

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

**PROGRAMA DE POSGRADO EN
CIENCIAS DE LA TIERRA**

**PROCESOS DE OXIDACIÓN EN UNA PRESA DE
JALES EN EL DISTRITO MINERO DE ZIMAPÁN,
HIDALGO**

TESIS

**que para obtener el grado de
MAESTRA EN CIENCIAS (GEOQUÍMICA)**

Presenta:

ISABEL PÉREZ MARTÍNEZ

2005



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

DEDICATORIAS

DEDICO ESTA TESIS A:

A MI ESPOSO:

**POR SU APOYO Y CARIÑO INCONDICIONAL SOBRE
TODO EN AQUELLOS MOMENTOS MÁS DIFÍCILES.**

A MI HIJA MONTSERRAT:

**PORQUE ES LA LUZ QUE ILUMINA MI CAMINO TODOS
LOS DÍAS.**

A MIS PADRES Y HERMANOS:

**POR QUE PUEDO CONTAR CON SU APOYO EN TODO
MOMENTO**

AGRADECIMIENTOS

Agradezco muy afectuosamente a la Dra. Ma. Aurora Armienta H. por su valiosa dirección, orientación y comentarios para la realización de la tesis.

Al programa de Posgrado de Excelencia del CONACyT por su apoyo brindado, al proyecto SEMARNAT-2002-C01-0017.

También muy en especial a la M. en C. Ma. Guadalupe Villaseñor C. por sus valiosos comentarios, a la Quím. Patricia Girón Garcíadel Laboratorio de Fluorescencia de RX (Instituto de Geología, UNAM), al Técnico Juan José Ramírez E. del Laboratorio de Yacimientos Minerales (Facultad de Ingeniería, UNAM) al Ing. Juan Carlos Cruz Ocampo (Facultad de Ingeniería, UNAM), al M. en C. Carlos del Laboratorio Universitario de Petrología (Instituto de Geofísica, UNAM), a la Q. I. Cecilia Salcedo L. del Laboratorio de RX de Polvos del Depto. USAI (Facultad de Química, UNAM), a la I. Q. Guadalupe del Laboratorio de Química (Facultad de Ingeniería, UNAM), a la Q.F.B. Olivia Cruz, a la I.Q: Alejandra Aguayo y a la Q.F.B Nora Cisneros del Laboratorio de Química Analítica (Instituto de Geofísica, UNAM) por su ayuda y colaboración.

Además agradezco a la Dra. Christina Siebe Grabach, a la Dra. Vicenta Esteller, al Dr. Peter Schaaf y al Dr Ramiro por sus valiosos comentarios y sugerencias para la realización de esta tesis.

Y a todas aquellas personas que de una u otra forma contribuyeron y me apoyaron para llevar a cabo este trabajo.

ÍNDICE	Pág.
AGRADECIMIENTOS	i
RESUMEN	ii
I INTRODUCCIÓN	1
I.1 Generalidades	1
I.2 Antecedentes	2
I.3 Objetivos	3
I.4 Localización Geográfica	3
I.5 Historia Minera	4
II MARCO GEOLÓGICO	6
- Orografía	
- Hidrografía y Clima	
- Flora y Fauna	
II.1 Geología del Distrito	7
- Unidades Geológicas	
- Fisiografía	
- Estratigrafía	
II.2 Yacimientos Minerales del Distrito de Zimapán	9
- Yacimientos del área El Monte	
- Yacimientos del área El Carrizal	
III MARCO TEÓRICO	13
III.1 Generalidades	13
III.2 Sedimentología de Jales	13
III.3 Clasificación Mineralógica de los Jales Mineros	13

III.4 Geoquímica de Jales	14
- Reactividad de Minerales	
- Oxidación de Sulfuros	
- Productos de Alteración de los Sulfuros	
- Disolución de Sulfatos	
- Adsorción por Metales Secundarios	
- Índice de Alteración de los Sulfuros	
- Paragénesis de Alteración de Jales	
- Solubilidad	
- Drenaje Ácido de Mina	
- Procesos de Neutralización	
- Secuencia Ácido-Neutralización	
- Estrategias de Remediación	
IV METODOLOGÍA DE ANÁLISIS DE JALES	29
IV.1 Muestreo	29
IV.2 Trabajo de Laboratorio y Preparación de Muestras	37
- Estudios Químicos	
- Estudios Mineralógicos	
- Análisis Estadístico	
V RESULTADOS Y DISCUSIÓN	45
V.1 Mineralogía	45
V.2 Características Fisico-Químicas	53
V.3 Resultados Estadísticos	63
V.4 Mineralogía y Procesos de Oxidación	66
VI CONCLUSIONES	70
BIBLIOGRAFÍA	72
Anexo I	77

