1 Lixiviantes para metales pesados

Lixivante	Ligandos complejos
Cianuro	CN ⁻
Tiourea	CS(NH ₂) ₂
Tiosulfato	S ₂ O ₃ ²⁻
Ion cloruro	Cl ⁻
Ion yoduro	I ⁻
Ion bromuro	Br ⁻

Tecnología Metalúrgica, 1999

III.2.1 Cianuro como agente lixiviante

Química del proceso de cianuración

La química del proceso de cianuración bajo condiciones normales involucra la acción de dos reacciones electroquímicas (anódica-catódica), las cuales, para disolver los metales pesados, necesitan la acción oxidante del oxígeno. En la actualidad existen varias teorías para explicar la acción del cianuro en la disolución de metales pesados, pero la más aceptada es la evidencia cinética demostrada por Habashi, el cual estableció la siguiente reacción global para el caso del oro (Tecnología Metalúrgica, 1999):

1ª fase: Formación del complejo cianurado de oro a partir de solución de cianuro de sodio



2ª fase: Recuperación de oro por precipitación con cinc



(El cinc metálico reacciona con iones de cianuro y el complejo de cianuro-oro liberando al oro metálico)

Una reacción similar se puede escribir para la plata y otros metales pesados.

Analizando esta reacción se puede concluir que:

- Por cada 2 equivalentes de metal disuelto, se consume un equivalente de oxígeno
- Por cada equivalente de metal disuelto, se consumen dos moles de cianuro
- El peróxido de hidrógeno se forma durante la disolución de los metales, y por cada dos equivalentes de metal disuelto se produce un mol de H_2O_2
- Algunos experimentos mostraron que la disolución de los metales pesados en solución de cianuro de sodio en presencia de peróxido de hidrógeno y en ausencia de oxígeno era un proceso lento

De esta manera tenemos que la reacción:



se efectúa solo en menor grado. En la Tabla III.2 se indican los tiempos obtenidos para la disolución de oro y plata en soluciones de cianuro.

Tabla III.2 Disolución de oro y plata en soluciones de cianuro

Metal	Peso disuelto	Tiempo requerido en minutos	
		NaCN + O ₂	NaCN + H ₂ O ₂
Oro	10 mg	10-50	30-90
Plata	5 mg	15	180

Tecnología Metalúrgica, 1999

De acuerdo con los resultados de la tabla III.2, la disolución de oro y plata se inhibe en presencia de grandes cantidades de peróxido de hidrógeno. Esto se debe a que el peróxido de hidrógeno (que es un oxidante fuerte) favorece la oxidación del ion cianuro al ion cianato (CNO^-), el cual no puede acomplejar a los metales preciosos:



Influencia de diversos factores sobre la cinética de disolución de oro y plata

La velocidad de disolución aumenta linealmente con el incremento de la concentración del cianuro, hasta que se alcanza el máximo; mas allá de este,

con un incremento adicional en la concentración del cianuro, se tiene un ligero efecto retardante en la disolución del oro.

La influencia de la velocidad a elevadas concentraciones de cianuro se debe a un incremento del pH de la solución. El cianuro se hidroliza de acuerdo con la siguiente reacción:



El valor del pH para diferentes concentraciones de cianuro se muestra en la Tabla III.3

Tabla III.3 pH de soluciones de KCN

% KCN	PH
0.01	10.16
0.02	10.31
0.05	10.40
0.10	10.51
0.15	10.66
0.20	10.81

Tecnología Metalúrgica, 1999

Una alta alcalinidad, disminuye la velocidad de disolución de metales en CN^- . Esta disminución es lineal en el rango de pH de 11 a 13. Cuando no se agrega álcali, la solución de cianuro sigue siendo alcalina debido a la hidrólisis. La alcalinidad de la solución de cianuro deberá, por consiguiente, controlarse cuidadosamente para lograr elevadas velocidades de disolución de oro y plata.

Con el incremento de la temperatura se espera se incremente la velocidad de disolución. Por otra parte, el contenido de oxígeno, de la solución podrá disminuir con el incremento de la temperatura. Por consiguiente, existe una temperatura óptima a la cual se tiene una velocidad máxima de disolución. Se ha encontrado que esta es de 85°C.

A bajas concentraciones del ion cianuro la velocidad de disolución depende únicamente de la concentración de ión cianuro, mientras que a elevadas concentraciones de cianuro la velocidad es independiente de la concentración de cianuro y depende solamente de la presión del oxígeno, la reacción será controlada por cualquiera de estas dos, pero no por ambas al mismo tiempo.

La presencia de plomo, mercurio, bismuto y sales de tantalio aceleran la disolución de oro en soluciones de CN^- . La rápida disolución del oro en presencia de estos iones se debe probablemente a la alteración de la característica superficial del oro por aleación con los materiales desplazados.

Debido a que la disolución es un proceso controlado por difusión, es posible que tal cambio en el carácter superficial del metal pueda conducir a una disminución de la capa límite, a través de la cual difunden los reactantes hasta que estos alcanzan la superficie metálica.

III.2.2 Halógenos como agentes lixiviantes

Los complejos de halógeno de oro son discutidos en el orden siguiente: cloruros, bromuros, y ioduros. Los complejos de oro I y III (Au (I) y Au (III)) para los tres iones de halógenos tienen una estabilidad relativa muy diferente entre los compuestos halogenuros que generan. (Tecnología Metalúrgica, 1999)

Ion cloruro

Debido a la estabilidad de los compuestos formados, el oro se disuelve en presencia del ion cloruro y un fuerte oxidante cuando la solución es altamente ácida, formando el complejo AuCl_4^- .

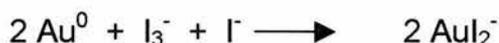
El ácido nítrico en agua regia es un oxidante suficientemente poderoso para disolver oro en presencia del ion cloruro. El ión cloruro puede oxidar al oro en forma de cloro disuelto, ácido hipocloroso y ion hipoclorito.

Ion bromuro

El complejo de oro (I) con ion bromuro es más estable que el de cloruro. El complejo AuBr_2^- ocupa un rango muy estrecho de estabilidad a pH por encima de 9. El ion bromuro es una sustancia oxidante bajo condiciones ácidas y puede ser considerado como un oxidante para la disolución de oro.

Ion ioduro

El complejo de oro AuI_2^- es soluble a un pH mayor que 12. De los halógenos, el complejo Yoduro-oro es el más estable en medio acuoso, y funciona como un oxidante para el oro de acuerdo a (Tecnología Metalúrgica, 1999):



III.2.3 Tiourea

La tiourea ha probablemente recibido la mayor atención como lixivante alternativo para el oro y la plata. El más fuerte interés por la tiourea es atribuido por la cinética extremadamente rápida asociada con la lixiviación ácida de

tiourea de oro y plata. Sin embargo, los altos consumos de tiourea y los problemas de pasivación en superficies recubiertas da como resultado eficiencias bajas de lixiviación en muchos casos. (Tecnología Metalúrgica, 1999)

La única característica notable de la tiourea es que en solución acuosa reacciona con el oro y la plata para formar complejos catiónicos estables.

La lixiviación de oro y plata utilizando tiourea tiene una gran ventaja sobre el método convencional de cianuración, ya que este reactivo no es tóxico. La cinética de la disolución de oro usando tiourea es diez veces mas rápida que cuando se usa cianuro, además de su baja sensibilidad para reaccionar con algunos cianicidas (sustancias que destruyen la molécula de cianuro) o impurezas (Cu, As, Sb, Zn, Pb) que se encuentran con los minerales de oro y plata. (Tecnología Metalúrgica, 1999)

III.2.4 Tiosulfatos

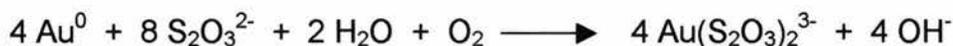
Tiosulfato de amonio (Tecnología Metalúrgica, 1999)

Los tiosulfatos son compuestos que contienen el grupo $S_2O_3^{2-}$, el cual es una analogía estructural de sulfato con un átomo de oxígeno reemplazado por un átomo de azufre. La única estructura química del ion tiosulfato es $(S^-SO_3)^{2-}$, la cual es dominada por el átomo de azufre del sulfuro, el cual tiene propiedades reductoras con fuertes tendencias acomplejantes y capacidad para formar azufre. Los tiosulfatos pueden también ser rápidamente reducidos a sulfuros. (Tecnología Metalúrgica, 1999)

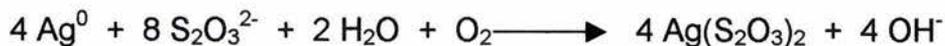
Los tiosulfatos forman iones complejos con una variedad de metales (oro, plata, cobre, hierro, platino, mercurio, níquel, y cobalto). La química de lixiviación de oro y plata con tiosulfato es muy compleja. El oro y la plata se disuelven en soluciones de tiosulfato formando complejos estables de acuerdo a las siguientes reacciones:



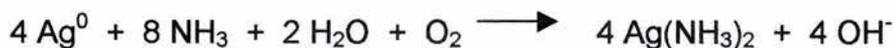
Kakovoskii y Tyvirin estudiaron las disoluciones fundamentales del oro y la plata en soluciones de tiosulfato, encontrando que en presencia de tiosulfato de amonio se solubiliza el oro únicamente (Tecnología Metalúrgica, 1999):



Al igual, la plata reacciona para formar el complejo tiosulfato,



en una porción relativamente pequeña el complejo amina empieza a formarse,



Los iones de cobre exhiben un fuerte efecto catalítico sobre la velocidad de disolución de los metales nobles. *Tozawa, Inui, y Umetsu* investigaron el efecto de la concentración de cobre sobre la disolución de placas de oro puro en soluciones de tiosulfato amoniacal. Ellos encontraron que la disolución de oro es muy sensible a ambas concentraciones de tiosulfato y cobre, y mostraron una dependencia de la temperatura sobre el complejo. Para concentraciones de tiosulfato superiores a 0.25 M, se observó una dependencia de segundo orden sobre el $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$.

El efecto del Cu^{2+} sobre la disolución de oro es mucho más compleja a temperaturas de 65, 100 y 140 °C. El decremento en la disolución del oro se atribuye al agotamiento de tiosulfato por acomplejación con el cobre de acuerdo a la siguiente reacción:



donde el ion cúprico es reducido al estado cuproso y acomplejado con tiosulfato y una porción de tiosulfato es oxidada a terationato. La disolución de oro disminuye entre 65 y 100°C por las siguientes razones:

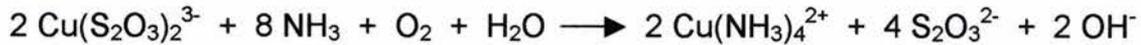
1. Incremento en la oxidación de tiosulfato
2. Reducción en los niveles de cobre disuelto al precipitar como CuS



3. Pasivación de la superficie del oro por CuS antes de los 100°C, se encontró que la disolución de oro otra vez se incrementa con aumento de la temperatura (hasta 140°C), ya que se hace inestable el CuS a esa temperatura. A 140°C se obtiene la máxima disolución de oro. Los datos a 140°C también reflejan la disminución de la estabilidad del complejo $\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ resultando en altos niveles de tiosulfato libre (especialmente antes de 0.4 M de Cu^{2+}). Sin embargo, antes de 140°C, la oxidación del tiosulfato es muy rápida, acompañada de una disminución en la disolución del oro.

Flett estudió la lixiviación de sulfuro de plata con tiosulfato amoniacal, observando que la cantidad de plata lixiviada se incrementó con el aumento en la concentración del tiosulfato y el cobre. Sus resultados suponen que, en ausencia de aire, el complejo $\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ parece ser la especie estable. En

presencia de oxígeno el estado cúprico mas bien que el cuproso parece ser favorecido (Tecnología Metalúrgica, 1999):



De aquí se concluye que a mayor concentración de amoníaco y presión de oxígeno, el ion Cu predomina en la forma de $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$. Considerando, que a mayor concentración de tiosulfato y a valores altos de pH se favorece la formación de las especies de $\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$.

Beuzowsky y Sefton reportaron que la degradación oxidativa de tiosulfato a tetrionato sucedió en presencia de aire, particularmente cuando el cobre y el sulfuro estaban presentes y estos redujeron la eficiencia del lixiviante. La degradación fue menor cuando se utilizó una purga de nitrógeno. En algunos casos, sin embargo, en atmósfera de nitrógeno y a elevadas temperaturas, el sulfuro de cobre precipitó después de una rápida extracción inicial de oro y plata como resultado de una reacción entre el ión cúprico y tiosulfato en solución. (Tecnología Metalúrgica, 1999)

Tiosulfato de calcio

La química de la lixiviación con tiosulfato de calcio es muy similar a la del tiosulfato de amonio. Aunque en términos de extracción de metales resulta ser menos eficiente para la extracción de oro, pero mas eficiente para la extracción de plata y mercurio (Tecnología Metalúrgica, 1999)

El tiosulfato de calcio es la solución lixiviante que se utiliza en la lixiviación de jales, debido a que presenta mejor resultado para la extracción de plata y mercurio y a que es un reactivo más barato de producir. (Tecnología Metalúrgica, 1999)

III.3 PROCESO DE BENEFICIO DE JALES

Se entiende por proceso de beneficio de jales al proceso mediante el cual estos son tratados para la extracción de metales preciosos (oro, plata, mercurio y otros metales con valor comercial) para su posterior comercialización.

Los jales de amalgamación en Zacatecas se han beneficiado desde los años veinte mediante el proceso de lixiviación con tiosulfato de calcio utilizado en empresas beneficiadoras, el cual casi no ha tenido cambios debido a que los conocimientos del mismo se han transmitido de generación en generación.

Para adquirir los jales cada empresa lleva a cabo una selección de terrenos, basándose en cartas topográficas y en recorridos realizados a partir de la ubicación de sitios con depósitos de jales para localizar diferentes puntos que por sus características geográficas pudieran indicar el contenido de metales en la tierra. Posteriormente se lleva a cabo un muestreo y según el resultado de los análisis de concentración de plata (ley) se decide si el terreno es económicamente rentable para su beneficio. Dicho terreno puede ser comprado o rentado según el acuerdo al que se llegue con el dueño (generalmente un agricultor); lo más común es la renta del terreno estableciendo la recolección de los jales y al término de esta la empresa se compromete a entregar el terreno apto para su posterior uso (generalmente para el cultivo).

III.3.1 Descripción general del proceso

Para poder comprender el beneficio de jales se analizó el proceso y se elaboró un esquema para las dos empresas beneficiadoras de jales que participaron en el estudio. Este proceso se encuentra en el Diagrama III.1 y se describe a continuación:

1. Extracción de los jales de terrenos de cultivo para ser transportados a la planta beneficiadora donde se acomoda en piletas.
2. A las piletas se les suministra una solución de tiosulfato de calcio durante quince días para extraer los metales (oro y plata principalmente) de los jales recolectados. Cabe señalar que la solución no se suministra a las piletas al mismo tiempo (*Diagrama III.1*)
3. Se realiza un lavado con agua para recuperar la mayor cantidad de metales posible de la matriz de los jales.
4. La solución y el agua salen a una canaleta donde se juntan las salidas de todas las piletas; esta canaleta desemboca en un tanque de igualación formando "la solución promedio", la cual es una solución con concentración promedio proveniente de todas las piletas.
5. Los jales beneficiados se retiran de las piletas conforme estas van terminando su proceso de lixiviación. El proceso de llenado y vaciado es continuo.
6. La solución promedio se bombea de la cisterna a las baterías¹ con chatarra de cobre donde se lleva a cabo una reducción química, esto es, la depositación de los metales (mercurio y plata) en solución sobre la superficie de la chatarra de cobre.

¹ Batería: contenedores de cemento en donde se coloca el cobre y se realiza la deposición electroquímica por diferencia de potenciales.

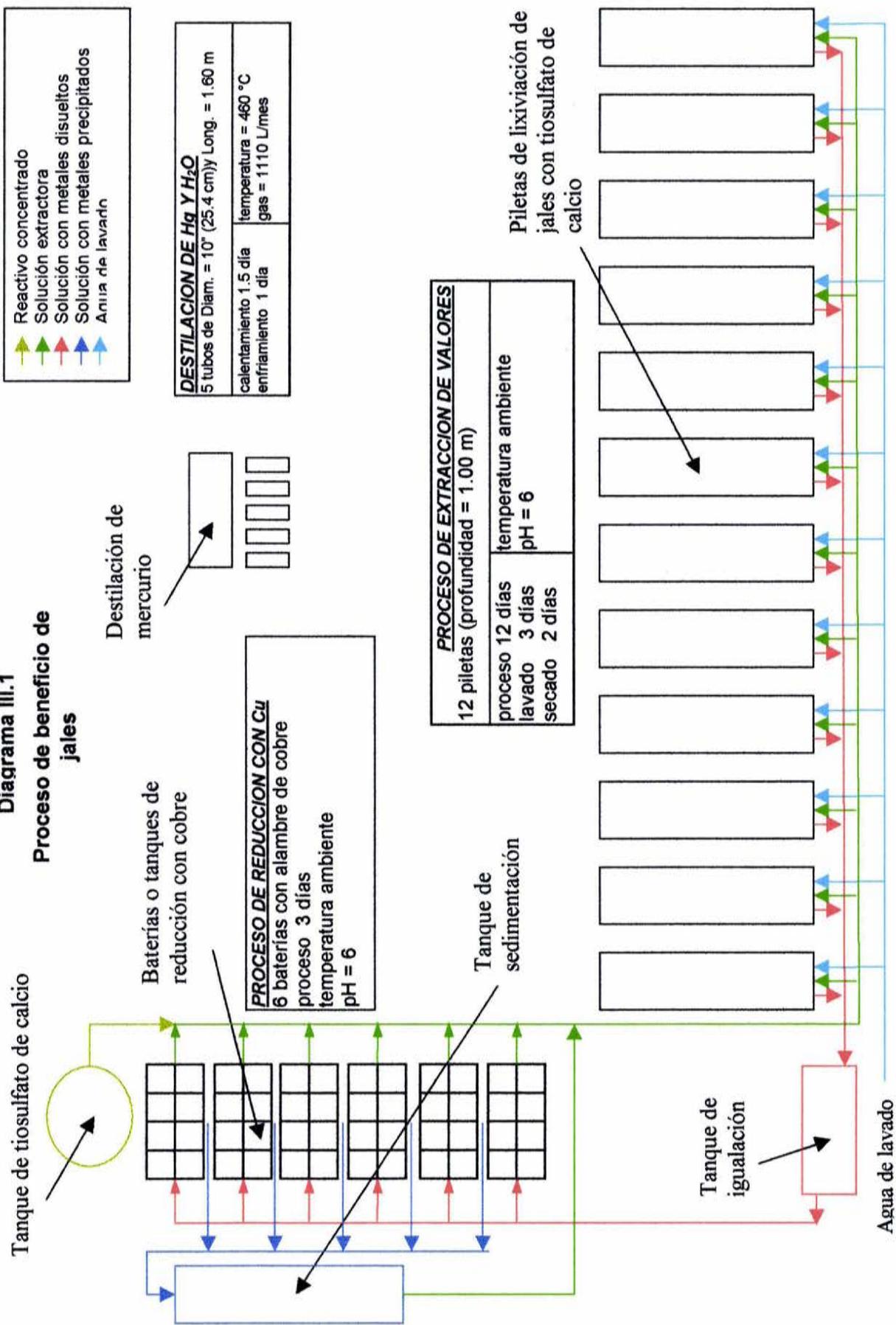
7. La solución que se obtiene a la salida de las baterías de cobre se combina con solución de tiosulfato de calcio recién preparada y se recircula nuevamente a las piletas.
8. La chatarra de cobre con valores² depositados en su superficie se lava con la misma solución de tiosulfato de calcio y se regresa a las baterías de cobre.
9. La solución con valores se lleva a un tanque de sedimentación para separar los valores. El precipitado se guarda en costales y la solución se junta con la de salida de las baterías para ser recirculada.
10. Finalmente, se recolecta el precipitado del fondo del tanque de sedimentación y se coloca en costales para ser llevado a un horno para su secado y destilar el mercurio. El mercurio se condensa en una cámara sellada, mientras que la mezcla de metales preciosos (principalmente plata) permanece en los costales. Tanto la plata como el mercurio se comercializan posteriormente.

Para estudiar y entender el proceso de beneficio de Jales utilizado en las empresas de Zacatecas, éste se divide en tres subprocesos principales, los cuales son:

- Extracción
- Reducción química con cobre
- Destilación de mercurio

² Valores: precipitado de metales color grisáceo que se deposita en la superficie del cobre.

Diagrama III.1
Proceso de beneficio de jales



III.3.2 Proceso de Lixiviación

III.3.2.1 Extracción del jal

Esta etapa básicamente comprende la extracción de los jales de un terreno de cultivo (Foto III.1) para su transporte a la planta de beneficio de jales para someterlos a una lixiviación con tiosulfato de calcio.



Foto III.1 Extracción de jales de un campo de cultivo

III.3.2.2 Preparación de las piletas de lixiviación

El proceso de lixiviación consta de una serie de piletas de concreto, donde se colocan los jales provenientes de terrenos de cultivo, equipadas con canaletas para la circulación de la solución de tiosulfato de calcio. Para la construcción de las piletas se compacta el terreno y se construye la piletta por arriba del nivel del suelo con concreto armado. Cabe señalar que no se coloca ninguna capa impermeabilizante debajo del concreto, el cual puede fracturarse con el movimiento de la maquinaria que coloca y retira los jales de esta.

La preparación de las piletas se realiza colocando piedras en las canaletas que se encuentran en el fondo y cubriéndolas con una tela de mimbre, formando así, un sistema de filtrado para facilitar la salida del tiosulfato de calcio, lo cual se indica en la Figura III.1.

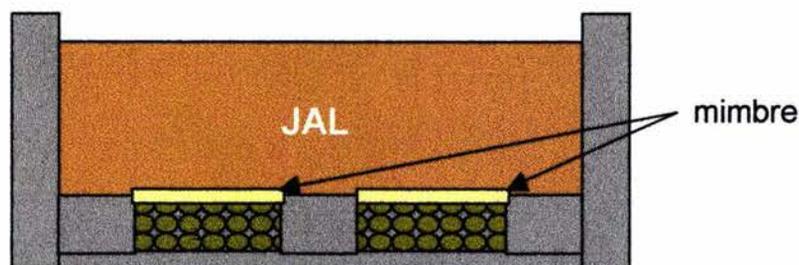


Figura. III.1 Corte transversal de pileta

La cantidad de jales a beneficiar en cada empresa es distinta según el número de piletas y sus dimensiones, las cuales varían de empresa a empresa. En la Foto III.1 se indica como se realiza el traslado de jales a las piletas.

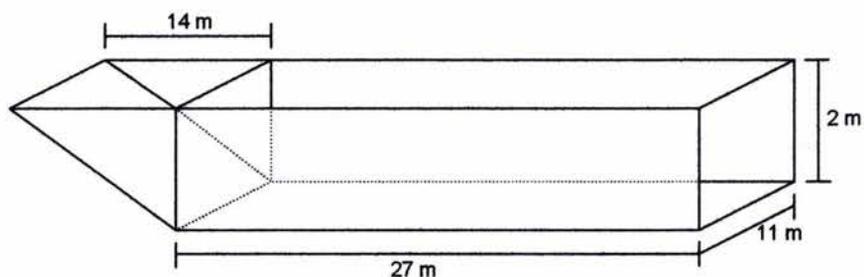


Figura. III.2 Dimensiones de las piletas de Lixiviación

Los jales se extienden a lo largo y ancho de la pileta y hasta 1.5 m de altura. Por lo tanto tienen una capacidad de 561 m^3 de jales por pileta según se indica en la Figura III.2 y en la Foto III.2

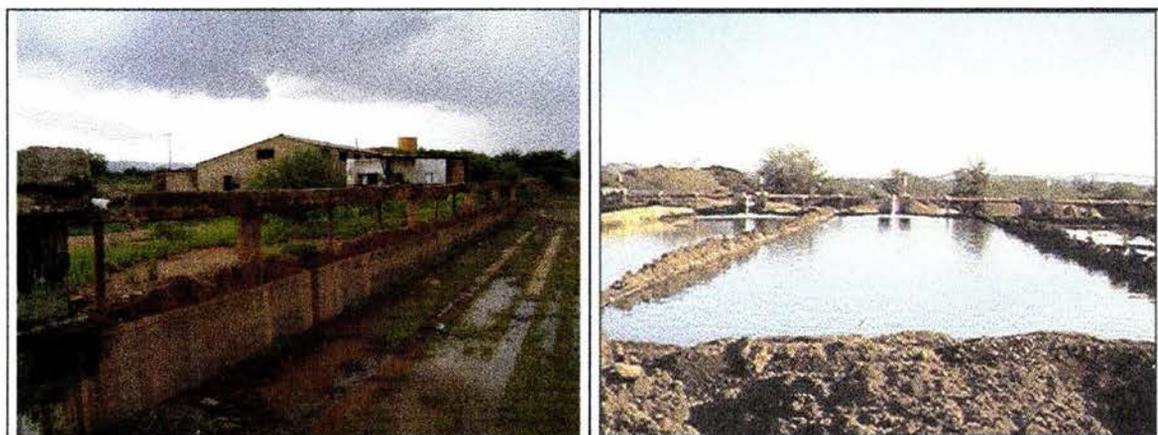


Foto III.2 Piletas de lixiviación

III.3.2.3 Preparación del agente lixiviante de tiosulfato de calcio

La lixiviación es el procedimiento de extracción de un metal utilizando una solución acomplejante como reactivo y la separación de la solución del residuo sólido.

El agente lixiviante es el disolvente que actúa sobre el metal (mercurio y plata) durante el proceso. Existen variables que influyen en la elección del disolvente óptimo como pueden ser: la naturaleza del material que hay que disolver, las posibilidades de regeneración, su precio, la acción corrosiva y las condiciones operacionales como son la temperatura, el tiempo de contacto, la concentración y el pH.

En general, los agentes lixiviantes más utilizados son agua, disoluciones de sales en agua (sulfatos, carbonatos, cloruros, cianuros, tiosulfatos, etc.), agua de cloro, ácidos (sulfúrico, clorhídrico y nítrico) y bases (hidróxido de sodio y amonio). En el caso de las beneficiadoras de jales se utiliza tiosulfato de calcio como solución lixiviante.

Para la preparación del reactivo de tiosulfato de calcio, la empresa sigue una metodología empírica, la cual fue perfeccionándose desde los años veinte y que consta de dos etapas:

En la **primera etapa** (donde se lleva a cabo la producción de “polisulfuros de calcio”) se carga un reactor abierto de 10,000 L de capacidad (Foto III.3 y Figura III.3) con una cantidad previamente establecida de cal en agua en relación (1:1). Se homogeneiza la mezcla de reacción con agitación mecánica y se procede a calentar el reactor durante 5 horas, mediante la inyección de vapor dentro de la solución, el cual procede de una de las dos calderas con que se cuenta en la instalación y sirve para calentar la mezcla de reacción y para reponer la pérdida de agua en el proceso.

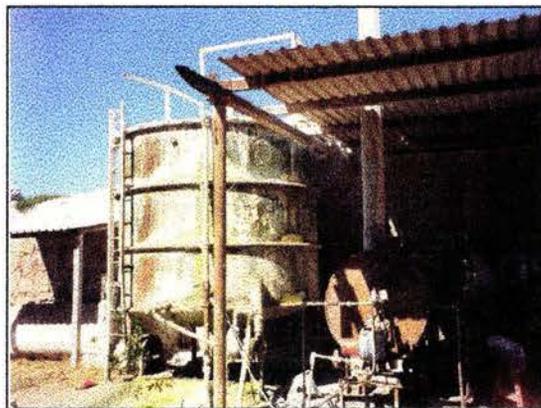


Foto III.3 Reactor de la primera etapa para la preparación de CaS_2O_3

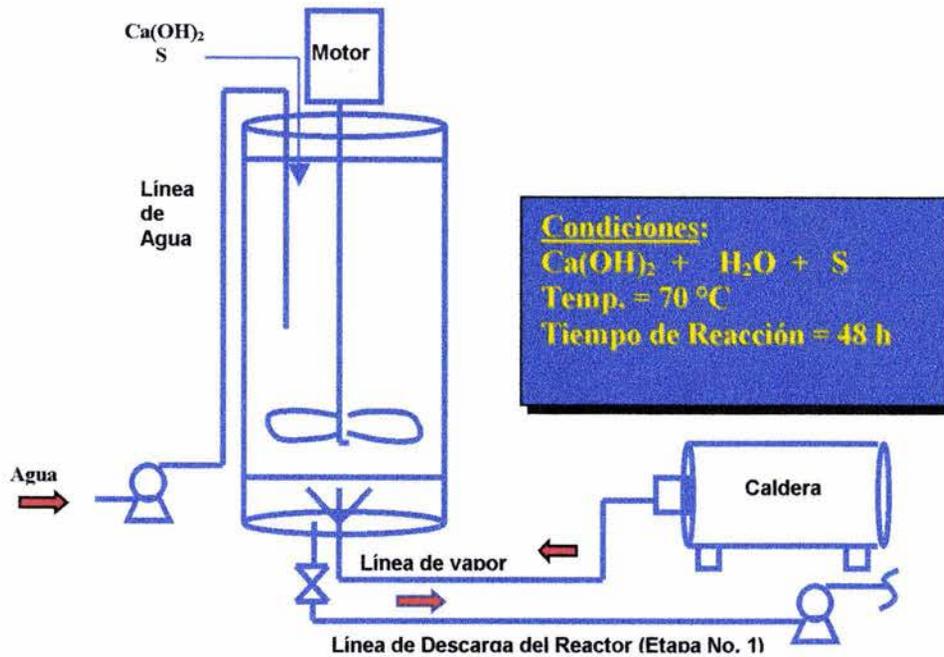
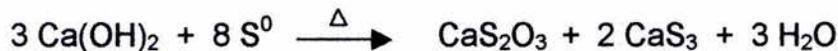
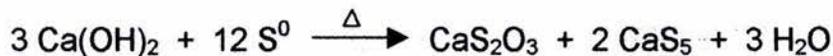


Figura III.3 Diagrama de flujo de la primera etapa de la preparación de CaS_2O_3

Posteriormente se procede a la adición de azufre con la cal en proporción 1:3. Se continúa con la agitación y el calentamiento durante 23 horas aproximadamente hasta obtener una suspensión con tonalidad verdosa, lo cual indica el fin de la primera etapa obteniendo polisulfuros de calcio, en particular pentasulfuro de calcio.

En la **Primera Etapa** se llevan a cabo las siguientes reacciones, formándose una mezcla de polisulfuros de calcio (mayoritariamente pentasulfuro de calcio) y tiosulfato de calcio:



(Fuente: Thatcher J., 1908)

Es importante señalar que el pentasulfuro de calcio al combinarse con dióxido de azufre genera tiosulfato de calcio en la segunda etapa, pero el resto de los polisulfuros (monosulfuro de calcio y trisulfuro de calcio) no reaccionan de manera eficiente (Thatcher J., 1908)

En la **Segunda Etapa** del proceso de producción de tiosulfato de calcio se bombea el producto de la primera etapa a un segundo reactor abierto de 10,000

L de capacidad, el cual también cuenta con un sistema de agitación mecánica y en donde se adiciona dióxido de azufre. Para la generación del SO_2 se cuenta con un quemador de azufre donde se introduce azufre sólido, y mediante la acción de brazas encendidas y la adición de aire proveniente de un compresor se obtiene una mezcla de SO_2 , azufre y aire, el cual es burbujeado al reactor de la segunda etapa hasta obtener como resultado final tiosulfato de calcio. El final de esta reacción se indica por un cambio en la coloración del reactivo de verde oscuro a un color blanco aperlado. (Foto III.4 y Figura III.4)

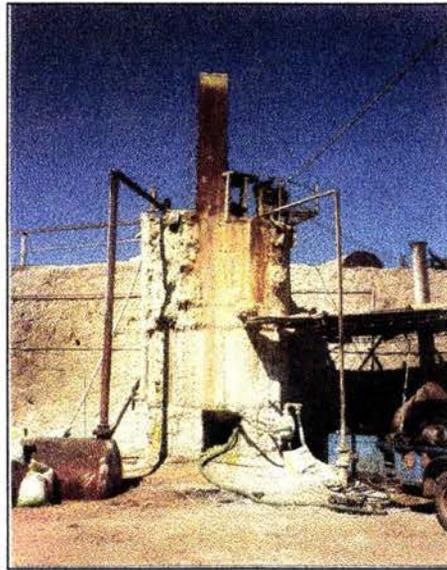


Foto III.4 Reactor de la segunda etapa para la preparación de CaS_2O_3



Figura III.4 Diagrama de flujo de la segunda etapa de la preparación de CaS_2O_3

En la **Segunda Etapa** se lleva a cabo la siguiente reacción (Divers, 1884):



III.3.2.4 Extracción de metales

A los jales contenidos en las piletas se le suministra la solución de tiosulfato de calcio para extraer los metales (Ag, Au y Hg) en un proceso de recirculación que dura entre 12 y 15 días.

En la Figura III.5 se muestran las entradas de solución y salidas de lixiviado en el sistema de piletas de las empresas beneficiadoras, mostrando como se forma la solución de concentración promedio.

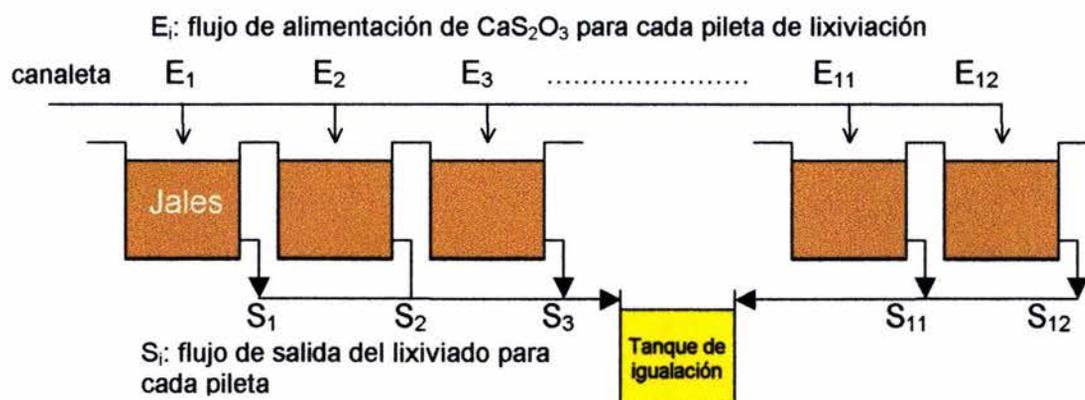


Figura. III.5 Esquema de flujos de entrada y salida de las piletas

Como se puede observar en la figura III.4, el suministro de solución de extracción (CaS_2O_3) es a través de una canaleta que está conectada en serie a las piletas. El flujo de entrada a cada una (E_1, E_2, \dots, E_{12}) varía dependiendo del orden y número de piletas alimentadas, así como del número de día de proceso que tiene cada piletas.

Las salidas de lixiviado (S_1, S_2, \dots, S_{12}) de todas las piletas se juntan en un tanque de igualación formando la *solución promedio*, cabe mencionar que la concentración de los metales que se extrae de cada piletas depende del número de días de proceso que tenga dicha piletas.

El proceso de lixiviación en cada pileta comienza cuando se le adiciona la solución de tiosulfato de calcio hasta llegar a un nivel aproximado de 2 cm por arriba de la superficie de los jales.

El *día 1* es cuando la salida de la pileta se abre y generalmente se mantendrá así hasta el final del proceso de extracción. De este día en adelante el nivel de solución en la pileta se tratará de mantener constante a 2 cm por arriba de la superficie, regulando el flujo de entrada de solución, dependiendo completamente del flujo de salida de lixiviado.

La velocidad de salida de lixiviado depende del número de días de proceso que tenga la pileta, generalmente cada día disminuye, debido principalmente a que la tierra se va compactando y dificulta el paso de la solución a través de los jales. En algunas ocasiones la operación de filtrado es muy lenta y es necesario suspender el flujo de entrada momentáneamente. Por lo tanto, el flujo general del proceso depende de la filtración de todas las piletas.

III.3.2.5 Lavado y secado

Al finalizar los días establecidos en cada empresa para adicionar solución de tiosulfato de calcio a las piletas, prosiguen los días de *lavado*, en los cuales se agrega agua para acarrear los metales disueltos que hayan quedado atrapados en los jales en días anteriores.

La etapa final del proceso de extracción es el *secado*, durante el cual se suspende toda entrada a la pileta esperando a que se filtre todo el líquido remanente.

Después del secado, se vacían las piletas con excavadoras y los jales beneficiados o procesados se transportan con camiones de carga a las zonas de confinamiento de cada empresa.

III.3.2.6 Baterías de reducción con cobre

Las baterías de reducción con cobre están formadas por tanques de cemento en donde se coloca el alambre de cobre para precipitar los metales preciosos acomplejados en la solución de tiosulfato de calcio. En el área se encuentran 8 piletas de 1m³ de capacidad. El flujo de alimentación se conoce como "solución promedio" que viene del tanque de igualación de la etapa de lixiviación, mientras que el flujo de salida es recirculado a las piletas de lixiviación una vez que se han reducido los metales preciosos precipitándose sobre la superficie del cobre. Esto se muestra en la Figura III.6.

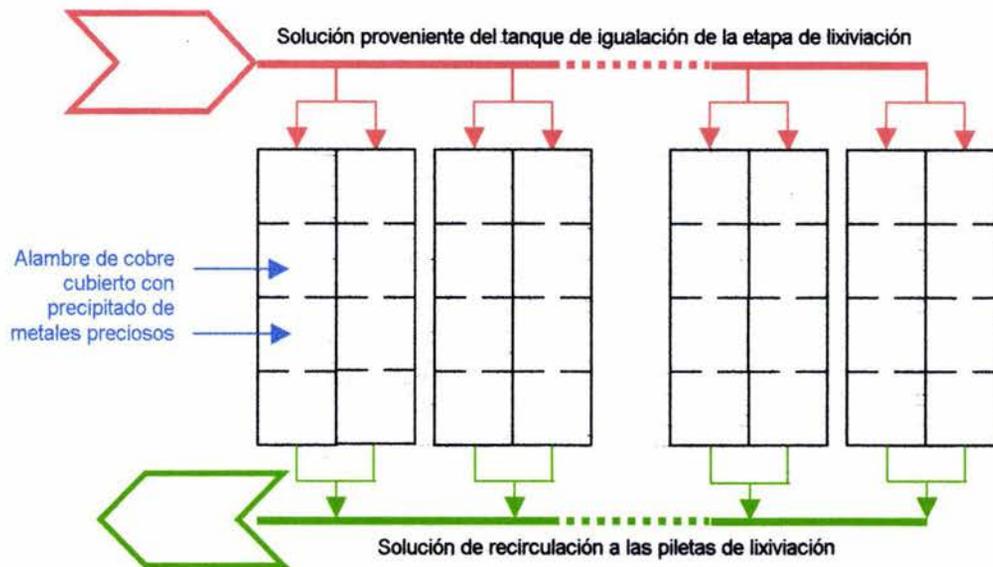


Figura. III.6 Esquema de las corrientes de entrada y salida de la etapa de reducción con cobre

Las empresas beneficiadoras utilizan diferente cantidad de cobre debido a la diferencia en el número de baterías, a la cantidad de cobre en cada batería y a la concentración de reactivo, ya que el cobre se disuelve con el reactivo.

El cobre es comprado como desperdicio o como chatarra de cobre que consiste principalmente en alambre, tubo y lámina.

Las baterías de reducción con cobre están interconectadas de la siguiente forma:

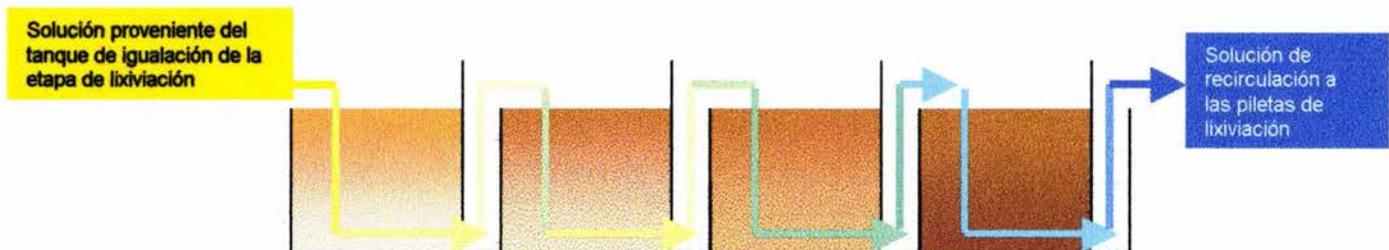


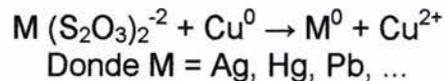
Figura. III.7 Esquema del flujo de la *solución promedio* dentro de las baterías de reducción

Las mamparas ubicadas entre las baterías de reducción permiten que la solución promedio tenga un mayor contacto con la superficie del cobre como se muestra en la Figura III.7.