Anexo II

79

Anexo III

80

RELACIÓN DE FIGURAS Y TABLAS

Figura 1. Mapa de ubicación del Distrito Minero de Zimapán	4
Figura 2. Mapa Geológico del Distrito Minero de Zimapán	8
Figura 3. Mapa de localización de las Minas Dolores y Purísima	10
Figura 4. Mapa de ubicación de la presa de jales San Miguel Viejo	29
Figura 5. Esquema de localización de los puntos del primer muestreo	30
Figura 6. Fotografías del primer muestreo	31
Figura 7. Esquema de localización de los puntos del segundo muestreo	32
Figura 8. Esuema de localización de las muestras M1 a M6	33
Figura 9. Fotografías del segundo muestreo	34
Figura 10. Esquema de localización delas muestras M10 a M12	35
Figura 11. Esuema de localización de la muestra M13	36
Figura 12. Esquema de localización de las muestras M14 y M15	37
Figura 13 Diagramas de difracción de RX de un perfil del 2º muestreo (muestras M1 a M6, finos y gruesos)	47
Figura 14 Fotografía de microsonda de la muestra M15	48
Figura 15 Fotografía de microsonda de la muestra M15	48
Figura 16 Fotografía de microsonda de la muestra M7	49
Figura 17 Diagramas de difracción de RX de las muestras M7 y M9	50
Figura 18. Fotografía de microsonda de la muestra M7	50
Figura 19 Fotografía de microsonda de la muestra M7	51
Figura 20 Mapeo por microsonda electrónica de la muestra M7	52
Figura 21 Histograms del pH y sulfatos	56
Figura 22 Gráfica sulfatos & conductividad	56

Figura 23	Variación del contenido de Fe, Pb, As, Cu y Ni total	57
Figura 24	Diagramas de Cu, Zn y Cd total y soluble	59
Figura 25	Variación del pH, sulfatos y carbonatos del perfil del punto 1 de muestreo	61
Figura 26	Variación del Fe y As total y soluble	62
Figura 27	Variación del Pb, Zn y Cu total y soluble	62
Figura 28	Variación del Cu, Cr y Ni total y soluble	63
Figura 29	Análisis de Agrupación de Variables (Cluster)	64

Tabla 1	Minerales Secundarios encontrados en presas de jales	15
Tabla 2	Agrupación de minerales de acuerdo a su reactividad	16
Tabla 3	Descripción del índice de alteración de los sulfuros	20
Tabla 4	Oxidación progresiva de los desechos mineros	21
Tabla 5	Principales fases amortiguadoras de pH en depósitos de jales	24
Tabla 6	Resumen de métodos para el análisis químico de los datos	41
Tabla 7	Abundancia relativa de minerales primarios y secundarios de los jales San Miguel Viejo	46
Tabla 8	Contenido de metales totales de los jales San Miguel Viejo	50
Tabla 9	Contenido de metales en solución de los jales San Miguel Viejo	54
Tabla 10	Parámetros químicos de los jales San Miguel Viejo	55
Tabla 11	Contenido de elementos mayores de los jales San Miguel Viejo	60
Tabla 12	Contenido de plata de los jales San Miguel Viejo	60
Tabla 13	Análisis factorial del grupo 1 del análisis de Cluster	65
Tabla 14	Análisis factorial del grupo 2 del análisis de Cluster	65
Tabla 15	Análisis factorial del grupo 3 del análisis de Cluster	66

Procesos de Oxidación en una Presa de Jales en el Distrito Minero de Zimapán, Hidalgo.

En el presente trabajo se estudiaron algunos de los procesos de alteración de los minerales que componen la presa de jales “San Miguel Viejo” del Distrito Minero de Zimapán, Hgo; a través de la caracterización mineralógica y química del material del depósito. Con ello se evaluará la influencia de la mineralogía del yacimiento de procedencia en dichos procesos, como la posible contaminación de zonas cercanas al área de estudio. En la presa de jales “San Miguel Viejo” se observan dos áreas, la primera de jales grises poco compactados procedentes de la mina “Dolores” en el área minera El Monte (yacimiento tipo skarn y su mineralización se compone de sulfuros como: pirita, pirrotita, arsenopirita, esfalerita, calcopirita, galena y minerales accesorios como: calcita, wollastonita, cuarzo, feldespato K y plagioclasas) y la segunda de jales ocre con un grado de alteración muy alto y cierta compactación del material de desecho procedentes de la mina “La Purísima” en el área minera El Carrizal (yacimiento de reemplazamiento en forma de vetas, mantos y chimeneas con una mineralización de sulfuros como esfalerita, calcopirita, arsenopirita, y pirita).

En los resultados de la mineralogía se encontró que los minerales primarios son: principalmente sulfuros como pirita, pirrotita, calcopirita, esfalerita, arsenopirita y minerales de ganga como cuarzo, calcita, feldespatos K, plagioclasas Ca, wollastonita y diopsida. Los minerales secundarios encontrados en la presa fueron: goethita, jarosita, yeso, lepidocrosita y anglesita. Los sulfuros primarios dominan en la zona de jales de Dolores (no oxidados) y los minerales secundarios predominan en la zona de jales de Purísima (oxidados) con la característica que en esta zona no hay presencia de calcita. Algunos minerales secundarios presentan altas concentraciones de As. Los elementos con mayor concentración en la presa fueron Fe, Pb, Zn y As, debido al gran contenido de sulfuros metálicos (sobre todo de estos elementos), en las dos zonas de jales. Para los metales en solución se tiene una concentración mayor para Fe, Zn y As sobre todo en los jales oxidados de Purísima. El pH de los jales oxidados de Purísima es ácido, su contenido de sulfatos es alto al igual que su conductancia eléctrica y no tienen carbonatos. Los jales no oxidados de Dolores presentan un pH básico, contenido de sulfatos más bajo al igual que la conductancia eléctrica y tienen un alto contenido de carbonatos. Se encontraron mayores concentraciones de Si, Al, Mn, Mg, Ca y K en los jales de Dolores que en Purísima; mientras que la concentración de plata es mayor en Purísima.

Finalmente la proporción de minerales primarios y secundarios en las dos zonas de jales dentro de la presa, es la diferencia mineralógica más importante. Esta diferencia se debe directamente a la mineralogía del yacimiento de procedencia. Los dos jales tienen altas concentraciones de metales, pero los jales oxidados de Purísima pueden liberar gran cantidad de ellos, mientras que los jales de Dolores los liberan en una proporción menor.

INTRODUCCIÓN

Generalidades

Las características geológicas del territorio hidalguense hacen posible la existencia de depósitos de gran riqueza mineral que han permitido al Estado colocarse entre los primeros productores de manganeso, zinc, plata, plomo, oro, caliza, arcillas y mármol en México.

La minería es una actividad tradicional en el municipio de Zimapán entorno a la cual ha girado la vida de muchos de sus habitantes, ya que la explotación de sus minas por generaciones ha sido el punto vital de su existencia. Actualmente las minas del Distrito Minero de Zimapán producen algunos metales como: plata, zinc y plomo. El distrito minero de Zimapán está dividido de acuerdo a su distribución geográfica en cuatro áreas mineras: Santa Gorgonia-San Pascual, La Luz-La Cruz, El Carrizal y El Monte-San Francisco (García y Querol en Salas, 1988). Estas dos últimas áreas son las que están en explotación en la actualidad.

Aunque la minería es muy importante para el municipio, también es necesario considerar que esta actividad produce residuos provenientes del tratamiento y beneficio del mineral. Este tipo de desechos en los que destacan aquellos llamados jales por su gran volumen, se depositan por lo general cercanos a las plantas de beneficio y en algunos casos cerca de las minas. Cuando estos desechos se ponen en contacto con el medio ambiente donde se depositan, comienzan a llevarse a cabo diversas reacciones físico-químicas y biológicas dentro de la presa de jales (nombre que se le da a las zonas donde son depositados estos residuos). Estas reacciones pueden crear condiciones contaminantes al medio ambiente que los rodea. Para saber si estos jales pueden ser potencialmente contaminantes, se debe conocer la mineralogía, tanto del jal como del yacimiento de procedencia, porque es un factor importante en los patrones de alteración de los desechos y por consiguiente del potencial de contaminación.

La importancia de conocer detalladamente la mineralogía del jal, radica en que de ella dependerá en gran medida el comportamiento de la alteración de estos desechos y el potencial tóxico que se pueda generar de éste al medio ambiente que lo rodea.

Antecedentes

Los estudios sobre presas de jales han aumentado en los últimos años en nuestro país, pero se requieren más investigaciones acerca de este tipo de residuos ya que los jales mineros se comportan de una manera muy compleja. Los trabajos previos realizados en México acerca de jales mineros cada vez va en aumento, debido a la importancia que tienen en controlar la contaminación de las zonas mineras en el país. Algunos de estos trabajos son: Geoquímica de Metales Pesados en los Jales El Fraile municipio de Taxco, Guerrero (Barrera Olivares, 2001) Mineralogía Comparativa de tres Presas de Jales en Zimapán, Hidalgo. (Zaragoza, 2001) Fraccionamiento de Arsénico en Jales de Zimapán, Hidalgo, (Méndez Ramírez, 2001), Caracterización Geoquímica de deposito de jales del Distrito de Guanajuato (Ramos Arroyo, 2004), Procesos Geoquímicos que controlan la Movilidad de Metales y Metaloides en jales de sulfuros metálicos: “El Fraile”, Taxco-Guerrero (Romero, F., 2004), entre otros.

Se ha encontrado que los procesos que se llevan a cabo dentro de los depósitos de jales, se derivan en gran parte de la mineralogía de los desechos, pero esta mineralogía depende directamente de la geología del yacimiento de procedencia. Además influyen factores como el clima, el terreno donde han sido depositados y las condiciones físicas y químicas que presentan al salir de la planta de beneficio del mineral. Por ello no todas las presas de jales tendrán los mismos patrones de alteración.