El proceso de reducción con cobre dura tres días. Posteriormente, los metales preciosos adheridos al alambre de cobre se lavan con la misma "solución promedio" a presión (la cual se toma de las baterías de reducción) para que los metales depositados en el cobre se desprendan de su superficie y éste pueda ser re-utilizado.

El precipitado de color gris (que contiene una mezcla de oro, plata, mercurio, etc.) fluye con la solución al tanque de sedimentación. Posteriormente los lodos del tanque se colocan en sacos para ser enviados a la etapa de destilación de mercurio.

Reacciones en el proceso de reducción química con cobre



III.3.2.7 Destilación de Mercurio

El proceso de destilación de mercurio se lleva a cabo en un horno, el cual esta conformado por 5 tubos de 25.4 cm de diámetro y 1.60 m de longitud, en un arreglo con 2 tubos arriba y 3 abajo dentro de la cámara el cual cuenta con un quemador central como se muestra en la figura III.8. Los sacos rellenos con el precipitado proveniente del tanque de sedimentación se introducen dentro de los tubos por uno de sus extremos, se cierran las tapas, se sellan con barro y el quemador se enciende durante 36 horas. El mercurio y el agua se separan por destilación y pasan a la cámara de condensación mediante un tubo que sale de la tapa de cada uno de los tubos donde se colocaron los sacos. La cámara de condensación se encuentra completamente sellada para evitar el escape de los vapores, ver figura III.9. Después de 24 horas de enfriamiento se abren los tubos para extraer los metales preciosos, los cuales son almacenados en tambos para su venta. El mercurio es extraído del fondo de la cámara abriendo una llave de paso y envasándolo en contenedores especiales para su transporte y venta.

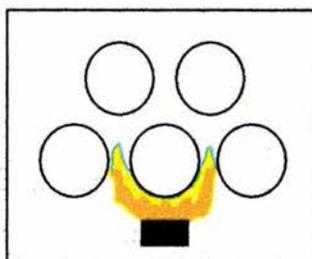


Figura. III.8 Esquema transversal del horno de destilación

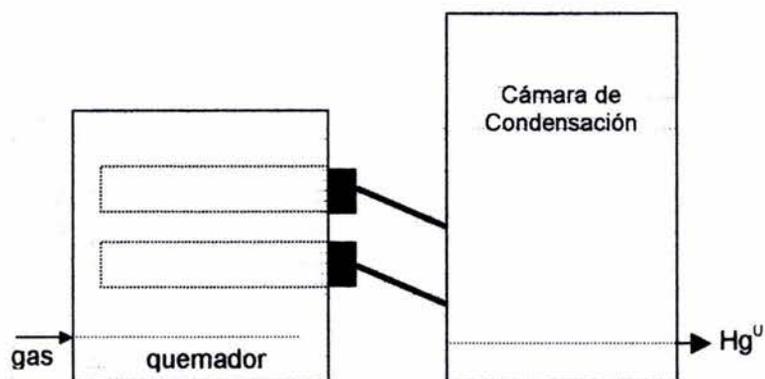


Figura. III.9 Esquema lateral del horno de destilación de mercurio y de la cámara de condensación

CAPÍTULO IV

METODOLOGÍA

En este capítulo se hace una breve descripción de los resultados obtenidos en estudios donde se evalúa la concentración de metales en el suelo en Zacatecas, lo cual sirve como antecedente para la elaboración de este trabajo de tesis.

Posteriormente, se describen los trabajos de campo realizados, los cuales se dividen en: el análisis de contaminantes (mercurio, plomo, arsénico, plata y zinc) en el municipio de Guadalupe, Zacatecas; la determinación de la eficiencia de extracción de mercurio y plata en dos empresas beneficiadoras de jales; y el estudio de las etapas contaminantes del proceso de beneficio de jales.

Finalmente se describe el desarrollo experimental, en el cual se realizaron los experimentos de laboratorio para reducir la generación de ácido sulfhídrico y dióxido de azufre durante la preparación de tiosulfato de calcio (solución utilizada para la lixiviación de los jales de amalgamación).

IV.1 ESTUDIOS PREVIOS

Como resultado de la preocupación mostrada tanto por las autoridades ambientales de México, así como por la Comisión para la Cooperación Ambiental de América del Norte, por la presencia de mercurio en suelos de cultivo en el municipio de Guadalupe, Zacatecas, se revisó el estudio realizado por la empresa Canadiense Atlantic Synfuels, en el cual se observó que el contenido de plomo en jales de amalgamación es de mayor consideración que el de mercurio o plata, como se muestra en la tabla IV.1:

Tabla IV.1 Análisis de metales pesados en una muestra de jales de amalgamación

Metal	Contenido de metales (g/Ton)
Mercurio	344
Plomo	2,900
Plata	69
Oro	0.3

En este estudio se analizó la concentración de metales pesados en una sola muestra, razón por la cual se decidió llevar a cabo otro estudio como parte de las actividades del Plan de Acción Regional de América del Norte para mercurio, que permitiera evaluar la contaminación en el sitio.

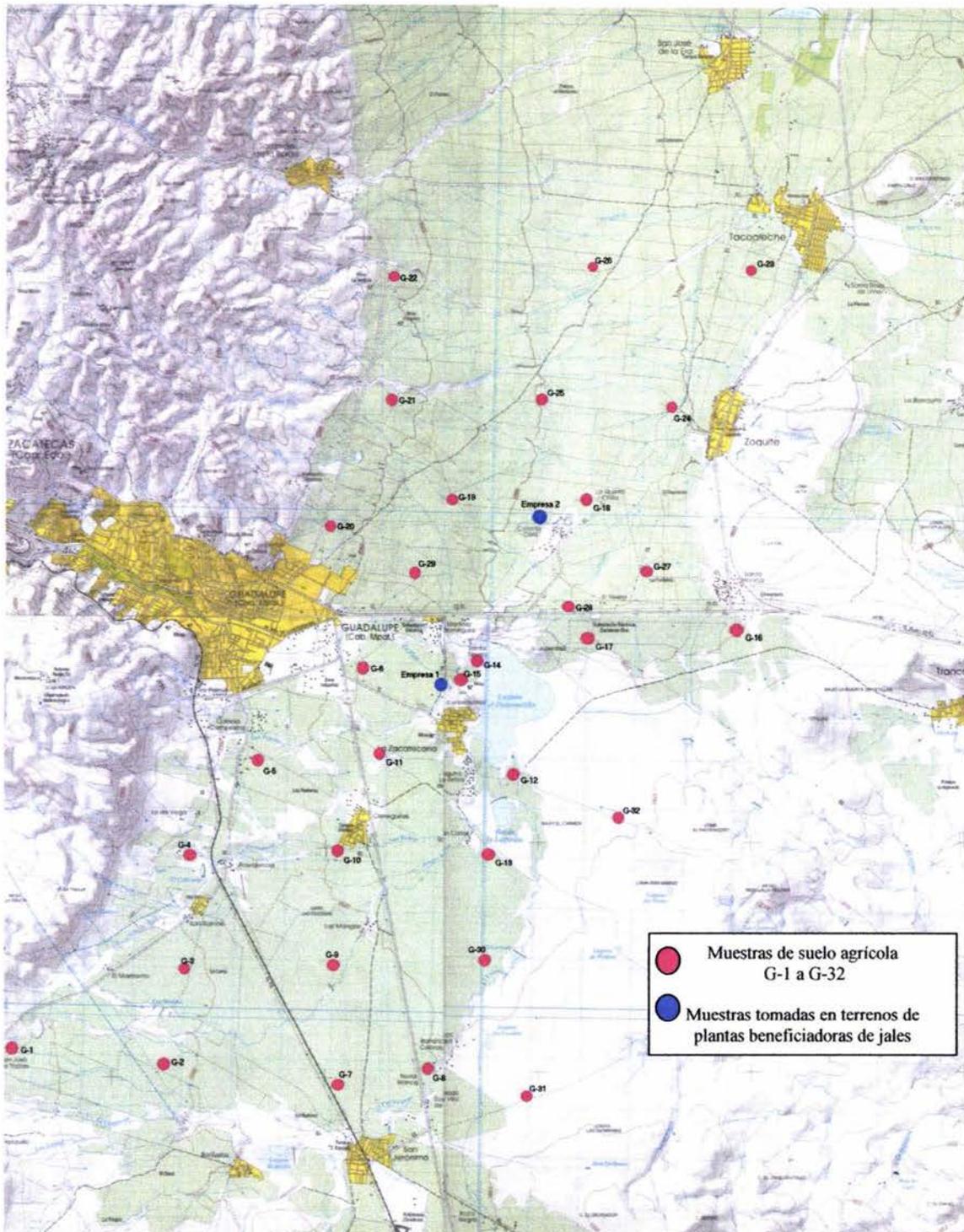
IV.2 TRABAJOS DE CAMPO

La metodología comprendió dos etapas de campo y una de laboratorio. La primera etapa de campo es la determinación de los niveles de mercurio, arsénico, plomo, plata y zinc en terrenos de cultivo agrícola del municipio de Guadalupe, Zacatecas (sitio donde se encuentran las plantas de beneficio de jales), mediante análisis de Espectrofotometría de Absorción Atómica de Vapor Frío; y la segunda etapa de campo es la determinación de la eficiencia de extracción de plata y mercurio de las empresas beneficiadoras mediante el análisis por copelación de las muestras de los jales antes y después de llevar a cabo el proceso de lixiviación.

IV.2.1 Estudio de los niveles de mercurio, arsénico, plomo, plata y zinc en suelo agrícola del municipio de Guadalupe, Zacatecas

En noviembre del 2002 se realizó la recolección de 32 muestras de suelos contaminados con jales de amalgamación de terrenos de cultivo agrícola. Este muestreo se llevó a cabo de la población de San Joaquín hasta la población de Tacoaleche (de sur a norte) y de la población de Guadalupe a la zona montañosa ubicada al oriente de Zacatecas (de oeste a este) todo delimitado dentro del municipio de Guadalupe, Zacatecas, y ocupando un área de 600 km² aproximadamente. (Mapa IV.1)

Mapa IV.1 Muestreo de suelo agrícola en el municipio de Guadalupe, Zacatecas, y en plantas beneficiadoras de jales



IV.2.1.1 Muestreo de suelo agrícola

Dado que no se contaba con suficientes datos analíticos que sirvieran de apoyo para delimitar la zona afectada, se propuso un plan de muestreo basado en la *Guidance on Sampling and Analytical Methods for Use at Contaminated Sites, Ontario, 1996*, en el cual se trazó una cuadrícula de 2 × 3 km, a manera de cubrir la zona que se extiende desde San Jerónimo, en el sur, hasta Tacoaleche, en el norte, con una extensión que cubre aproximadamente 20 km. En dirección poniente-oriente, a partir de las montañas de la sierra Veta Grande y la sierra de Zacatecas, la cuadrícula se extendió entre seis y nueve kilómetros, con su extremo oriental corriendo a lo largo de la base de las colinas y áreas rocosas ubicadas al este.

En todos los puntos, el plan de muestreo se centró en campos de labranza, a fin de aportar información acerca de la posible presencia de metales pesados en dichos suelos, como consecuencia de la dispersión de los jales de minería (Fotos IV.1).



Foto IV.1 Campo de cultivo con jales

Dentro de la cuadrícula se seleccionaron 32 puntos equidistantes identificados como G-1 a G-32.

Pensando en la posible contaminación superficial, en términos de la reemisión atmosférica y en la generación de polvo transportado por el aire, se decidió tomar muestras en dos niveles de profundidad (0-15 y 15-30 cm) y para cada uno de los 32 puntos de muestreo. Se determinó usar estas profundidades en la medida en que representan también la profundidad a la que usualmente se realizan los cultivos agrícolas (0-15 cm) y el estrato de suelo inmediatamente inferior (15-30 cm), en donde suele ubicarse la zona de alimentación radicular de las plantas con raíces más profundas.

Muestreo de suelo

Las muestras recolectadas de suelo se identificaron de acuerdo al Mapa IV.1 como G-1 a G-32. En cada sitio de muestreo el método consistió en los siguientes procedimientos y consideraciones:

1. El uso de un mapa topográfico para acercarse lo más posible a todos los sitios de muestreo previamente identificados en el Mapa.
2. El muestreo a las áreas donde había campos con cultivos agrícolas activos.
3. Una vez identificado el sitio, el área precisa en donde se obtendría la muestra se ubicó a una distancia de entre 10 y 20 metros de las orillas del campo del cultivo y de los caminos y carreteras, o de cualquier otro elemento que pudiera dar lugar a alteraciones del entorno.
4. Se utilizó un Sistema de Posicionamiento Global (GPS) para registrar las coordenadas del sitio (longitud y latitud en grados, minutos y segundos), así como la altitud en metros sobre un elipsoide de referencia.
5. En cada sitio de la cuadrícula se eligió un área de dos metros de radio en cuyo interior se ubicaron dos puntos de muestreo.
6. Para obtener las muestras se excavaron, con ayuda de una pala y, cuando fue necesario, de un pico, dos hoyos (uno por muestra) de 30 cm de profundidad.
7. Una vez cavados los hoyos se utilizó un desplantador de acero inoxidable para eliminar la tierra que hubiese podido entrar en contacto con el pico o la pala, y para preparar una pared lateral vertical de donde extraer las muestras.
8. Las muestras se obtuvieron con el mismo desplantador de acero inoxidable, extrayendo porciones de suelo de cada uno de los hoyos, primero a una profundidad de entre 15 y 30 cm y luego de 0 a 15 cm como se indicó anteriormente.
9. Las muestras de suelo recolectadas se colocaron en un recipiente de acero inoxidable y se les disgregó con cuidado para garantizar que en todos los casos se trataba de muestras representativas.
10. Una vez colocadas las muestras en el recipiente adecuado (frascos de polietileno de baja densidad con alrededor de 100g-300g de muestra), se les guardó en una hielera de material aislante a efecto de conservarlas frías a lo largo del día, mientras se continuaba con el muestreo.
11. Concluida la obtención de muestras, se procedió a lavar y tallar el equipo de muestreo con agua embotellada y se le roció con metanol para eliminar cualquier partícula que pudiera haber conservado aun después del lavado como está indicado en el método.
12. Al final de cada jornada se envolvieron los recipientes con las muestras en bolsas de plástico dobles y se les agregó más hielo para transportarlas al laboratorio.

En la tabla IV.2 se presenta un resumen de todas las muestras de suelo obtenidas durante el plan de muestreo. Esta información incluye los datos generales de localización y una descripción del suelo, así como una breve descripción de las características del sitio y uso de suelo.

Tabla IV.2 Descripción de los sitios de muestreo y los tipos de muestras recolectados para análisis en Zacatecas

Sitio	Latitud, longitud y altitud*	Descripción del suelo	Descripción del sitio	Profundidad de la muestra de suelo	
				0-15	15-30
G-1	N22-40-18.15 W102-33-52.8 2308.0 msnm	Café oscuro, húmedo, cieno, grava	Tierra cultivada 2002 maíz	X	X
G-2	N22-40-24.86 W102-32-13.4 2308.0 msnm	Café, húmedo, cieno, grava	Tierra cultivada 2002 maíz, melón	X	X
G-3	N22-41-18.3 W102-31-31.7 2291.4 msnm	Café rojizo, húmedo, cieno, grava	Tierra cultivada 2002 maíz	X	X
G-4	N22-42-37 W102-31-21.2 2268.7 msnm	Café, húmedo, cieno, grava	Tierra cultivada 2002 frijol	X	X
G-5	N22-43-33 W102-30-49.1 2257.8 msnm	Café, seco, cieno, grava	Maleza	X	X
G-6	N22-44-26.2 W102-29-36.0 2237 msnm	Rojizo, hidratado, cieno	Tierra cultivada 2002 maíz	X	X
G-7	N22-39-56.1 W102-29-41 2256 msnm	Café rojizo, hidratado	Tierra cultivada 2002 maíz	X	X
G-8	N22-40-11.1 W102-28-50.4 2243 msnm	Café rojizo, hidratado	Tierras cultivadas 2002 maíz y frijol	X	X
G-9	N22-41-13 W102-29-52.9 2255 msnm	Café rojizo, cieno, guijarros	Tierra cultivada 2002 frijol	X	X
G-10	N22-43-07 W102-29-59.8 2235.8 msnm	Rojizo, seco, cieno, arena fina	Tierra cultivada 2002 maíz	X	X
G-11	N22-43-38.7 W102-29-29.6 2219.5 msnm	Seco, cieno café pedregoso, lecho de roca a 15 cm	Maleza (área no cultivada)	X	
G-12	N22-42-51.6 W102-28-10.2 2201.9 msnm	Húmedo, cieno gris, algo de arcilla	Tierra cultivada 2002 maíz	X	X

Tabla IV.2 Descripción de los sitios de muestreo y los tipos de muestras recolectados para análisis en Zacatecas (Cont.)

Sitio	Latitud, longitud y altitud*	Descripción del suelo	Descripción del sitio	Profundidad de la muestra de suelo	
				0-15	15-30
G-13	N22-42-13.4 W102-27-47 2215.6 msnm	Café rojizo, cieno	Tierra cultivada 2002 frijol	X	X
G-14	N22-44-36.9 W102-28-18 2194.0 msnm	Café oscuro, seco, cenagoso, rastros de arcilla	Tierra cultivada 2002 maíz	X	X
G-15	N22-44-14.2 W102-28-27.8 2190.3 msnm	Café oscuro, húmedo, arcilloso	Campo recién arado sin cultivo	X	X
G-16	N22-44-47.3 W102-25-23.1 2184.6 msnm	Café rojizo, seco, cieno, algo de grava	Tierra cultivada 2002 frijol	X	X
G-17	N22-44-40.9 W102-26-58.5 2185.6 msnm	Café rojizo, pedregoso	Tierra cultivada 2002 frijol	X	X
G-18	N22-46-03.3 W102-27-27.2 2175.3 msnm	Café rojizo, seco, cieno, algo de arcilla, muy denso	Tierra cultivada 2002 frijol	X	X
G-19	N22-46-16.1 W102-28-33 2213.4 msnm	Café rojizo, seco, cieno, algo de arcilla	Tierra cultivada 2002 frijol	X	X
G-20	N22-46-03.9 W102-29-53.5 2253.45 msnm	Café, cieno, algo de arcilla, muy denso	Terreno baldío, pasto y maleza	X	X
G-21	N22-47-19.6 W102-29-15.9 2252.24 msnm	Café rojizo, cieno, muy denso	Tierra cultivada 2002 frijol	X	X
G-22	N22-48-38.4 W102-29-18.9 2252.3 msnm	Café rojizo, arcilla cenagosa	Tierra cultivada 2002 frijol	X	X
G-23	N22-49-02.5 W102-25-43.1 2136.0 msnm	Café rojizo, cieno, rastros de arcilla	Tierra cultivada 2002 maíz	X	X
G-24	N22-47-24.7 W102-25-58.6 2154.9 msnm	Café rojizo oscuro, húmedo, cieno, algo de arcilla	Tierra cultivada 2002 maíz	X	X
G-25	N22-47-22.5 W102-27-37.4 2197.4 msnm	Café rojizo, seco, cieno, rastros de grava	Tierra cultivada 2002 frijol	X	X
G-26	N22-48-06.9 W102-27-21.3 2189.1 msnm	Café rojizo, cieno, algo de grava y arena	Tierra cultivada 2002 frijol	X	X
G-27	N22-45-42.1 W102-26-05.3 2159.95 msnm	Café, humus, cieno orgánico	Tierra cultivada 2002 maíz	X	X

Tabla IV.2 Descripción de los sitios de muestreo y los tipos de muestras recolectados para análisis en Zacatecas (Cont.)