El creciente interés sobre la problemática de contaminación ambiental de las zonas mineras del país, ha creado la necesidad de seguir estudiando este tipo de desechos. Para entender mejor los procesos que se dan en estos depósitos se ha decidido realizar un estudio en uno de los jales mineros de la zona urbana de Zimapán, dando énfasis a la mineralogía de la presa y a su papel en la alteración de los desechos. Junto con la mineralogía, se estudiaron los parámetros físico-químicos de los jales, ya que estos también tienen una influencia importante en los procesos de movilización de elementos potencialmente tóxicos hacia el medio ambiente que los rodea.

Este estudio se realizó como parte del proyecto que se lleva a cabo en el Instituto de Geofísica de la UNAM, titulado: “Movilidad de Metales y Metaloides Tóxicos a Partir de Jales Mineros. Desarrollo Metodológico y Estudios de Caso”. Esta tesis de maestría aporta datos mineralógicos y geoquímicos de la presa de jales “San Miguel Viejo” ubicada dentro del Distrito Minero de Zimapán en el Estado de Hidalgo. Con los resultados obtenidos contribuye a conocer la importancia de la geología del yacimiento en la movilización de metales y metaloides tóxicos a partir de los jales, que oriente hacia un mejor método de tratamiento previo o de remediación de los jales mineros que permita aminorar su contaminación potencial. El conocimiento de las características mineralógicas y químicas propias de los jales, da una idea del grado de alteración en que se encuentran y de su peligrosidad potencial. Permite también evaluar la importancia del clima en la alteración de

los desechos mineros y dar algunas recomendaciones para el estudio de la problemática de los jales en las zonas mineras del país.

Objetivo General

- ◆ Conocer la influencia de la composición química y mineralógica así como el yacimiento de procedencia, en los procesos de oxidación que se desarrollan en una presa de jales en un entorno semiárido.

Objetivos Particulares

- A) Realizar la caracterización mineralógica y química de los jales de la presa San Miguel Viejo en el Distrito Minero de Zimapán, Hidalgo.
- B) Proponer algunos de los procesos que se llevan a cabo dentro de la presa, de acuerdo al grado de oxidación de los jales.
- C) Evaluar la influencia de la mineralogía del yacimiento en los procesos de oxidación de los depósitos.
- D) Evaluar los problemas de contaminación ambiental que puedan crear los jales de dicha presa.

Localización geográfica

El Municipio de Zimapán se localiza a 144 kilómetros de Pachuca, entre los paralelos 20° 44' de latitud norte y 99° 23' de longitud oeste, a una altura de 1,780 metros sobre el nivel del mar. Tiene una extensión territorial de 860.90 kilómetros cuadrados. Se accesa al municipio de Zimapán por la carretera federal No. 85 conocida como la anamericana (figura 1). Limita al norte con los municipios de Pacula y Jacala; al sur con los de Tecozautla y Tasquillo; al este con los de Nicolás Flores e Ixmiquilpan y al oeste con el Estado de Querétaro. Sus principales comunidades son: Xaha, Aguas Blancas, Xitha, el Cerrote, Morelos, Encarnación y Durango.

Historia Minera

La historia minera del Distrito se inicia con el descubrimiento del afloramiento de minerales oxidados de la mina Lomo de Toro en el área el Carrizal en el año 1632; aunque desde 1576, de las minas Tolimán, El Morito y Santiago se extraían el Pb y Ag y otros minerales (Carrillo y Martínez 2000). Los trabajos se desarrollaron ininterrumpidamente desde su descubrimiento hasta 1810 y se reanudaron 50 años después en 1860. Para esta época existían aparentemente alrededor de Zimapán 40 hornos de fundición y otros 12 alrededor de El Monte (Salas et. al, 1988).

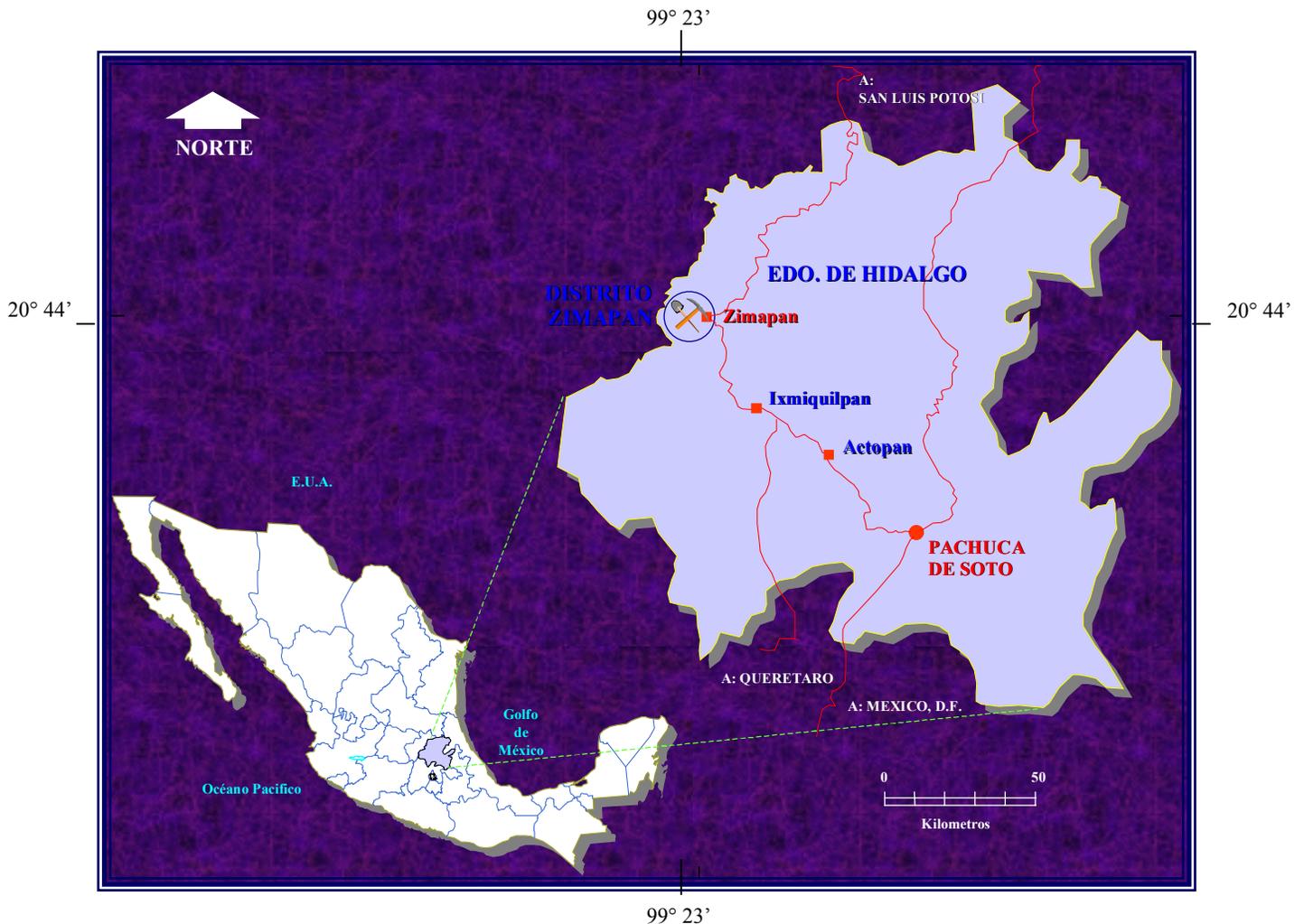


Figura1 Mapa de ubicación del Distrito Minero de Zimapán en el Estado de Hidalgo, México.

En 1910 la actividad minera se interrumpió por la revolución mexicana. En la década de los 20's estaban en operación 18 minas cuya producción era fundida en los

hornos de la región. Iniciaron en esta década los trabajos de exploración en el área del Monte la minera Hidalgo Mining and Smelting Co. (COREMI; 1999). El mineral continuó siendo fundido en Zimapán hasta 1939, año en el que se abrió la fundición de San Luis Potosí. Los grandes cuerpos de mineral oxidado de la actual Mina Lomo de Toro fueron descubiertos en 1945 (Salas, 1988). En esta misma década la Cía. Fresnillo S. A. inició sus actividades de exploración y explotación de óxidos y sulfuros a pequeña escala en el área del Monte. A partir de 1975 la Cía. Fresnillo instaló su planta de concentrados en el poblado de San Francisco, beneficiándose los minerales tanto del Carrizal como del Monte (COREMI, 1999). Los principales metales extraídos de la región son Pb, Zn, Ag (Cu) y están alojados en rocas carbonatadas (Carrillo y Martínez 2000). La producción minera de oro, plata, plomo, cobre, zinc y cadmio de Zimapán para el año 2000 fue de: 8.06kg (Au); 33,063.79kg (Ag); 5,024.71T (Pb); 1,598.42T (Cu); 29,555.83T (Zn) y 0.10T (Cd) (Cámara Minera, 2004 pag. web).

Estas diferencias mineralógicas rigen en gran medida el comportamiento de los procesos fisico-químicos que se generan en la presa, como son la oxidación de sulfuros y las reacciones de ácido-neutralización. Lo anterior provoca que en los jales de Dolores se presente una oxidación lenta de los sulfuros y que las reacciones de ácido-neutralización inhiban la formación de drenaje ácido de mina, mientras que en los jales de Purísima existe una alta oxidación de los sulfuros provocando una posible generación de drenaje ácido de mina. Las afectaciones al ambiente provenientes de esta presa de jales pueden ser de dos formas: una por parte de los jales de Dolores que pueden contaminar el aire y zonas aledañas a través de los polvos que se levantan. Por otra parte, los jales de Purísima al interactuar con el agua pueden generar drenaje ácido de mina y contaminar el suelo y el agua del subsuelo de las zonas cercanas a la presa.

MARCO GEOLÓGICO

Orografía

La morfología del municipio de Zimapán es en su mayor parte abrupto y está enclavado en el corazón de la Sierra Hidalguense, la principal elevación es el cerro de la Encarnación.