Sitio	Latitud, longitud y altitud*	Descripción del suelo	Descripción del sitio	Profundidad de la muestra de suelo	
				0-15	15-30
G-28	N22-45-06.4 W102-27-09.9 2174.6 msnm	Café oscuro, seco, humus, cieno, algo de arcilla	Tierra cultivada 2002 avena	X	X
G-29	N22-45-19.7 W102-29-14.4 2218.4 msnm	Café rojizo, seco, cieno, algo de arcilla, lecho de roca a 30 cm	Tierra cultivada 2002 maíz	X	X
G-30	N 22-41-14.7 W102-28-19.7 2228.6 msnm	Café, cieno, algo de grava	Tierra cultivada 2002 frijol	X	X
G-31	N22-39-41 W102-27-53 2262.3 msnm	Café rojizo, seco, cieno	Zona árida en la que pasta el ganado	X	
G-32	N22-42-28.5 W102-27-25.1 2208.8 msnm	Café, seco, cieno, rastros de arcilla	Tierra cultivada 2002 frijol	X	X

msnm: Metros sobre el nivel medio del mar

IV.2.1.2 Análisis de laboratorio de las muestras de suelos agrícolas

Las muestras fueron enviadas para análisis de metales pesados al laboratorio de la Unidad de Gestión Ambiental de la Facultad de Química de la UNAM.

A continuación se muestran los métodos de análisis de metales pesados utilizados en las muestras recolectadas:

- Arsénico, plomo, plata, zinc – EPA SW 846: 3050B/6010B
- Mercurio total – EPA SW 846: 7471A

Fuente: <http://www.epa.gov/epaoswer/hazwaste/test/main.htm>

Antes del análisis, todas las muestras de suelo fueron secadas al aire durante 48 horas o más si fuera necesario. Se disgregaron en un mortero, y se tamizaron en una criba de 2 mm, todo el material (piedras y detritos) de más de 2 mm, de acuerdo con el límite de 2 mm establecido como tamaño granular máximo para tierras de cultivo fue descartado como se indica en la Guía sobre métodos de muestreo y análisis a utilizarse en sitios contaminados en Canadá. (Guidance on Sampling and Analytical Methods for Use at Contaminated Sites, Ontario, 1996)

Una submuestra del suelo se molió hasta que todo el material pasó por una criba de 355 micrómetros (criba de prueba #45 estándar en Estados Unidos o una malla Tyler 42 equivalente). Todas las pruebas se llevaron a cabo de

conformidad con los lineamientos previstos en el documento Guía sobre métodos de muestreo y análisis a utilizarse en sitios contaminados en Canadá (Guidance on Sampling and Analytical Methods for Use at Contaminated Sites, Ontario, 1996).

IV.2.2 Determinación de la eficiencia de extracción de plata y mercurio en empresas beneficiadoras de jales

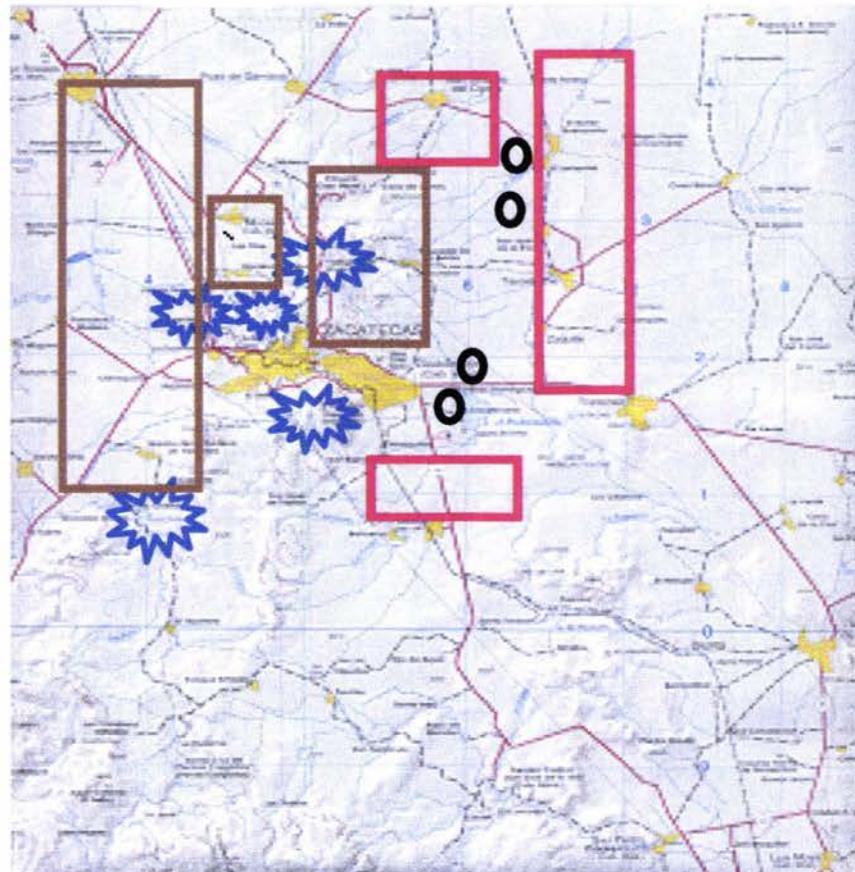
Esta parte del estudio se realizó durante el transcurso del 2001 y consistió en realizar tres visitas de campo a las empresas Beneficiadoras: *Jales de Zacatecas, S.A. de C.V.* y *Jales del Centro, S.A. de C.V.* para estudiar las características principales de su proceso de lixiviación de jales de amalgamación, así como las principales fuentes de emisión de contaminantes al ambiente. Esta empresa esta ubicada en la carretera federal No. 45 Zacatecas-San Luis Potosí, en el municipio de Guadalupe, Zacatecas.

Dentro de los parámetros determinados en esta parte de la investigación destaca lo siguiente:

1. Cuantificación de los volúmenes de suelos beneficiados
2. Determinación de la concentración de plata y mercurio en la matriz de suelos a ser procesados
3. Tiempos de reacción requeridos en las diferentes etapas del proceso de beneficio
4. Concentración final de contaminantes después del proceso de beneficio
5. Etapas básicas del proceso de beneficio de jales

Durante esta primer etapa se realizó el levantamiento de la información general sobre la cantidad de jales presentes en suelos agrícolas, de donde se extraen los jales para ser enviados a las plantas de beneficio de jales (Mapa IV.1 y IV.2).

Mapa IV.2 Ubicación de plantas beneficiadoras y sitios de extracción de suelo



-  Zonas de jales explotables
-  Zonas agotadas de jales
-  Plantas de beneficio
-  Zonas mineras

Una vez identificadas las zonas de jales explotables en la región, se procedió a la toma de muestras de jales tomando en cuenta que los jales se recolectan de los terrenos agrícolas y se trasladan por camiones de volteo hasta las Empresas Beneficiadoras 1 y 2, en donde se mezclan y homogeneizan para posteriormente colocarlos en sus sitios de acopio de jales listos para beneficio.

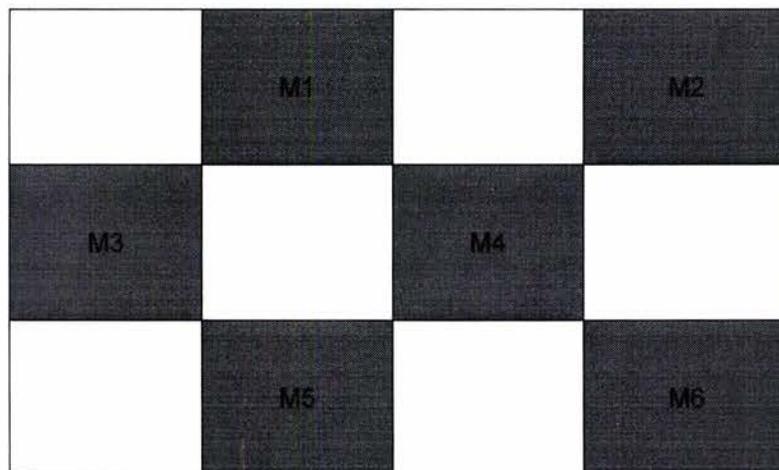
IV.2.2.1 Muestreo de jales sin beneficiar

Los muestreos de jales sin beneficiar se llevaron a cabo en las áreas de acopio de jales de las dos empresas beneficiadoras mediante la combinación

de las metodologías de muestreo descritas en la *Guidance on Sampling and Analytical Methods for Use at Contaminated Sites*, enfocándose en el *muestreo sistemático*, en el cual se utiliza una cuadrícula sobre el área a muestrear, tomando las muestras desde el centro o el vértice de cada cuadro; y *muestreo por juicio*, el cual consiste en muestrear un sitio en base al conocimiento previo de éste y en el cual se espera que existan concentraciones del contaminante similares en toda su extensión.

El sitio de acopio de jales para beneficio de la Empresa 1 esta ubicado dentro de la planta y es un área de 12 m de largo, por 9 m de ancho. Para la toma de muestras se procedió a elaborar una cuadrícula formada por 12 cuadros de 3 m de cada lado. Posteriormente se procedió a tomar seis muestras de jales (M1 a M6), tomando una muestra de entre 100g-300g en frascos de polietileno de baja densidad, del centro de cada cuadro de 3 m X 3 m y a una profundidad de 0-15 cm (se tomó la muestra a esta profundidad por simplicidad), y dejando un cuadro libre entre cada cuadro muestreado para cubrir lo mejor posible el terreno como se indica en la Figura IV.1:

Figura IV.1 Muestreo de jales en área de acopio de la empresa 1



El sitio de acopio de jales para beneficio de la Empresa 2 esta ubicado dentro de la planta de beneficio como en el caso de la Empresa 1 y ocupa un área de 8 m de largo, por 8 m de ancho. Para la toma de muestras se procedió a elaborar una cuadrícula formada por 4 cuadros de 4 m de cada lado. Posteriormente se procedió a tomar cuatro muestras de jales (muestra M1' a M4'), tomando una muestra de entre 100g-300g en frascos de polietileno de baja densidad, del centro de cada uno de los cuatro cuadros de 4 m X 4 m y a una profundidad de 0-15 cm como se muestra en la Figura IV.2:

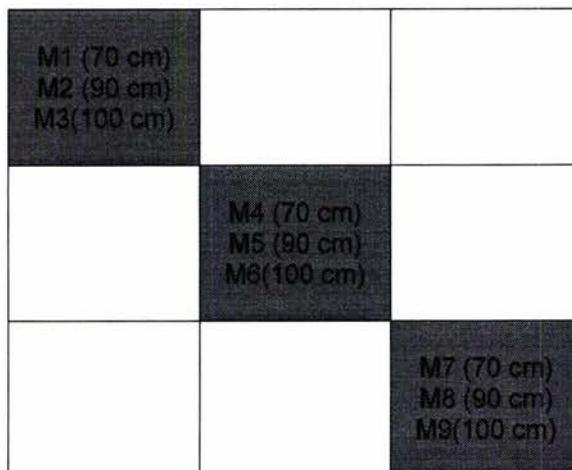
Figura IV.2 Muestreo de jales en área de acopio de la empresa 2

IV.2.2.2 Muestreo de jales beneficiados

Los muestreos de jales beneficiados se llevaron a cabo también en las áreas de acopio de jales beneficiados en las dos empresas, apoyándose de la misma manera en la *Guidance on Sampling and Analytical Methods for Use at Contaminated Sites* mediante la combinación de las metodologías de *muestreo sistemático* y *muestreo por juicio*.

El sitio de almacenamiento de jales beneficiados de la Empresa 1 es un terreno con un área de 9 m de largo por 9 m de ancho, donde se colocan los jales cuando se retiran de las piletas de lixiviación. Cabe señalar que se encontró una gran cantidad de jales dispuestos en forma irregular, formando una montaña de hasta 4 metros de altura aproximadamente, por lo que para la extracción de muestras se procedió a elaborar una cuadrícula formada por 9 cuadros de 3 m de cada lado. Posteriormente, se procedió a colectar nueve muestras de jales (M1 a M9), tomando una muestra de entre 100g-300g en frascos de polietileno de baja densidad, del centro de 3 cuadros de 3 m X 3 m y a una profundidad de 70, 90 y 100 cm en cada punto de muestreo, con la finalidad de tomar muestras de jales beneficiados de diferente antigüedad y ver si existía una variación importante en la concentración de los contaminantes, como se muestra en la Figura IV.3. Cabe señalar que en ninguno de estos muestreos se utilizó un diseño estadístico de experimentos para seleccionar la distribución de los puntos de muestreo dada la limitante de los recursos con que se contaba para realizar los análisis:

Figura IV.3 Muestreo de jales en área de almacenamiento de jales de la empresa 1



El sitio de almacenamiento de jales beneficiados de la Empresa 2 estaba ubicado en un terreno con un área de 6 m de largo por 9 m de ancho dentro de la planta. Para la toma de muestras se procedió a elaborar una cuadrícula formada por 3 cuadros de 3 m de cada lado. Posteriormente se tomaron seis muestras (M1' a M6'), tomando una muestra de entre 100g-300g en frascos de polietileno de baja densidad, del centro de cada uno de los cuadros de 3 m X 3 m y a una profundidad de 0-15 cm como se muestra en la Figura IV.4:

Figura IV.4 Muestreo de jales en área de almacenamiento de jales de la Empresa 2



La toma de muestras se llevó a cabo de acuerdo a los formatos de registro del Anexo I.

IV.2.2.3 Análisis del contenido de plata y mercurio en jales sin beneficiar

Se tomaron seis muestras diferentes de jales sin beneficiar en el predio de la Empresa 1 y cuatro en el predio de la Empresa 2.

Para la Empresa 1, se enviaron las seis muestras a analizar de la siguiente manera:

- Dos muestras (M1 y M2) se enviaron a un laboratorio privado de la ciudad de México que denominamos "X", el cual analizó las muestras por espectrofotometría de absorción atómica de vapor frío (EAAVF) mediante el método EPA SW 846 7471A para mercurio total y método EPA SW 846 3050B/6010B para plata. Cabe señalar que para el análisis de las muestras por EAAVF se realizó una digestión ácida como está indicado en los métodos EPA. (EPA Test Methods SW-846 on-line, 2004)
- Tres muestras (M4 a M6) se enviaron al laboratorio utilizado por las empresas beneficiadoras en el estado de Zacatecas (Laboratorio de Ensayes y Análisis Químicos en Minerales de la ciudad de Zacatecas), el cual fue denominado como "Y", donde se realizó un análisis por copelación (Anexo IV)
- Una muestra (M3) se envió al laboratorio del Departamento de Edafología del Instituto de Geología de la UNAM, el cual se denominó como "Z" para análisis por EAAVF, con la finalidad de comparar los resultados analíticos con los laboratorios "X" y "Y".

Se decidió manejar las muestras de esta manera debido a que las empresas beneficiadoras trabajaban con un laboratorio que determina el contenido de metales mediante el método de copelación y no mediante la técnica de absorción atómica, entendiendo que cada uno puede generar resultados diferentes.

Para la Empresa 2 se enviaron las cuatro muestras a analizar de la siguiente manera:

- Una muestra (M1') se envió al Laboratorio "X" para su análisis por EAAVF.
- Dos muestras (M3' y M4') se enviaron al laboratorio "Y" para su análisis por copelación.
- Una muestra (M2') se analizó en el laboratorio "Z" por EAAVF para comparar los resultados analíticos con los laboratorios "X" y "Y".

IV.2.2.4 Determinación del contenido de plata y mercurio en jales beneficiados

Se obtuvieron nueve muestras diferentes de jales beneficiados en el área de almacenamiento de la Empresa 1 y seis en el predio de la Empresa 2.

Para la Empresa 1 se enviaron las nueve muestras a analizar de la siguiente manera:

- La muestra (M1) se analizó en el laboratorio "Z" por EAAVF para comparar los resultados analíticos con los laboratorios "X" y "Y".
- Las muestras (M2 a M9) se analizaron en el laboratorio "Y" por copelación.
- La mitad de la muestra M2 se envió a analizar al Laboratorio "X" por EAAVF.

Para la Empresa 2 se enviaron las seis muestras a analizar de la siguiente manera:

- La mitad de la muestra M2' se envió a analizar al Laboratorio "X" por EAAVF.
- Las muestras (M2' a M6') se analizaron en el laboratorio "Y" por copelación.
- La muestra (M1') se analizó en el laboratorio "Z" por EAAVF para comparar los resultados analíticos con los laboratorios "X" y "Y".

IV.3 DESARROLLO EXPERIMENTAL

IV.3.1 Estudio del proceso de preparación de tiosulfato de calcio para reducir las emisiones al ambiente

Con la finalidad de reducir la contaminación al aire por la generación dióxido de azufre y ácido sulfhídrico durante la producción de la solución lixivante se desarrolló una metodología la cual considera las siguientes etapas:

IV.3.1.1 Reproducción de la preparación del agente lixivante a escala de laboratorio

Se partió de las mismas condiciones (relación S/Cal 1:3) y metodología utilizada por la empresa beneficiadora, manteniendo el calentamiento a reflujo y con agitación mecánica a escala de laboratorio.

Para la **Primera Etapa** de la producción del reactivo, se usó el mismo criterio empírico seguido por las empresas beneficiadoras, se partió de 33 g S, 100 g cal y 100 g de agua en ausencia de agitación y con calentamiento de 70°C. Se utilizó un matraz bola de 500 ml de capacidad con un refrigerante para mantener el reflujo y una canastilla de calentamiento. Se utilizó un sistema de enfriamiento del agua suministrada al refrigerante mediante un sistema de recirculación.

El desarrollo de la reacción se siguió mediante el cambio en la coloración de la mezcla de cal y azufre de amarillo a un tono verde bandera como indicador de finalización de dicha etapa (formación de mezcla de sulfuros de calcio, CaS_x), lo

cual se logra en cerca de 50 h desde el momento en que se adiciona el azufre.

En esta etapa se determinó la cantidad de ácido sulfhídrico generadas para cuantificar la reducción de emisiones. (Foto IV.2 y en la Foto IV.3)



Foto IV.2 Mezcla cal-azufre antes de iniciar la primera etapa en el reactor durante los experimentos de laboratorio

Cabe señalar que se consideró de gran importancia el reducir el tiempo del proceso de preparación de tiosulfato de calcio, ya que la empresa beneficiadora realiza esta operación en tiempos prolongados por simplicidad y sin tener un fundamento en ningún aspecto científico. Se alcanzó una reducción en el tiempo, de 50 horas hasta un periodo de 4 horas, para lograr la coloración deseada (primera etapa), indicando con esto la formación de los polisulfuros.



Foto IV.3 Finalización de la primera etapa de la producción de tiosulfato de calcio en el laboratorio

Las condiciones iniciales de esta experimentación se pueden resumir en la tabla IV.3:

Tabla IV.3 Condiciones de operación en laboratorio para la primera etapa

VARIABLE	REQUERIMIENTO
Etapa No. 1	
Relación S/Cal	1:3 (33 g S / 100 g Cal)
Temperatura	70°C
Agitación en reactor	No controlada

La **Segunda Etapa** consiste en la adición de dióxido de azufre para la obtención del tiosulfato de calcio (CaS_2O_3) el cual presenta un vire en la coloración de la mezcla de reacción de verde (primera etapa) a una coloración blanca (aproximadamente 20-30 minutos) indicando la formación de CaS_2O_3 , y el fin de la segunda etapa. (Tabla IV.4 y Foto IV.4)

Tabla IV.4 Condiciones de operación en laboratorio para la segunda etapa

VARIABLE	REQUERIMIENTO
Etapa No. 2	
Cantidad de Azufre	50 g
Agitación en reactor	Sin agitación

Para conocer la concentración del tiosulfato de calcio obtenido, se separa la fase sólida por filtración y se titula la solución acuosa que contiene al tiosulfato disuelto con una solución estándar de yodo-yodurado de 0.1 N.



Foto IV.4 Vista de la producción de tiosulfato de calcio producido en el laboratorio

Para determinar la cantidad de ácido sulfhídrico generado, se instaló un lavador para los gases emitidos del reactor (a escala de laboratorio) de la primera etapa de fabricación del reactivo. Este constaba de un reactor con solución de sulfato de cobre 10% p/p, el cual al entrar en contacto con la corriente de ácido sulfhídrico generado de la **Primera Etapa**, reacciona para formar el precipitado de sulfuro de cobre, el cual fue cuantificado en cada experimento, como se indica en la reacción (Foto IV.5):



Foto IV.5 Lavador de emisiones de H₂S preparado con solución de sulfato de cobre en el experimento de laboratorio

Para el cálculo de las emisiones de dióxido de azufre generado en la segunda etapa se utilizó un medidor de flujo para determinar el volumen de gases que se emitían por unidad de tiempo hasta finalizar la reacción de producción de tiosulfato de calcio. Posteriormente, considerando que en condiciones ideales 1 mol de SO₂ ocupa un volumen de 22.4 L, se realizaron los cálculos para determinar la cantidad de SO₂ emitido.

IV.3.1.2 Evaluación de la influencia de la temperatura en el tiempo de formación de los precursores del tiosulfato de calcio

En esta etapa se evaluó el efecto de la temperatura (70°C, 80°C y 90°C) sobre el tiempo de finalización de la primera etapa, y su efecto en la concentración del tiosulfato de calcio y en la cantidad de emisiones generadas de ácido sulfhídrico en la primera etapa y de dióxido de azufre en la segunda.

Este experimento se realizó con agitación mecánica de 185 RPM para las tres temperaturas.

IV.3.1.3 Evaluación del efecto de la agitación mecánica en la producción de tiosulfato de calcio

En las empresas beneficiadoras la agitación del reactor es poco eficiente para las cantidades de cal, agua y azufre que se dosifican. Esta baja eficiencia en la agitación hace que se requiera de tiempos prolongados para la terminación de la primera etapa de producción de la solución lixivante (etapa más lenta). En el laboratorio se realizó la producción de la solución lixivante con calentamiento a 90 °C y sin agitación, con lo cual se alcanzó la finalización de la primera etapa en cerca de 10 horas desde que se inició el calentamiento. Posteriormente se adicionó dióxido de azufre hasta la formación del tiosulfato de calcio.

Se realizó este mismo experimento con poca agitación (100 RPM), y con un incremento en la agitación (185 RPM). Las emisiones de ácido sulfhídrico en la primera etapa y de dióxido de azufre en la segunda etapa, así como la concentración final de la solución de tiosulfato de calcio se midieron durante cada experimento.

IV.3.1.4 Evaluación del efecto del tiempo de reacción en la formación de los precursores para la obtención de tiosulfato de calcio (polisulfuros de calcio)

De acuerdo con la reacción de formación de CaS_2O_3 a partir de cal y azufre, se forman diversos compuestos polisulfurados en la primera etapa de la reacción, siendo el pentasulfuro de calcio el más importante de estos, el cual cuando se adiciona dióxido de azufre genera CaS_2O_3 en la segunda etapa de la reacción, mientras que los demás compuestos polisulfurados entran en una serie de reacciones reversibles que no llevan al producto deseado y que finalmente generan ácido sulfhídrico (Divers, 1884).

Este experimento se realizó siguiendo la presencia del color verde en la primera etapa desde un verde ligero hasta un verde oscuro. Se realizó un muestreo de la solución a las 4 horas, 8 horas, 21 horas, y 24 horas después de iniciado el calentamiento, y se les adicionó dióxido de azufre, titulando la solución final con el estándar de solución yodo-yodurada 0.1 N. Se adicionó a estas muestras SO_2 para posteriormente determinar la concentración de tiosulfato de calcio y determinar la influencia de la intensidad de la coloración verdosa en la formación de los polisulfuros de calcio en la primera etapa.

Este experimento se realizó con agitación ligera y a una temperatura de 90 °C. La solución comenzó a cambiar su tonalidad a color verde 4 horas después de iniciada la reacción.

IV.3.1.5 Evaluación de la influencia de las materias primas (relación cal-azufre) en la preparación del tiosulfato de calcio

Para este experimento se decidió modificar la cantidad de azufre adicionada a

una misma cantidad de cal. Se realizaron dos modificaciones en la cantidad de azufre respecto a la cal (1:4, y 1:2), y siguiendo la metodología antes descrita y con la agitación mas eficiente obtenida en el punto IV.3.1.2. En esta etapa se intentó reducir la cantidad de azufre utilizado y verificar su influencia en la generación de ácido sulfhídrico en la primera etapa y dióxido de azufre en la segunda etapa.

La temperatura se mantuvo a 90 °C y la agitación de trabajo fue de 185 RPM.

IV.3.1.6 Evaluación del efecto de la adición de aire en la formación de los precursores del tiosulfato de calcio

Este experimento se realizó al mismo tiempo que el anterior, colocando una muestra con adición de aire y una muestra sin aire, para posteriormente añadir dióxido de azufre y determinarles la concentración de tiosulfato de calcio. Este experimento también se realizó con agitación mecánica de 185 RPM y a 90 °C.

Se determinó la reducción de emisiones de ácido sulfhídrico en la primera etapa, así como el consumo de dióxido de azufre en la segunda etapa. (Foto IV.6)

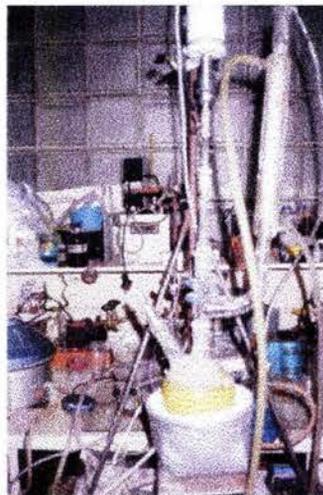


Foto IV.6 Vista del reactor durante la preparación de tiosulfato de calcio con la adición de aire en laboratorio

IV.3.1.7 Condiciones de operación para reducir las emisiones de ácido sulfhídrico en la primera etapa y de dióxido de azufre en la segunda etapa del proceso de preparación de solución lixivante.

En esta etapa se analizaron los resultados obtenidos y se determinaron las condiciones para lograr la reducción tanto en el consumo de materias primas y en las emisiones de ácido sulfhídrico en la primera etapa y de dióxido de azufre en la segunda etapa de obtención de tiosulfato de calcio.

CAPÍTULO V

ANÁLISIS DE RESULTADOS

En este capítulo se resumen los resultados obtenidos de los trabajos de campo, así como del análisis y procesamiento de la información obtenida en el laboratorio.

V.1 NIVELES DE MERCURIO, PLOMO, ARSÉNICO, PLATA Y ZINC EN SUELO AGRÍCOLA DEL MUNICIPIO DE GUADALUPE, ZACATECAS

Después de realizar las actividades de campo para la recolección de las muestras de suelo y el análisis de los metales como se señala en la sección IV.3.1 y IV.3.2, los resultados obtenidos fueron:

Tabla V.1 Resultados del análisis de suelo agrícola (mg/Kg)

Parámetro	Mercurio	Plomo	Arsénico	Plata	Zinc					
Criterios Guía de Canadá para suelos de uso agrícola (mg/Kg)	10	200	25	25	800					
Criterios de la USEPA en suelos de uso residencial (ingestión/inhalación) (mg/Kg)	10	400	22	N/D	N/D					
Conc. (mg/Kg)	Hg		Pb		As		Ag		Zn	
Ubicación/ Profundidad (cm)	0-15	15-30	0-15	15-30	0-15	15-30	0-15	15-30	0-15	15-30
G-1	1.60	0.11	16	8.7	6.3	4.8	0.2	<	20	15
G-2	0.07	0.08	14	12	4.2	4.3	0.1	<	16	14
G-3	0.08	0.07	11	12	3.3	4.2	<	0.1	13	11
G-4	0.12	0.12	11	7.7	9.5	11	0.2	0.1	16	25
G-5	0.24	0.11	15	15	7.6	9.7	0.1	0.1	20	17
G-6	0.99	0.30	38	27	9.4	9.4	0.9	0.6	47	28
G-7	0.09	0.04	14	14	3.6	3.6	0.1	0.1	14	12
G-8	0.14	0.12	17	16	4.3	4.3	0.2	0.2	17	17
G-9	0.05	0.05	10	11	4.2	4.8	<	<	12	11
G-10	0.18	0.16	12	12	3.6	3.6	0.1	0.1	15	12
G-11	0.34	NA	19	NA	4.6	NA	0.2	NA	19	NA
G-12	0.40	0.44	18	16	7.9	8.5	0.3	0.3	26	24
G-13	0.09	0.07	10	9.2	3	3	0.1	0.1	13	12
G-14	32	34	620	610	89	93	18	19	1200	1200
G-15	52	53	650	730	87	78	17	17	1200	1400

Tabla V.1 Resultados del análisis de suelo agrícola (mg/Kg)

Parámetro	Mercurio	Plomo	Arsénico	Plata	Zinc					
Criterios Guía de Canadá para suelos de uso agrícola (mg/Kg)	10	200	25	25	800					
Criterios de la USEPA en suelos de uso residencial (ingestión/inhalación) (mg/Kg)	10	400	22	N/D	N/D					
Conc. (mg/Kg)	Hg		Pb		As		Ag		Zn	
Ubicación/ Profundidad (cm)	0-15	15-30	0-15	15-30	0-15	15-30	0-15	15-30	0-15	15-30
G-16	0.15	0.19	13	14	5.4	5.6	0.2	0.2	20	21
G-17	3.5	<	53	43	13	13	1.8	1.3	84	69
G-18	<	<	29	28	6.2	5.9	0.9	0.9	45	41
G-19	0.48	0.39	26	26	5.5	5.3	0.6	0.5	48	49
G-20	0.52	0.20	26	14	5.6	5.3	0.5	0.4	59	51
G-21	0.83	0.86	33	33	8.3	7.4	1.4	1.4	51	46
G-22	0.57	0.98	23	18	10	8.9	1.0	0.7	42	34
G-23	0.53	0.49	17	17	7.2	7.2	0.8	0.8	29	30
G-24	0.65	0.62	21	20	5.6	5.4	0.6	0.6	43	36
G-25	0.78	0.84	31	32	6.7	6.8	0.9	1.5	63	64
G-26	0.40	0.39	17	16	4.5	4.4	0.4	0.5	46	45
G-27	290	290	1300	1300	68	64	39	36	1300	1200
G-28	110	83	720	650	54	51	36	35	680	600
G-29	2.3	1.9	80	55	9.9	8.1	1.5	1.1	120	90
G-30	0.09	0.06	12	11	4.7	4.4	0.1	0.1	19	16
G-31	0.13	0.11	16	13	4.6	3.7	0.2	0.1	18	21
G-32	0.11	0.07	13	12	3.7	3.7	0.1	0.1	21	19

NA = No analizado

N/D = No disponibles

< = Debajo del límite de detección

De los resultados mostrados en la tabla V.1 se encontró que las muestras G-14, G-15, G-27 y G-28 son las que presentan más alta concentración para los metales analizados y, de acuerdo a la ubicación de la zona muestreada (Mapa IV.1), corresponde a las poblaciones de Santa Teresa, La Zacatecana, la Purísima y el Vivero, respectivamente, destacando particularmente los niveles presentes en la población de la Purísima.

Cabe señalar que es necesario que se realicen estudios de especiación química para determinar si los metales se encuentran en una forma que resulte biodisponible y, por consiguiente, que ocasione un riesgo para la salud de la población y de contaminación del agua subterránea.

Es de destacar que en las comunidades con mayores niveles de contaminantes, las cuales rebasan la normatividad de USEPA y Canadá, es donde se encuentran ubicadas las plantas de beneficio de jales bajo estudio.

V.2 DETERMINACIÓN DE LA EFICIENCIA DE EXTRACCIÓN DE PLATA Y MERCURIO EN PLANTAS BENEFICIADORAS DE JALES

Para determinar la eficiencia del proceso de beneficio se determinaron los niveles de plata y mercurio en jales antes y después del proceso de beneficio de jales.

V.2.1 Determinación del contenido de plata y mercurio en jales sin beneficiar

Los resultados del análisis de mercurio y plata en los jales antes del proceso de beneficio se muestran en las tablas V.2 para la empresa 1 y V.3 para la empresa 2.

Tabla V.2 Análisis de jales para beneficio de la empresa 1

Empresa 1	Lab "X"		Lab "Y"		Lab "Z"	
	Ag (mg/Kg)	Hg (mg/Kg)	Ag (mg/Kg)	Hg (mg/Kg)	Ag (mg/Kg)	Hg (mg/Kg)
M1	175	3310	89	200	NA	NA
M2	129	1190	74	180	NA	NA
M3	NA	NA	NA	NA	320	186
M4	NA	NA	88	140	NA	NA
M5	NA	NA	63	160	NA	NA
M6	NA	NA	13	160	NA	NA

NA = No analizado

V.3 Análisis de jales para beneficio de la empresa 2

Empresa 2	Lab "X"		Lab "Y"		Lab "Z"	
	Ag (mg/Kg)	Hg (mg/Kg)	Ag (mg/Kg)	Hg (mg/Kg)	Ag (mg/Kg)	Hg (mg/Kg)
M1'	129	1890	71	140	NA	NA
M2'	NA	NA	NA	NA	320	227
M3'	NA	NA	91	260	NA	NA
M4'	NA	NA	90	200	NA	NA

NA = No analizado

Como se puede observar en los resultados de laboratorio, los resultados reportados para el contenido de plata y mercurio son muy dispersos entre los laboratorios que analizaron las muestras por espectrofotometría de absorción atómica de vapor frío (Laboratorio privado en la Ciudad de México ("X"), el Laboratorio del Departamento de Edafología del Instituto de Geología en la

UNAM ("Z")) y el laboratorio que usan las empresas beneficiadoras en el cual se analizaron las muestras por copelación (Laboratorio de Ensayes y Análisis Químicos en Minerales de la ciudad de Zacatecas ("Y")). Por esta razón, se decidió elaborar una prueba estadística de acuerdo a la *regla empírica para detectar valores fuera de intervalo*. (Probabilidad y estadística, 1997)

Se calculó la media y la desviación estándar de los análisis de Hg y Ag para cada uno de los laboratorios (Tabla V.4)

V.4 Media y desviación estándar para los análisis de Hg y Ag en jales sin beneficiar para las dos empresas beneficiadoras

Parámetro	Mercurio (mg/Kg)	Plata (mg/Kg)
Empresa 1		
Media	690.75	118.88
Desviación estándar	1116.94	94.03
Empresa 2		
Media	543.4	140.2
Desviación estándar	754.06	102.69

Posteriormente, y partiendo de la media y la desviación estándar, se calcula la "z", que es un valor "y" de un conjunto de datos que se encuentra "y" por arriba y por debajo de la media, medida en unidades de desviación estándar. Con esto los valores de "z" positivos quedarían fuera del intervalo. La "z" se calcula de acuerdo a la ecuación:

$$Z = [y_i - y_{(media)}] / s$$

s = Desviación estándar de la muestra

Los valores de "z" calculados se muestran en las tablas V.5 y V.6:

V.5 Valores de "z" calculados para los análisis de Hg y Ag en jales sin beneficiar para la empresa 1

Muestra	Valor de "z" (Hg)	Valor de "z" (Ag)
M1(Lab. X)	2.345*	0.597*
M2 (Lab. X)	0.447*	0.108*
M1(Lab. Y)	-0.439	-0.318
M2 (Lab. Y)	-0.457	-0.477
M3	-0.452	2.139*
M4	-0.493	-0.328
M5	-0.475	-0.594
M6	-0.475	-1.126

*Valores descartados

V.6 Valores de “z” calculados para los análisis de Hg y Ag en jales sin beneficiar para la empresa 2

Muestra	Valor de “z” (Hg)	Valor de “z” (Ag)
M1'(Lab. X)	1.786*	-0.109
M1'(Lab. Y)	-0.535	-0.674
M2'	-0.420	1.751*
M3'	-0.376	-0.479
M4'	-0.455	-0.489

*Valores descartados

De acuerdo a lo antes descrito, se descartaron los análisis con valores de “z” positivos. Los resultados considerados para Hg y Ag después de aplicar el método estadístico se pueden observar en las gráficas 1 y 2 del Anexo II.

Partiendo de estos resultados, se calculó el contenido promedio de plata y mercurio en los jales de cada una de las empresas:

Para la Empresa 1 el promedio de Ag es de 65.4 mg/Kg y el de Hg 171 mg/Kg.

Para la Empresa 2 el promedio de Ag es de 95.25 mg/Kg y el de Hg 206.75 mg/Kg.

V.2.2 Determinación del contenido de plata y mercurio en los jales beneficiados

Los resultados del análisis de mercurio y plata en los jales después del proceso de beneficio se muestran en las tablas V.7 para la empresa 1 y V.8 para la empresa 2.

Tabla V.7 Análisis de jales beneficiados de la empresa 1

Empresa 1	Lab “X”		Lab “Y”		Lab “Z”	
	Ag (mg/Kg)	Hg (mg/Kg)	Ag (mg/Kg)	Hg (mg/Kg)	Ag (mg/Kg)	Hg (mg/Kg)
M1	NA	NA	NA	NA	280	33
M2	NA	2740	31	40	NA	NA
M3	NA	NA	34	60	NA	NA
M4	NA	NA	44	80	NA	NA
M5	NA	NA	23	60	NA	NA
M6	NA	NA	24	80	NA	NA

Tabla V.7 Análisis de jales beneficiados de la empresa 1

Empresa 1	Lab "X"		Lab "Y"		Lab "Z"	
	Ag (mg/Kg)	Hg (mg/Kg)	Ag (mg/Kg)	Hg (mg/Kg)	Ag (mg/Kg)	Hg (mg/Kg)
M7	NA	NA	29	40	NA	NA
M8	NA	NA	19	40	NA	NA
M9	NA	NA	67	60	NA	NA

NA = No analizado

Tabla V.8 Análisis de jales beneficiados de la empresa 2

Empresa 2	Lab "X"		Lab "Y"		Lab "Z"	
	Ag (mg/Kg)	Hg (mg/Kg)	Ag (mg/Kg)	Hg (mg/Kg)	Ag (mg/Kg)	Hg (mg/Kg)
M1'	NA	NA	NA	NA	160	15
M2'	NA	2090	26	40	NA	NA
M3'	NA	NA	29	40	NA	NA
M4'	NA	NA	25	40	NA	NA
M5'	NA	NA	58	100	NA	NA
M6'	NA	NA	26	60	NA	NA

NA = No analizado

Al igual que en el caso anterior elaboró una prueba estadística de acuerdo a la regla empírica para detectar valores fuera de intervalo. (Probabilidad y estadística, 1997)

Se calculó la media y la desviación estándar de los análisis de Hg y Ag para cada uno de los laboratorios (Tabla V.9)

V.9 Media y desviación estándar para los análisis de Hg y Ag en jales sin beneficiar para las dos empresas beneficiadoras

Parámetro	Mercurio (mg/Kg)	Plata (mg/Kg)
Empresa 1		
Media	323.3	61.22
Desviación estándar	849.3	83.3
Empresa 2		
Media	340.71	54
Desviación estándar	771.8	53.45

Posteriormente y partiendo de la media y la desviación estándar se calcula la "z". Los valores de "z" calculados se muestran en las tablas V.10 y V.11:

V.10 Valores de “z” calculados para los análisis de Hg y Ag en jales beneficiados para la empresa 1

Muestra	Valor de “z” (Hg)	Valor de “z” (Ag)
M1	-0.342	2.626*
M2 (X)	2.846*	NA
M2 (Y)	-0.334	-0.363
M3	-0.31	-0.327
M4	-0.286	-0.207
M5	-0.31	-0.459
M6	-0.286	-0.447
M7	-0.334	-0.387
M8	-0.334	-0.507
M9	-0.31	0.069*

*Valores descartados

NA = No aplica

V.11 Valores de “z” calculados para los análisis de Hg y Ag en jales beneficiados para la empresa 2

Muestra	Valor de “z” (Hg)	Valor de “z” (Ag)
M1'	-0.422	1.983*
M2' (X)	2.266*	NA
M2' (Y)	-0.390	-0.524
M3'	-0.390	-0.468
M4'	-0.390	-0.543
M5'	-0.312	0.075*
M6'	-0.364	-0.524

*Valores descartados

NA = No aplica

De acuerdo a lo antes descrito, se descartaron los análisis con valores de “z” positivos. Los resultados considerados para Hg y Ag después de aplicar el método estadístico se pueden observar en las gráficas 3 y 4 del Anexo II.

Partiendo de estos resultados, se calculó el contenido promedio de plata y mercurio de cada una de las empresas:

Para la Empresa 1 el promedio de Ag es de 29.14 mg/Kg y el de Hg 54.77 mg/Kg.

Para la Empresa 2 el promedio de Ag es de 26.5 mg/Kg y el de Hg 49.16 mg/Kg.

V.2.3 Determinación de la eficiencia de extracción del proceso de beneficio de jales con las condiciones de operación actuales

Empresa 1

El promedio de Ag para los jales originales fue de 65.4 mg/Kg y para los jales beneficiados fue de 29.14 mg/Kg, por lo que se extraen 36.26 mg/Kg de Ag.

Esto implica una eficiencia de extracción de Ag de 55%.

El promedio de Hg para los jales originales fue de 171 mg/Kg y para los jales beneficiados fue de 54.77 mg/Kg, por lo que se extraen 116.23 mg/Kg de Hg.