Hidrografía y Clima

Dentro de las corrientes pluviales más importantes en el municipio destacan los ríos Tula, Amajac y Metztitlán. El río Tula al unirse al río San Juan, toma el nombre de Moctezuma, que es el límite natural con el Estado de Querétaro, por la parte oeste del municipio. Posteriormente entra en el estado de San Luis Potosí y forma el río Pánuco. Sólo en época de lluvia se forman pequeños arroyos que riegan algunos sembradíos, como los de Chepinque y Tolimán. Zimapán tiene un clima templado, registra una temperatura media anual de 18.3°C, una precipitación pluvial de 391 milímetros por año y el período lluvioso es de mayo a junio.

Flora y Fauna

El municipio se caracteriza por contar con poca vegetación, ya que por estar incrustado en una zona desértica encontramos enormes extensiones de nopaleras, arbustos bajos, matorral alto, maguey, órganos, cardones, biznagas, huizaches, hortigas y mezquites. La fauna está integrada por una gran diversidad de mamíferos como: lobo, coyote, tigrillo, tlacuache, liebre, ardilla, zorra, zorrillos, tejones y ratón de campo. También se encuentra una gran cantidad de reptiles como víboras y lagartijas. Existen aves de rapiña como gavilán, águilas, cuervos, tejones, lechuzas, se compone también de una gran variedad de aves cantoras como: calandrias, codornices, tzenzontle y cardenales.

GEOLOGIA DEL DISTRITO

Zimapán se encuentra ubicado en el cinturón volcánico transmexicano, en la parte central de México y se sitúa en la provincia metalogenética de Pb-Zn-Ag según Clark et. al. (1982).

Unidades geológicas

En el distrito de Zimapán afloran rocas de origen marino del Mesozoico y depósitos continentales y volcánicos del Cenozoico (Salas, 1988). Las rocas más antiguas son lutitas, calizas lutíticas y calcoarenitas del Jurásico, calizas lutíticas del Cretácico Inferior, calizas y lutitas del Cretácico Superior; le siguen fanglomerados, rocas volcánicas, basaltos y andesitas, trancos y diques del Terciario, fanglomerados del Pleistoceno y depósitos aluviales del reciente (figura 2).

Fisiografía:

El distrito minero Zimapán se encuentra situado entre la Mesa Central, el Cinturón Volcánico Transmexicano y las estribaciones occidentales de la Sierra Madre Oriental representadas por la Sierra “ El Monte” que se localiza al norte del poblado de Zimapán (Salas et al. 1988). Los principales rasgos fisiográficos son: la Sierra El Monte, el Abanico aluvial de Zimapán y el Río Tolimán afluente del Moctezuma, límite geográfico entre los estados de Querétaro e Hidalgo.

Estratigrafía

Sistema Jurásico - Cretácico

Formación Las Trancas (Segerstrom, 1961).- Formada por lutitas calcáreas, su espesor medio es de aproximadamente 800 m y su edades del Kimmeridgiano-Titoniano. Esta formación subyace concordantemente a la formación El Doctor y forma el basamento de la mineralización (Simons y Mapes, 1957).

Sistema Cretácico

Formación El Doctor (Wilson et al.,1955).- Esta formación aparece en las zonas de El Monte y El Carrizal y es la roca encajonante de la mineralización. Consiste de calizas de color gris, con un espesor de hasta 30 m. Se le ha asignado una edad de Albiano Medio-Cenomaniano Inferior (Ordoñez, 1986).

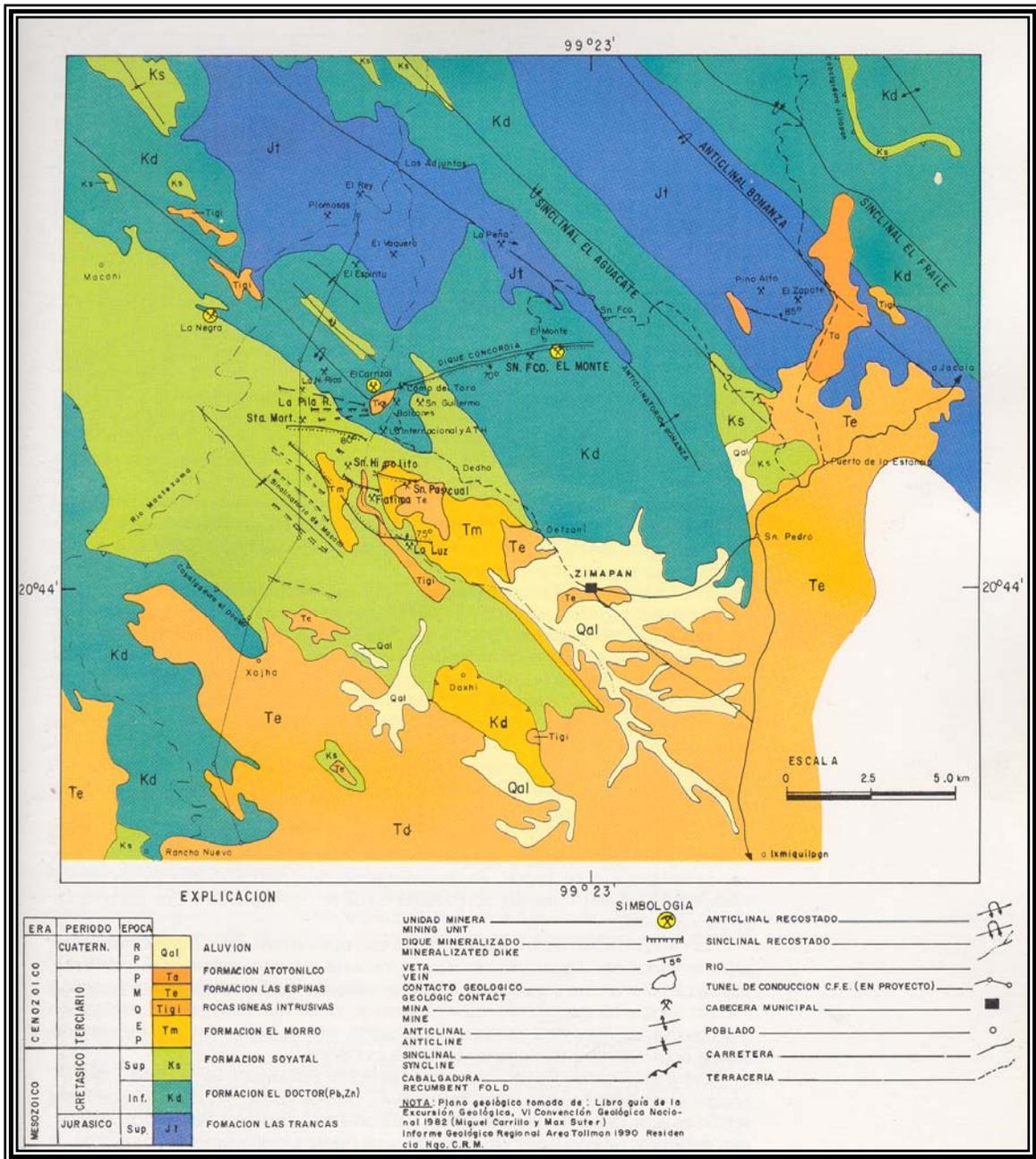


Figura 2 Mapa geológico del área del Distrito Minero de Zimapán, estado de Hidalgo (COREMI, 1999).

Formación Soyatal (Wilson et al., 1955).- Está formada de lutitas que alternan con margas y calizas y tiene un espesor aproximado de 1000 m en la zona de Tolimán. La edad de esta formación se ha determinado en Cenomaniano-Maestrichtiano.

Sistema Terciario

Formación El Morro (Simons y Mapes, 1957).- La edad del fanglomerado el Morro se ha considerado del Eoceno Tardío?-Oligoceno Temprano. La litología consiste de clastos de caliza, marga y lutita en una matriz arenosa de composición carbonatada y silíceas (Carrillo y Martínez, 2000). Su espesor máximo en el área de Tolimán es hasta de 400 m (Ordoñez,1986, Simons y Mapes, 1957).

Formación Las Espinas (Simons y Mapes, 1957).- Afloran derrames de andesita basáltica y de riolita principalmente. Estas rocas fueron denominadas Formación Las Espinas por Simons y Mapes (1957), quienes la describieron como derrames volcánicos del Oligoceno Tardío – Mioceno.

Fanglomerado Zimapán.- Depósitos de abanicos aluviales y material grueso con un espesor de 15 m. (Ordoñez, 1986).

Sistema Cuaternario

Fanglomerado Daxi.- Depósitos de abanicos aluviales y material grueso con un espesor de 10 m. Aluvión: son depósitos de terrazas con un espesor de 12 m (Ordoñez, 1986).

Rocas Intrusivas

Una gran variedad de rocas intrusivas afloran en la región del Distrito Minero de Zimapán (Carrillo y Martínez, 2000). Los más importantes consisten en diques, mantos y troncos. El origen del yacimiento de Zimapán, se debe al emplazamiento sobre las rocas carbonatadas de la Formación El Doctor, de un cuerpo intrusivo (tronco) monzonítico, acompañado por diques y sills. La mineralización se encuentra principalmente alojada en mantos emplazados en forma subhorizontal, con formas tabulares elongadas y en chimeneas que son cuerpos verticales o levemente inclinados de formas tabulares, que pueden ser concordantes o discordantes a la roca encajonante (Flores, 1996). La mineralogía de los yacimientos ha sido descrita por Simons y Mapes (1956), García y Querol (1988) y Villaseñor et al. (1987).

Yacimientos Minerales del Distrito de Zimapán.