Esto implica una eficiencia de extracción de Hg de 68%.

Empresa 2

El promedio de Ag para los jales originales fue de 95.25 mg/Kg y para los jales beneficiados fue de 26.5 mg/Kg, por lo que se extraen 68.75 mg/Kg de Ag.

Esto implica una eficiencia de extracción de Ag de 72%.

El promedio de Hg para los jales originales fue de 206.75 mg/Kg y para los jales beneficiados fue de 49.16 mg/Kg, por lo que se extraen 157.59 mg/Kg de Hg.

Esto implica una eficiencia de extracción de Hg de 76%.

De acuerdo al estudio del análisis de los suelos, antes y después del proceso de lixiviación, se observa que para la plata la eficiencia de extracción es de un 55% y 72% en cada empresa, respectivamente, mientras que para el mercurio la remoción es de un 68% a un 76% para cada empresa, respectivamente, como se indica en la gráfica 5 del Anexo II.

V.3 REVISION DE LAS PRINCIPALES ETAPAS DEL PROCESO DE BENEFICIO DE JALES

V.3.1 Estudio del proceso de beneficio de jales

Para determinar las etapas contaminantes del proceso de beneficio de jales, se elaboró un balance general de materiales en el proceso (Diagrama IV.1) y posteriormente se identificaron los puntos de generación de emisiones al ambiente en el diagrama V.1.

En el diagrama V.2 se identificaron las principales fuentes de emisión de contaminantes del proceso.

Diagrama V.1 Balance de materia mensual promedio

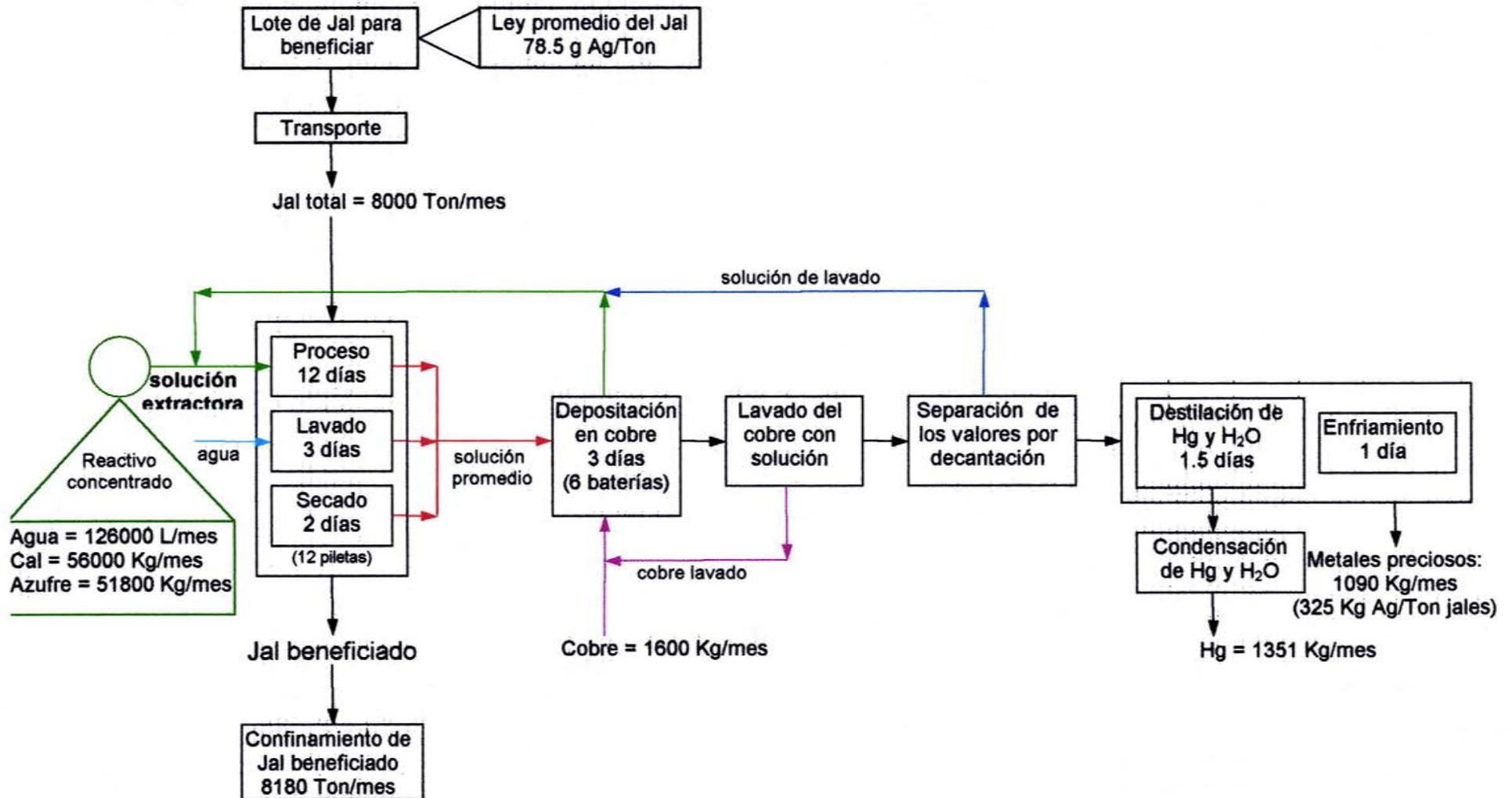
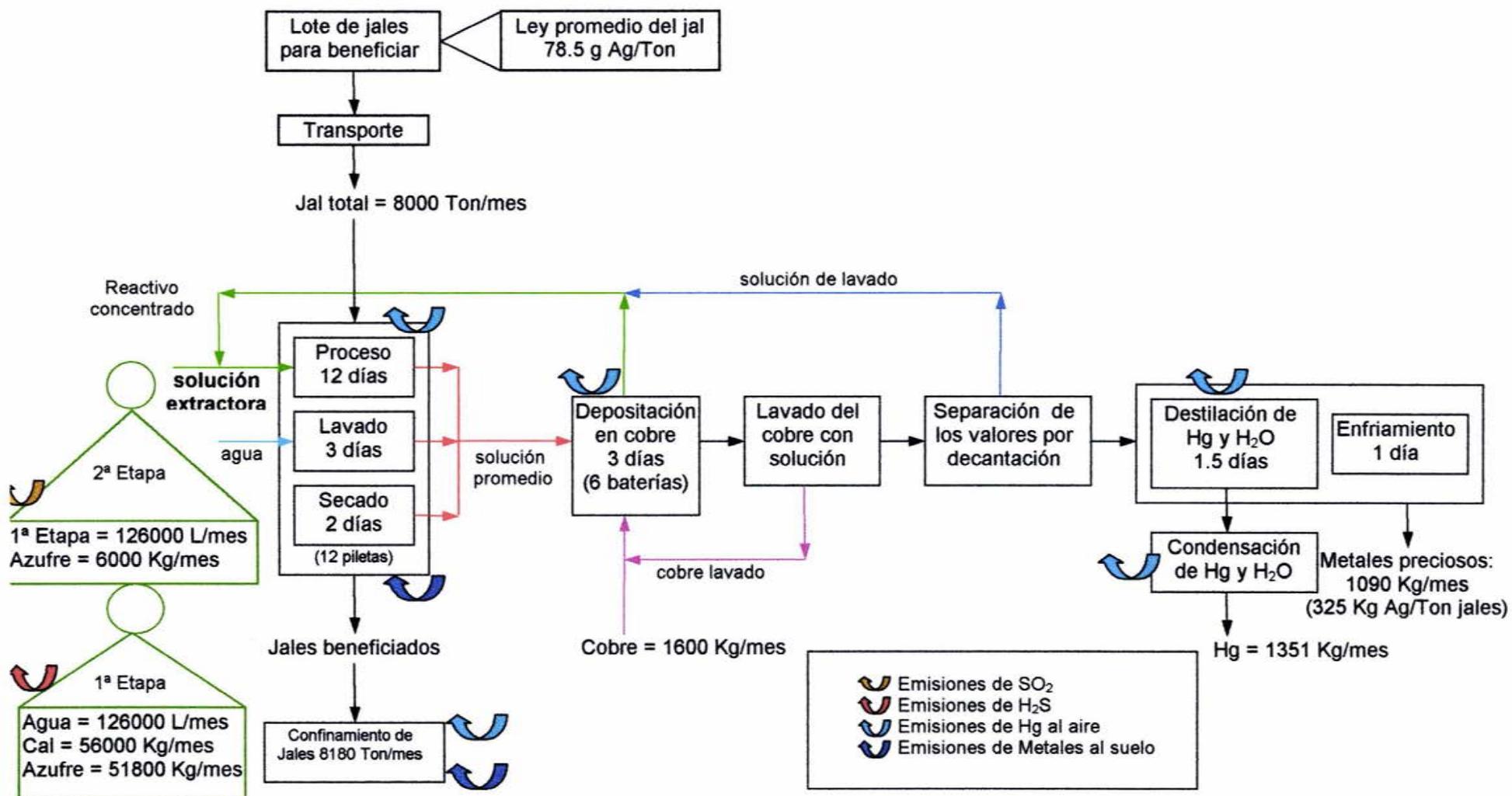


Diagrama V.2 Determinación de puntos de generación de emisiones contaminantes



V.3.1.1 Etapas contaminantes del proceso de beneficio

Como resultado de las visitas de campo y del estudio del proceso se establecieron los siguientes puntos:

La lixiviación de los jales se lleva a cabo en piletas de concreto, en las cuales entra maquinaria pesada para colocar y retirar los jales de estas, razón por la cual se corre el riesgo de que se fracture el concreto y se tenga infiltración de la solución lixivante con metales disueltos y contamine el suelo y el agua subterránea. Por otro lado, durante el proceso de lixiviación se puede generar mercurio elemental que se evapore y contamine el aire.

El proceso de elaboración de la solución lixivante (tiosulfato de calcio) tiene un consumo excesivo de materias primas (cal y azufre), lo que aunado a ineficiencias en los controles de operación ocasiona que se emitan cantidades elevadas de ácido sulfhídrico en el reactor de la primera etapa, y de dióxido de azufre en el reactor de la segunda etapa. (Foto V.1)

El proceso de reducción con cobre no emite descargas de aguas residuales que pudiesen contaminar el suelo y el subsuelo, aunque se puede presentar evaporación de mercurio elemental generado durante la reducción con el cobre. (Foto V.2)

La destilación de la mezcla de metales preciosos para separar el mercurio del resto de los metales se realiza en un horno rudimentario, el cual no está herméticamente cerrado, por lo cual se presentan emisiones fugitivas de mercurio al ambiente.

Los jales beneficiados obtenidos al final del proceso de lixiviación se confinan en áreas de almacenamiento de las propias empresas beneficiadoras. Estas áreas pueden presentar el riesgo de lixiviación de la solución residual de tiosulfato de calcio con metales pesados y como consecuencia contaminar el suelo o el agua en estos sitios, así como la evaporación de mercurio elemental que pueda ser generado en el proceso de beneficio.

Cabe señalar que el proceso de beneficio no genera descargas de agua y solo se repone la solución de tiosulfato de calcio que se pierde por evaporación y por fracturas en las piletas de lixiviación.



Foto V.1 Reactor de la segunda etapa de producción de la solución lixiviante



Foto V.2 Baterías de deposición con chatarra de cobre

Con el análisis del balance de materia del proceso de beneficio de jales, se determinó que las fuentes de contaminación al ambiente más importante se presentan en el proceso de preparación de la solución lixiviante (tiosulfato de calcio). En esta etapa se tiene un consumo excesivo de materias primas (cal, azufre y combustible), lo que aunado a ineficiencias en los controles de operación ocasiona que se emitan cantidades elevadas de ácido sulfhídrico en el reactor de la primera etapa, y en la segunda etapa durante la generación del dióxido de azufre como se indica en el diagrama V.2.

Por esta razón se procedió a realizar una serie de modificaciones en el proceso de preparación de la solución lixiviante, de manera que sea más eficiente en la

utilización de los recursos, así como menos contaminante.

Las etapas de depositación y la destilación del mercurio son procesos que pueden generar emisiones de mercurio elemental al ambiente por evaporación, sin embargo no fueron incluidos dentro de los alcances de este estudio debido a la limitante de recursos y tiempo.

V.4 PROCESO DE ELABORACIÓN DE TIOSULFATO DE CALCIO

V.4.1 Reproducción de la preparación del agente lixivante a escala de laboratorio

Este experimento se diseñó tomando como base las condiciones y metodología de operación utilizada por las empresas beneficiadoras llevándolo a escala de laboratorio:

Tabla V.12 Condiciones de operación para la elaboración de CaS_2O_3 de las empresas beneficiadoras

VARIABLE	REQUERIMIENTO
Etapa No. 1	
Relación S/Cal	1:3 (1200 Kg S / 4000 Kg Cal)
Temperatura	70°C
Agitación en reactor	No controlada
Etapa No. 2	
Cantidad de Azufre	2,000 kg
Agitación en reactor	No controlada

A partir de estas condiciones se realizó el escalamiento a nivel práctico para las condiciones de laboratorio:

Tabla V.13 Condiciones de operación para la elaboración de CaS_2O_3 a escala de laboratorio

VARIABLE	REQUERIMIENTO
Etapa No. 1	
Relación S/Cal	1:3 (33 g S / 100 g Cal)
Temperatura	70°C
Agitación en reactor	No controlada
Etapa No. 2	
Cantidad de Azufre	50 g
Agitación en reactor	No controlada

Como resultado de este experimento se pudo reproducir la preparación del reactivo a escala de laboratorio, obteniéndose una concentración de 1.46 N, similar a la concentración obtenida por las empresas beneficiadoras 1.42 N.

V.4.2 Evaluación de la influencia de la temperatura de calentamiento en la formación de los precursores del tiosulfato de calcio (primera etapa, paso lento)

En esta etapa se evaluó el efecto de la temperatura (70°C, 80° y 90°C) sobre el tiempo de finalización de la etapa más lenta, y su efecto en la concentración del tiosulfato de calcio y en la cantidad de emisiones generadas. Los resultados de este experimento se encuentran en la tabla V.14:

Tabla V.14 Efecto de la temperatura en la preparación de tiosulfato de calcio

Experimento*	CaO (g)	S ⁰ (g)	Agua (ml)	t1 (horas)	Temp. (°C)	Conc. CaS ₂ O ₃ (N)	H ₂ S (g)	SO ₂ (g)	Agitación
1	100	30	100	Mas de 194	70	NA	NA	NA	185 RPM
2	100	30	100	50	80	1.4	1.59	80.09	185 RPM
3	100	30	100	4	90	1.4	1.39	80.09	185 RPM

t1 (horas) = Tiempo de finalización de la primera etapa

N = Concentración normal, determinada por titulación con solución de yodo-yodurado 0.1 N

*Cada experimento se realizó por triplicado

- El experimento realizado a 70°C generó muy pocas emisiones de ácido sulfhídrico en la primera etapa de producción de tiosulfato de calcio, debido a que con esta temperatura la reacción entre la cal y el azufre es demasiado lenta (194 h), y con esto la generación de ácido sulfhídrico también.
- El experimento a 80°C tardó cerca de 50 horas para la finalización de la primera etapa de preparación de la solución lixivante. En este las emisiones fueron de 1.45 g de ácido sulfhídrico en la primera etapa, y de 80.09 g de dióxido de azufre en la segunda etapa.
- El experimento a 90°C tardó 4h para la finalización de la primera etapa de preparación de la solución lixivante. En este las emisiones fueron de 1.39 g de ácido sulfhídrico en la primera etapa, y de 80.09 g de dióxido de azufre en la segunda etapa.

Con esto se observó que a mayor temperatura se genera una menor cantidad de

ácido sulfhídrico en la primera etapa. La generación de dióxido de azufre en la segunda etapa no es afectada por el calentamiento, debido a que esto solo afecta a la primera etapa del proceso y en la segunda etapa no se requiere calentamiento.

Una solución a corto plazo es considerar la instalación de un sistema de lavado de gases que permita capturar estas emisiones.

V.4.3 Estudio de los efectos de la agitación mecánica en la producción del reactivo

En la empresa beneficiadora la agitación del reactor es poco eficiente para las cantidades de cal, agua y azufre que se manejan.

En este experimento se evaluó el efecto de la agitación dadas las condiciones de la producción por las empresas beneficiadoras, trabajando la preparación del reactivo sin agitación, con agitación de 100 RPM, y con agitación de 185 RPM. Se mantuvo la reacción en la primera etapa a 90 °C.

La concentración de tiosulfato de calcio se determinó por titulación con una solución de yodo-yodurado 0.1 N, mientras que la cantidad de ácido sulfhídrico se determinó de manera indirecta haciéndolo reaccionar con una solución de sulfato de cobre al 10% p/p.

Las pruebas a nivel laboratorio reportaron la estrecha relación existente entre la agitación, la temperatura y el tiempo de finalización de la primera etapa. Además se observó que los incrementos en la agitación aumentan la concentración del tiosulfato de calcio y reducen las emisiones de H₂S y SO₂ (Tabla V.15)

Tabla V.15 Efecto de la agitación en la preparación de tiosulfato de calcio

Experimento*	CaO (g)	S ⁰ (g)	Agua (ml)	t1 (horas)	Temp. (°C)	Conc. CaS ₂ O ₃ (N)	pH	H ₂ S (g)	SO ₂ (g)	Agitación
1	100	30	100	10	90	1.46	6	1.91	160.19	Sin Agitación
2	150	46.5	150	10	90	2.31	4	1.59	160.19	100 RPM
3	150	46.5	150	4	90	3.18	5	1.39	80.09	185 RPM

t1 (horas) = Tiempo de finalización de la primera etapa

N = Concentración normal, determinada por titulación con solución de yodo-yodurado 0.1 N

*Cada experimento se realizó por triplicado

V.4.4 Estudio del efecto del tiempo de reacción en la formación de los precursores para la formación de tiosulfato de calcio (polisulfuros de calcio)

Este experimento se llevó a cabo debido a que durante la visita a las empresas beneficiadoras se observó que los operadores esperaban a que la mezcla de reacción de la primera etapa de preparación del tiosulfato de calcio tomara una tonalidad verde oscura (aproximadamente 43 horas de manera empírica). El estudio consistió en separar muestras de la primera etapa a las 4h, 8h, 21h, y 24h de reacción, para posteriormente adicionar el dióxido de azufre en cada muestra (segunda etapa) y determinar la concentración final. La temperatura de la primera etapa se mantuvo a 90 °C y la agitación por debajo de 100 RPM.

La concentración de tiosulfato de calcio se determinó por titulación con una solución de yodo-yodurado 0.1 N, mientras que la cantidad de ácido sulfhídrico se determinó de manera indirecta haciéndolo reaccionar con una solución de sulfato de cobre al 10% p/p. La generación de H₂S y SO₂ no se determinaron en este experimento.

Como resultado se obtuvo que la concentración del tiosulfato de calcio no cambió de manera significativa, por lo que no es necesario el calentamiento más allá de 4 horas en la primera etapa (Tabla V.16).

Tabla V.16 Efecto del tiempo de reacción en la formación de polisulfuros

Muestra*	CaO (g)	S ⁰ (g)	Agua (ml)	t1 (horas)	Temp. (°C)	Conc. CaS ₂ O ₃ (N)	pH	Agitación
1	150	46.5	150	4	90	2.26	4	<100 RPM
2	150	46.5	150	8	90	2.50	4	<100 RPM
3	150	46.5	150	21	90	2.32	4	<100 RPM
4	150	46.5	150	24	90	2.34	4	<100 RPM

t1 (horas) = Tiempo de finalización de la primera etapa

N = Concentración normal, determinada por titulación con solución de yodo-yodurado 0.1 N

*Cada experimento se realizó por triplicado

V.4.5 Efecto de las materias primas (relación cal-azufre) en la preparación del reactivo de tiosulfato de calcio

Dado que se observó que los empresarios no tienen un control estequiométrico de la cantidad de materias primas utilizadas, aunado a que se percibía la presencia de grandes cantidades de ácido sulfhídrico, se decidió estudiar la relación azufre-cal para la preparación óptima del tiosulfato de calcio, y evitar con esto la generación de emisiones y el uso excesivo de reactivos.

Se realizaron dos modificaciones en la cantidad de azufre respecto a la cal (1:4, y 1:2) trabajando en tres experimentos, siguiendo la metodología antes descrita, con la finalidad de evaluar si al aumentar o reducir la relación cal/S se modificaba la cantidad de H₂S y SO₂ producidos.

Como resultado se encontró que las emisiones de ácido sulfhídrico se incrementan a medidas que se incorpora azufre en exceso en la primera etapa de la preparación del reactivo. En la segunda etapa se observó que la generación de dióxido de azufre permanece constante, obteniendo una concentración final de tiosulfato de calcio similar en todos los casos. (Tabla V.17)

La concentración de tiosulfato de calcio se determinó por titulación con una solución de yodo-yodurado 0.1 N, mientras que la cantidad de ácido sulfhídrico se determinó de manera indirecta haciéndolo reaccionar con una solución de sulfato de cobre al 10% p/p. La cantidad de SO₂ se determinó mediante la cantidad de bisulfito de sodio utilizado para generarlo, restándole la cantidad de SO₂ requerida para la generación de tiosulfato de calcio.

Tabla V.17 Producción de tiosulfato de calcio modificada

Experimento*	CaO (g)	S ⁰ (g)	Agua (ml)	t1 (h)	Temp. (°C)	Conc. CaS ₂ O ₃ (N)	pH	H ₂ S (g)	SO ₂ (g)	Agitación
1	200	50	200	4	90	3.10	5	0.21	80.09	185 RPM
2	200	62	200	4	90	3.13	5	1.39	80.09	185 RPM
3	200	87	200	4	90	3.40	6	1.82	80.09	185 RPM

t1 (horas) = Tiempo de finalización de la primera etapa

N = Concentración normal, determinada por titulación con solución de yodo-yodurado 0.1 N

*Cada experimento se realizó por triplicado

La emisión de dióxido de azufre no se modifica debido a que esta sucede en la segunda etapa y la influencia de las variables modificadas solo tiene efecto en la primera etapa.

El exceso de azufre en la primera etapa no favorece el incremento en la concentración del agente lixiviante, si no que se pierde en forma de ácido sulfhídrico, por lo tanto la relación (S/cal) mas eficiente de las que se experimentaron es de una parte de azufre por cuatro partes de cal.

V.4.6 Evaluación de los efectos de la adición de aire en la formación de los precursores del tiosulfato de calcio

En las investigaciones realizadas por *Divers en 1884* sobre la preparación de tiosulfato de calcio, se encontró que se recomendaba la adición de aire para

aumentar la eficiencia de la primera etapa, por lo que se procedió a verificarlo experimentalmente.

Este experimento se realizó con la misma variación en la cantidad de azufre que en el experimento anterior.

Comparando este experimento con el anterior, donde no se adicionó aire, la concentración final de tiosulfato de calcio aumento muy ligeramente respecto al aumento en la cantidad de azufre, mientras que las emisiones de ácido sulfhídrico si aumentaron de forma importante. (Tabla V.18)

Tabla V.18 Producción de tiosulfato de calcio con adición de aire

Experimento*	CaO (g)	S ⁰ (g)	Agua (ml)	t1 (h)	Temp. (°C)	Conc. CaS ₂ O ₃ (N)	pH	H ₂ S (g)	SO ₂ (g)	Agitación
1	200	50	200	4	90	3.41	7	0.27	80.09	185 RPM
2	200	62	200	4	90	3.48	7	1.80	80.09	185 RPM
3	200	87	200	4	90	3.73	7	2.37	80.09	185 RPM

t1 (horas) = Tiempo de finalización de la primera etapa

N = Concentración normal, determinada por titulación con solución de yodo-yodurado 0.1 N

*Cada experimento se realizó por triplicado

De acuerdo con los resultados obtenidos se puede establecer que la influencia del aire no incrementa de manera considerable la concentración final del agente lixivante.

V.5 CONDICIONES RECOMENDADAS PARA LA REDUCCIÓN DEL CONSUMO DE MATERIAS PRIMAS Y DE EMISIONES DE H₂S Y SO₂ EN EL PROCESO DE PREPARACIÓN DE TIOSULFATO DE CALCIO

Para el cálculo de la reducción en las emisiones de H₂S se realizó lo siguiente:

La generación de H₂S en el experimento 1 del punto V.4.3, que estuvo realizado en condiciones similares a las del proceso utilizado en las plantas beneficiadoras, fue de 1.91 g y la generación de H₂S con las dos mejores condiciones experimentadas (experimento 1 y 2 del punto V.4.5) fue de 1.39 g y 0.21 g, respectivamente. Con esto se determina una reducción de 27% con una relación S/cal (1:3) y de 89% con una relación S/cal (1:4). En ambos casos la temperatura se mantuvo a 90 °C y con agitación de 185 RPM en la **Primera Etapa**.

Para el cálculo de la reducción en las emisiones de SO₂ se partió de que en el

proceso utilizado por las empresas beneficiadoras se adiciona SO_2 durante 24 horas (1440 min) y con agitación mínima hasta la finalización de la **Segunda Etapa**, mientras que con las condiciones propuestas se reduce el tiempo a 30 min debido a la agitación permanente de 185 RPM. Con esto se tiene una reducción de 98% en la duración de la segunda etapa, y por consiguiente en el tiempo de dosificación de SO_2 , hasta obtener la solución de tiosulfato de calcio.

Las condiciones finales propuestas se encuentran en la tabla V.19.

Tabla V.19 Condiciones de mejora a escala de laboratorio

VARIABLE	REQUERIMIENTO
Etapa No. 1	
Relación S/Cal	1:4 (25 g de azufre / 100 g de cal)
Temperatura	90°C
Agitación	185 RPM
Etapa No. 2	
Cantidad de Azufre	50 g
Agitación	185 RPM

Las condiciones recomendadas para el escalamiento a un lote de tamaño original estarían dadas de acuerdo a la Tabla V.20

Tabla V.20 Condiciones de mejora aplicadas al tamaño de lote original

VARIABLE	REQUERIMIENTO
Etapa No. 1	
Relación S/Cal	1:4 (1000 Kg de S/ 4000 Kg de cal)
Temperatura	90°C
Agitación	185 RPM
Etapa No. 2	
Cantidad de Azufre	2,000 kg
Agitación	185 RPM

Por otro lado, es recomendable que los reactores de las plantas se modifiquen de manera que se puedan conducir las emisiones de H_2S y SO_2 a un sistema de depuración de gases y se evite la emisión directa al ambiente.

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

CONCLUSIONES

El análisis del proceso de beneficio de jales para la recuperación de plata y mercurio permitió identificar las ineficiencias y las fuentes de contaminación derivadas de éste, siendo las más importantes la inestabilización de las especies químicas remanentes en los jales reprocesados y la generación de H₂S en la primera etapa y de SO₂ en la segunda etapa del proceso de preparación de tiosulfato de calcio.

A pesar de que el proceso de beneficio de jales tiene una eficiencia de recuperación de metales, que va del 48 al 61% de plata y de 65 a 72% de mercurio, la concentración residual de éstos rebasa los límites permitidos por la normatividad de Canadá y Estados Unidos, así como de los criterios interinos de PROFEPA para suelos contaminados con metales. Por lo tanto, la desestabilización de los jales por recuperar la plata puede traer como consecuencia que se acelere el proceso de contaminación del agua de la presa del Pedernalillo, así como del agua subterránea y suelo en la región agrícola.

Las modificaciones propuestas para la preparación del reactivo lixiviante a escala de laboratorio, permitieron incrementar la concentración final del tiosulfato de calcio un 300% (3.41 N_{CaS₂O₃}) con una reducción del 17% en el consumo de azufre en la primera etapa del proceso, reduciendo de 78 horas a 4.5 horas el tiempo de preparación del reactivo y disminuyendo las emisiones de H₂S y SO₂ en un 89% y 98%, respectivamente. Cabe señalar que las emisiones permanecen por encima de los niveles recomendados por la normatividad internacional.

De las muestras de suelo superficial (de 0-30 cm de profundidad) tomadas en la zona de estudio, solo las recolectadas en la vecindad de la presa del *Pedernalillo* y en las poblaciones de: *Santa Teresa, La Zacatecana, la Purísima y el Vivero*, en la región central de valle de Zacatecas, tuvieron niveles de mercurio, plomo, arsénico y zinc por arriba de lo recomendado por la normatividad internacional para suelos agrícolas, alcanzando en algunos casos a duplicar estos valores por la presencia de residuos de la actividad de beneficio de jales en estos sitios.

RECOMENDACIONES

En este estudio se analizó el contenido de mercurio y plata en jales de amalgamación, así como la eficiencia de recuperación de estos metales utilizando el proceso de lixiviación con tiosulfato de calcio, sin evaluar la eficiencia de remoción de otros metales tóxicos presentes en los jales de amalgamación como son: arsénico, cadmio, metil-mercurio, níquel, plomo y zinc, por lo que es recomendable completar el estudio.

Se requiere la aplicación a nivel piloto de las condiciones probadas para la preparación de tiosulfato de calcio y posteriormente verificarlo en planta.

Es necesario realizar un estudio de especiación química para determinar la biodisponibilidad de los metales en cultivos agrícolas (chile, frijol y maíz), así como en forrajes de consumo animal.

Dada la discrepancia de los resultados reportados por los laboratorios utilizados, se recomienda una caracterización de los jales con un diseño estadístico de experimentos.

Es indispensable medir las emisiones de H_2S y SO_2 en la primera y segunda etapa del proceso de producción de tiosulfato de calcio en las plantas beneficiadoras para tener un mejor control de su desempeño ambiental.

Entre las minas activas de extracción de plata, las más importantes son las de San Ramón y San Bernabé en el municipio de Zacatecas y Las Cumbres en el municipio de Veta Grande. A pesar de que estas minas operan con el proceso de cianuración, es conveniente evaluar la operación de sus presas de jales y determinar si existe contribución de la explotación actual en la contaminación por residuos mineros en las zonas agrícolas cercanas a las áreas de escurrimiento de dichas minas.

Dado el desconocimiento de la lixiviación de los metales de los jales antes y después del proceso de recuperación de la plata, es conveniente llevar a cabo pruebas para evaluar la estabilidad de éstos y asegurar que no se acelera la contaminación de los cuerpos de agua y el suelo.

BIBLIOGRAFÍA

1. Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos, Oficina de Residuos Sólidos y Respuesta ante Emergencias. *Test Methods for Evaluating Solid Waste*. Volume 1A: Laboratory Manual Physical/Chemical Methods., Washington, DC. 1986.
2. *Anuario Estadístico de la Minería Mexicana*. Consejo de Recursos Minerales. México, 2001.
3. *Anuario Estadístico de la Minería Mexicana*. Consejo de Recursos Minerales. México, 2002.
4. *Anuario Estadístico del Comercio Exterior de los Estados del Valle de México*. INEGI. México, 1999.
5. Alloway, B. J. *Heavy Metals in Soils*. 2nd. Edition. Blackie Academic and Professional Publishers. U.K., 1995.
6. Bolt, G. H.. *Soil Chemistry*. Elsevier Scientific Publishing Company. Amsterdam, 1982.
7. Brun Serrano, A. *Tesis: Proyecto para una Planta de Sulfito, bisulfito y Tiosulfato*. Facultad de Química, UNAM. México, 1973.
8. Brüseke, F.J. *Consecuencias del ámbito social y ambiental de la amazonia*. FASE. Belem, 1993.
9. Buckman, H. B. *The Nature and Properties of Soils*. 7th. Edition. Macmillan Company. Ontario, 1969.
10. Bureau of Mines. *Mineral Yearbook*. United States, 1989.
11. *Cartas F13-6 del Estado de Zacatecas (Topográfica, Aguas Superficiales, Aguas Subterráneas, Edafológica, Usos de suelo)*. INEGI. México, 2001.
12. Castro Rodríguez, G. *Estudio Geoquímico de la Ciudad de Zacatecas y Zonas Conurbadas*. División de Estudios de Posgrado, Facultad de Ingeniería. UNAM, 1997.
13. Consejo de Recursos Minerales. *Monografía Geológico-Minera del Estado de Zacatecas*, 1ª Edición. Secretaría de Energía, Minas e Industria Paraestatal, Subsecretaría de Minas e Industria Básica. México, 1991.

-
14. Cuaderno de Investigación No. 47. *Metodología para la Prevención de Accidentes y Daños a la Salud y al Ambiente Ocasionados por Mercurio o sus Compuestos*. CENAPRED, México, 1999.
 15. de Humboldt, A. *Ensayo Político sobre el Reino de la Nueva España*. Edición de Juan A. Ortega y Medina. Editorial Porrúa. México, 1966.
 16. Divers et Schmidzu. *Calcium Hydrosulphides*. J. Chem. Soc. (45). Pags 270 – 291, 1884.
 17. Ebinghaus, R. *Mercury Contaminated Sites, Characterization, Risk Assessment and Remediation*. Springer Publishers. New York, 1999.
 18. Galeano, E. *Una vista abierta de América Latina*. Editorial Paz y Tierra. Rio de Janeiro. 1981.
 19. Galváo, L; Corey, G. *Serie Vigilancia 7: Mercurio*. Organización Mundial de la Salud. México, 1987.
 20. Instituto Nacional de Ecología. *Lo que usted debe saber: El mercurio y su situación en América del Norte*. SEMARNAP. México, 1996.
 21. Johnson. *The chemistry of the Hispanic-American amalgamation process*. J. Chem. Soc. Dalton Trans. Pags 4239 – 4243, 1999.
 22. Kabata-Pendias, A. *Trace Elements in Soils and Plants*. 2nd. Edition. U.S.A., 1992.
 23. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology: Mass Transfer to Neuroregulators*, Vol. 16. John Wiley and Sons. New York, 1967.
 24. Lacerda, L. *Mercury from Gold and Silver Mining: A Chemical Time Bomb?*. Springer Publishers. Brazil, 1999.
 25. León-Portilla, M.; Gurría Lacroix, J. *La Minería en México, Estudios sobre su Desarrollo Histórico*. UNAM. México, 1978.
 26. Magdi Selim, H. *Reactivity and Transport of Heavy Metals in Soils*. Lewis Publishers. U.S.A., 1996.
 27. Manrique Valle, D.; Vite Alcocer, A. *Estudio del Proceso de Beneficio de Jales en Zacatecas*. Facultad de Química. UNAM, 2001.
 28. Mendenhall, W. *Probabilidad y estadística para ingeniería y ciencias*. Cuarta Edición. Prentice-Hall Hispanoamericana. México, 1997.

-
29. Ministerio de Medioambiente. *Guidance on Sampling and Analytical Methods for Use at Contaminated Sites*. Ministerio de Medio Ambiente y Energía. Ontario. 1996.
 30. Mitra, S.; *Mercury in ecosystem, its dispersion and pollution today*. Transtetch Publications. Switzerland, 1986.
 31. Morral, F.R.; Jimeno, E.; Molera, P. *Metalurgia General*. Tono No. 1. Editorial Reverte. México.
 32. *Notas del Curso de Actualización "Tecnología Metalurgica para la Recuperación de Oro y Plata"*. Universidad de Sonora. México, 1999.
 33. Nriagu. *Mercury pollution in Brazil*. Nature. (356). Pag 389, 1993.
 34. Nriagu. *Mercury pollution from past mining of gold and silver in the Americas*. Sci. Total Environ. (149). Pags 167-181, 1994.
 35. Nriagu, J. *The biogeochemistry of mercury in the environment*. Elsevier/North Holland Biomedical Press. Hildebrand, 1979.
 36. Organización Panamericana de la Salud (OPS). *Criterios de Salud Ambiental I, Mercurio*. Washington, D.C., 1978.
 37. Ramírez Cabañas, J. *Historia Verdadera de la Conquista de la Nueva España*, V.2, Editorial Porrúa, México, 1955, pag. 316.
 38. Rodríguez Montalvo, E. *Fuentes de la Contaminación por Mercurio en la República Mexicana*. Facultad de Química. UNAM. México, 2001.
 39. Rose, T. *The metallurgy of gold*. C. Griffin Publisher. New York, 1915.
 40. Southworth, J. R. *The Mines of Mexico. History, Geology, Ancient Mining and General Description of the Mining States of the Republic of Mexico*. Vol. IX. Blake & Mackenzie. London, 1905.
 41. Thatcher. *The reaction between lime and sulphur*. J. Amer. Chem. Soc. (30). Pags 63 – 68, 1908.
 42. *The Merck Index*. Thirteenth Edition. Editorial John Wiley and Sons. New York, 2001.
 43. Trinidad García. *Los Mineros Mexicanos*. 3ª Edición. Ed. Porrúa. México, 1970.

44. U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, Agency for Toxic Substances and Disease Registry. *Evaluación de riesgos en salud por la exposición a residuos peligrosos*. ECO. Metepec, 1995
45. World Health Organization (WHO). *Environmental Health Criteria No. 86, Mercury Environmental Aspects*. Ginebra, 1989.

PATENTES

1. Kerley, Jr, Bernard, J., U.S. Patent No. 4,269,622. Estados Unidos, 1981.

PÁGINAS ELECTRÓNICAS

1. EPA Mercury Web Site. Technical and Research Information: Toxicological Effects of Methylmercury; Test Methods for Evaluating Mercury. [citado 19 de abril 2004]. Disponible en: <http://www.epa.gov/mercury/technical.htm>
2. EPA Test Methods SW-846 on-line. Test Methods for Evaluating Solid Wastes Physical/Chemical Methods. [citado 19 de abril 2004]. Disponible en: <http://www.epa.gov/epaoswer/hazwaste/test/main.htm>
3. CNA. Servicio Meteorológico Nacional. Productos Climatológicos. Temperatura y Precipitación. [citado 19 de abril 2004]. Disponible en: <http://smn.cna.gob.mx/>
4. CNA. Información sobre disponibilidad y calidad del agua. [citado 19 de abril 2004]. Disponible en: <http://www.cna.gob.mx/switch.asp?param=4010#>
5. INEGI. Aspectos Geográficos de Zacatecas. Datos Generales. Fisiografía. [citado 19 de abril 2004]. Disponible en: <http://www.inegi.gob.mx/territorio/espanol/datosgeogra/fisigeo/suelos.html>
6. INEGI. Aspectos Geográficos de Zacatecas. Datos Generales. Hidrología. Ríos. [citado 19 de abril 2004]. Disponible en: <http://www.inegi.gob.mx/territorio/espanol/datosgeogra/hidro/rios.html>
7. INEGI. Aspectos Geográficos de Zacatecas. Datos Generales. Hidrología. Ríos. [citado 19 de abril 2004]. Disponible en: <http://www.inegi.gob.mx/territorio/espanol/datosgeogra/hidro/lagunas.html>
8. INEGI. Aspectos Geográficos de Zacatecas. Datos Generales. Regiones Hidrológicas. [citado 19 de abril 2004]. Disponible en: <http://www.inegi.gob.mx/territorio/espanol/datosgeogra/fisigeo/region.html>

9. John E. Gray. US Geological Survey Bulletin 2210-C. Leaching, Transport, and Methylation of Mercury in and around Abandoned Mercury Mines in the Humboldt River Basin and Surrounding Areas, Nevada. Modificado en septiembre 2003. . [citado 19 de abril 2004]. Disponible en: <http://pubs.usgs.gov/bul/b2210-c/>

10. Charles N. Alpers. United States Geological Survey. Mercury Contamination from Historic Gold Mining in California. [citado 19 de abril 2004]. Disponible en: <http://ca.water.usgs.gov/mercury/fs06100.html>

11. John E. Gray. United States Geological Survey. Geochemical Data for Environmental Studies of Mercury Mines in Nevada. Modificado en octubre 2000. [citado 19 de abril 2004]. Disponible en: <http://pubs.usgs.gov/of/1999/ofr-99-0576/>

ANEXOS

ANEXO I

REGISTRO DE LA TOMA DE MUESTRAS	
Material:	
Localización del sitio de muestreo:	
Nombre de la compañía:	
Dirección:	
Nombre de Recolector de la Muestra:	Firma:
Fecha del Muestreo:	Hora del muestreo:
Origen de la Muestra:	
CRETIB:	
Otra Información de Campo:	

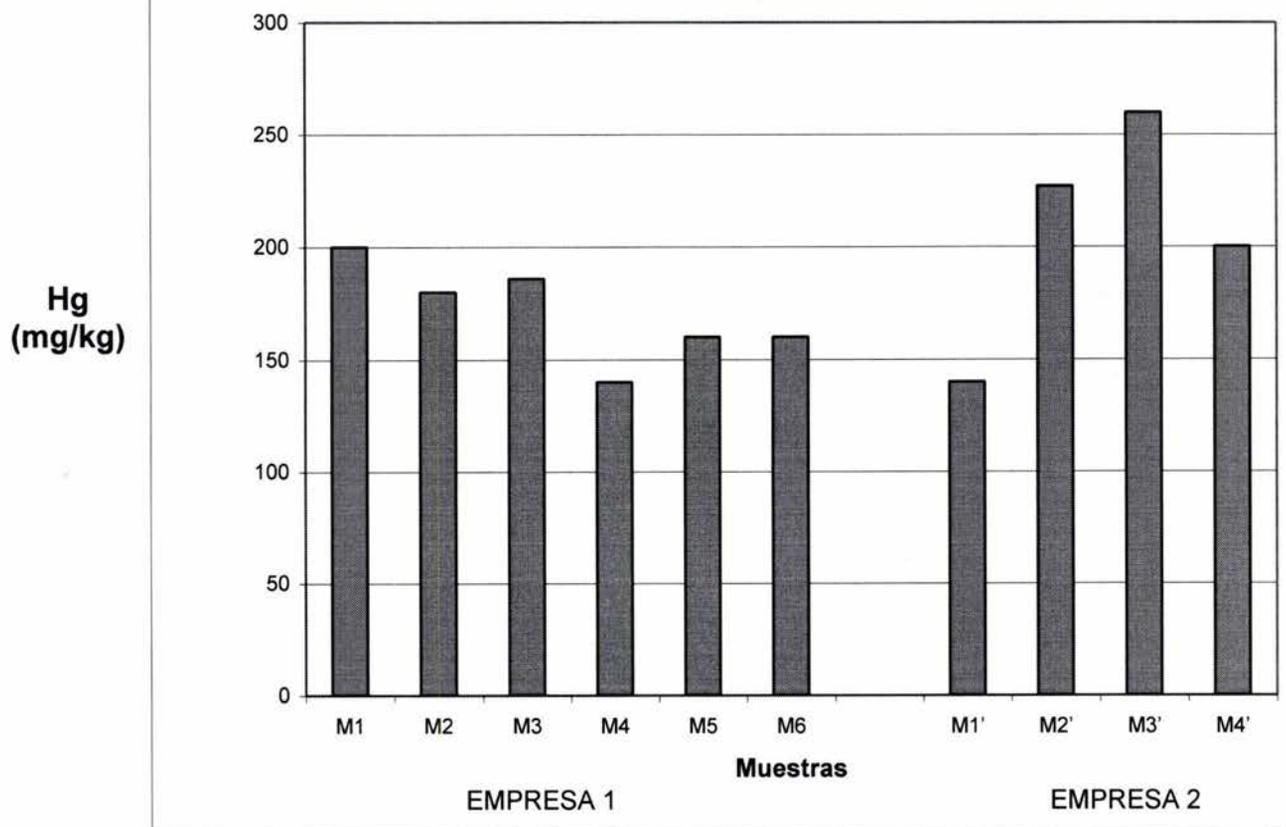
BITÁCORA DE MUESTREO

FECHA	DEPENDENCIA	MUESTRAS (código)	OBSERVACIONES

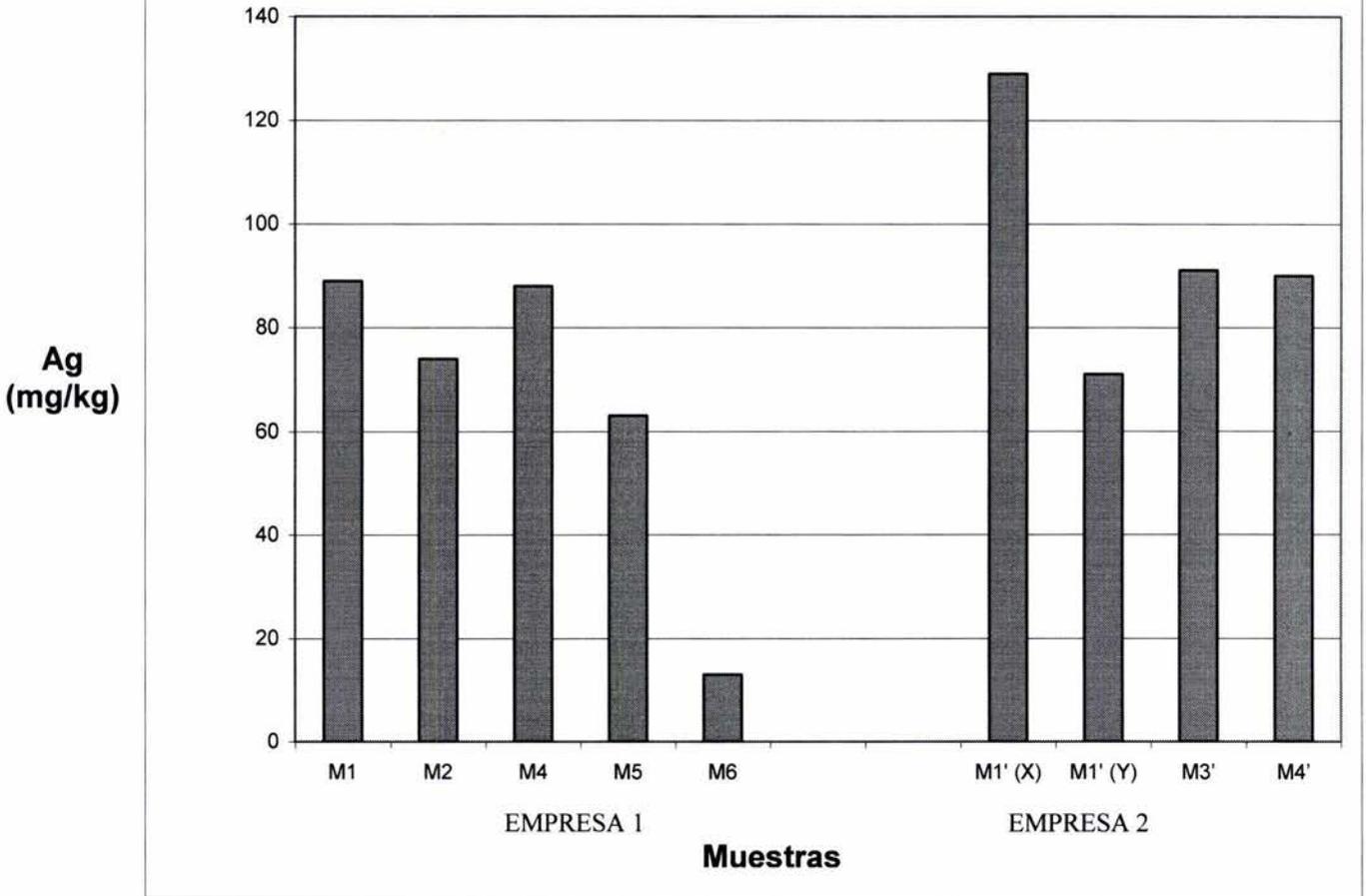
ETIQUETA DE MUESTREO	
Muestra:	Código:
Lugar de Recolección:	
Fecha del Muestreo:	Hora del muestreo:
Información de Campo:	

ANEXO II

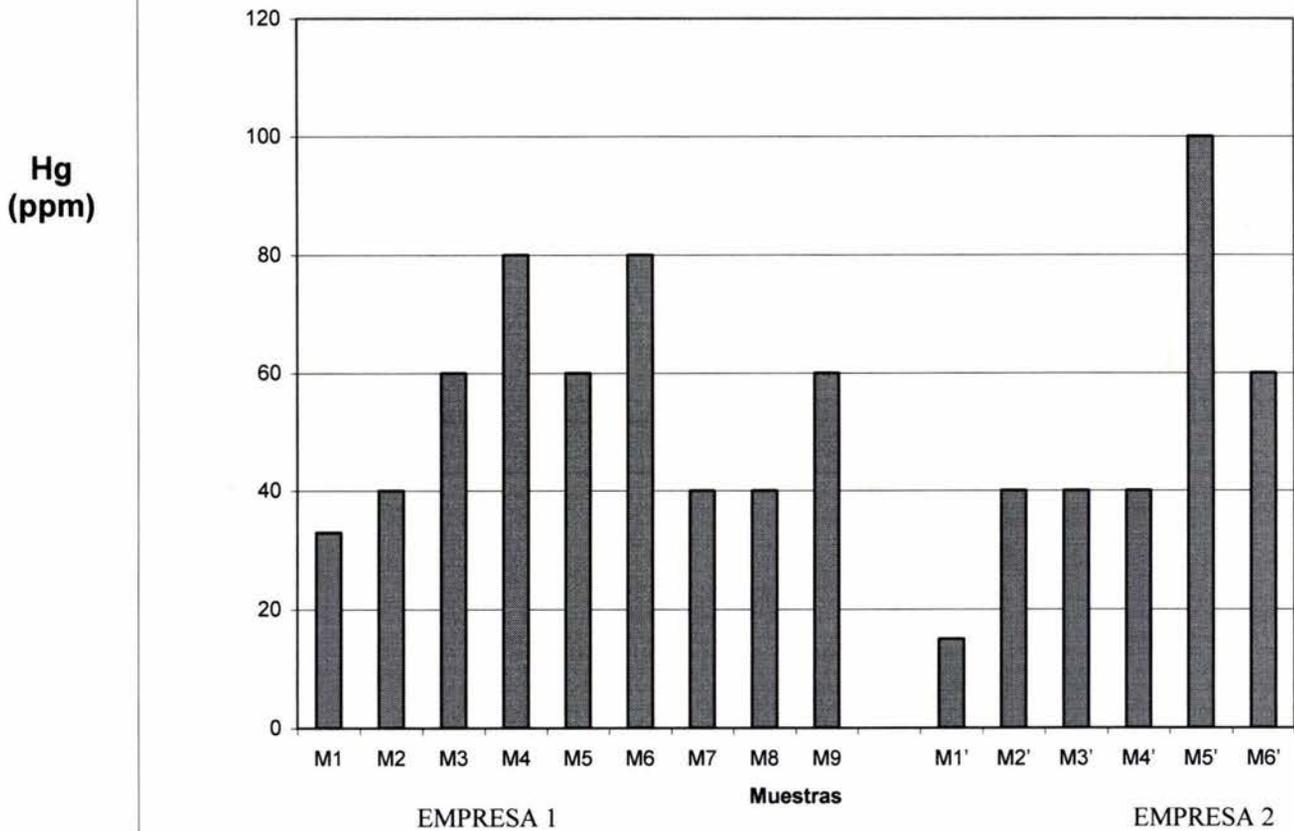
Gráfica 1
Análisis de jales para beneficio



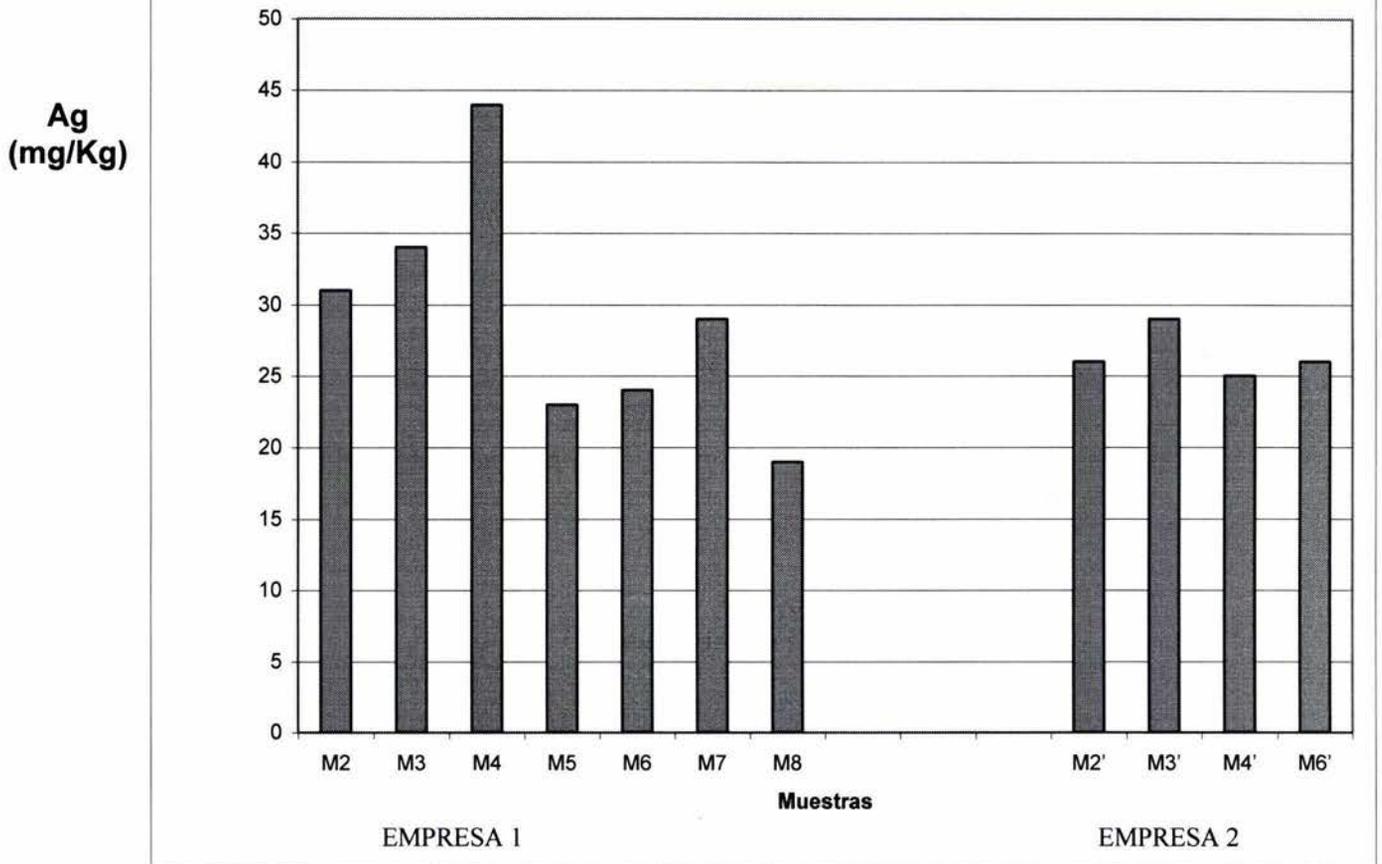
Gráfica 2
Análisis de jales para beneficio

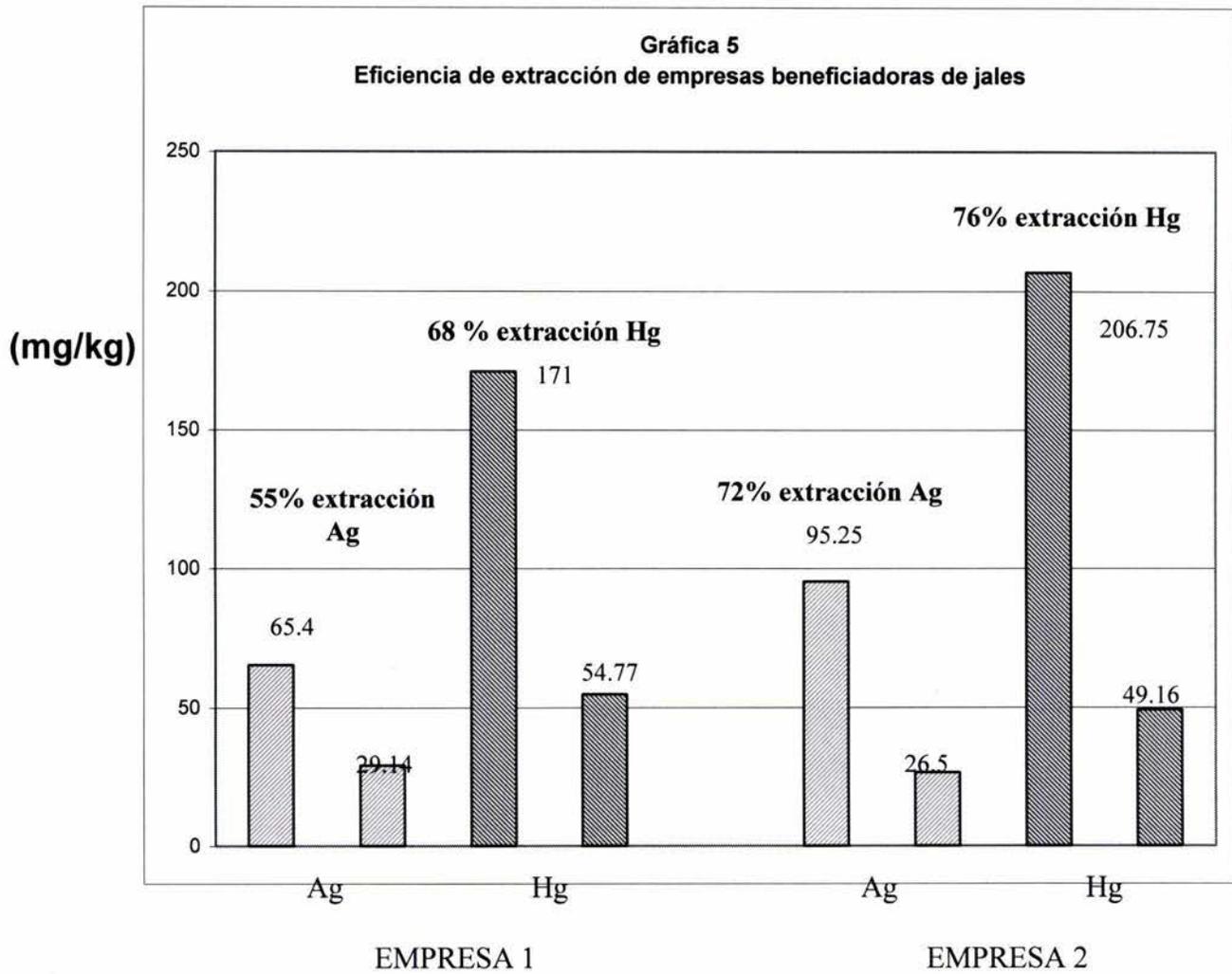


Gráfica 3
Análisis de jales beneficiados



Gráfica 4
Análisis de jales beneficiados





ANEXO III

**2º Grupo de Criterios Interinos de Restauración de Suelos
Contaminados con Compuestos Inorgánicos Tóxicos (Metales
Pesados) y Otros**

Contaminante	Uso Residencial mg/kg ppm	Uso Agrícola mg/kg ppm	Uso Industrial mg/kg ppm	Método Analítico (EPA)
Plomo Total	200	100	1,500	7420
Arsénico Total	20	20	40	7061
Bario Total	750	150	1,500	7080
Cadmio total	20	20	100	7130
Mercurio Total	20	20	100	7471
Niquel Total	150	75	700	7520
Selenio Total	20	20	100	7741
Zinc Total	800	300	1,500	7950
Cromo Total	375	75	750	7190
Cianuro	50	5	500	9010 A
Acrilamida	0.2	0.02	2.4	8260B
Acrilonitrilo	1.4	0.02	4.8	8260B
Plomo Orgánico	0.1	0.5	1.0	Pendiente

ANEXO IV

Copelación

La copelación consiste en una fusión oxidante en un material poroso. Los pasos principales del análisis por copelación son los siguientes:

1. Elegir copelas (crisoles) con suficiente capacidad de absorción para los botones de material (muestra con una mezcla de metales), e introducir las hasta el fondo del horno de copelación.
2. Poner en marcha el horno hasta que la temperatura se eleve a 930°C, dejando semiabierto la mirilla del horno para eliminar gases generados.
3. Una vez alcanzados los 930°C elevar la temperatura a 950°C.
4. Acercar con una pinza la primera copela hacia la puerta del horno para situarla en un punto de fácil observación.
5. Introducir con unas pinzas el botón (muestra con una mezcla de metales) sobre la copela, observando su fusión.
6. Mantener cerrada la puerta del horno hasta que el botón desprenda humos abundantes. El tiempo necesario debe ser de unos minutos.
7. Abrir ligeramente la puerta del horno para que entre una pequeña cantidad de aire, de modo que no se produzca ningún enfriamiento del botón.
8. Cuando aparezca un botón sólido de oro y plata, retirar lentamente la copela del horno, evitando un cambio demasiado brusco de temperatura. En el caso de botones grandes, apagar el horno, acercar la copela hacia la puerta dejando enfriar el botón para evitar las pérdidas de los metales.
9. De la copela fría, separar el botón, darle forma.
10. Comprobar la limpieza y características del botón con una lupa y trasladarlo a un crisol de porcelana a peso constante.
11. Pesar el botón en una microbalanza.