Los depósitos minerales de Zimapán, se presentan en forma de mantos, chimeneas y vetas en las zonas de reemplazamiento, mientras que en el skarn se encuentra en forma de lentes o diseminados (García y Querol 1988, Villaseñor et al, 1987). Todos ellos muestran el espectro descrito por Megaw et al. (1988) para los carbonatos de alta temperatura de

México. La mena de estos yacimientos consiste de sulfuros de Pb, Zn y Cu con variables cantidades de Fe, así como Ag dentro de sulfosales. Los principales minerales de ganga son carbonatos, cuarzo y calcosilicatos (Flores, 1996).

Las áreas mineras más importantes del Distrito se localizan en El Carrizal a 7 km al NW y El Monte a 8 km al N del poblado de Zimapán (Salas et al., 1988); donde se encuentran las minas Dolores (área El Monte, zona Dolores-Chiquihuite) y Purísima (área El Carrizal, zona Las Animas), que son los yacimientos de procedencia de los jales depositados en la Presa San Miguel Viejo (figura 3).

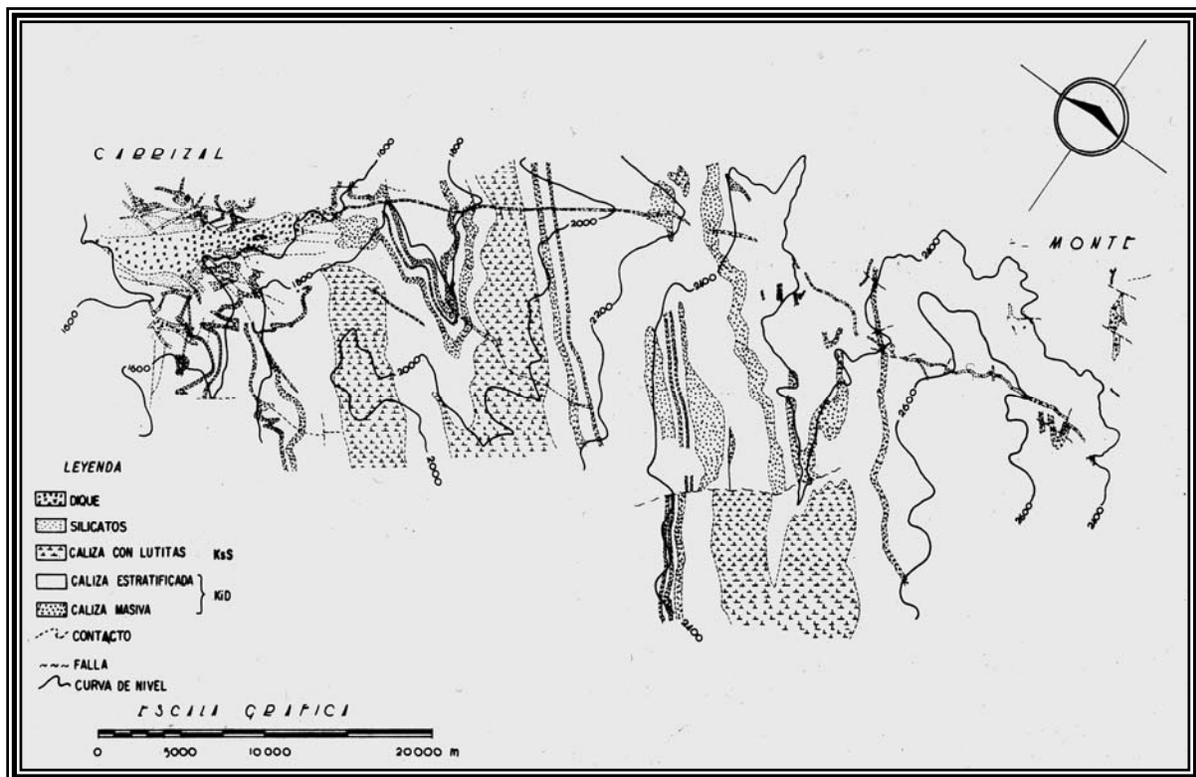


Figura 3 Mapa de localización de las minas Dolores y Purísima en el Distrito Minero de Zimapán, Estado de Hidalgo (Salas et al, 1988).

Yacimientos del Área “El Monte”

Los yacimientos minerales de El Monte son del tipo metasomático combinado con relleno de fracturas, producto de la interacción de soluciones hidrotermales con las rocas ígneas y la caliza encajonante de la formación El Doctor (Salas,1988). La mineralización del skarn comprende: wollastonita, granates y cuarzo, con cantidades menores de calcita,

clorita, dolomita, y sericita. Reemplazando a esos minerales se tienen sulfuros diseminados como: pirita, esfalerita, arsenopirita, galena, calcopirita y en menor cantidad bornita, argentita, tetrahedrita y boulangerita (Salas, 1988). La mineralogía de los diques está constituida por plagioclasa y feldespatos potásicos; y como minerales accesorios augita, biotita y esfena.

El yacimiento El Monte se divide en tres áreas:

- a) "Dolores-Chiquihuites" (mina Dolores)
- b) "Tecomate-La Escondida"
- c) "Concordia"

Yacimientos del Área El "Carrizal"

Los yacimientos minerales de esta área se encuentran encajonados en la formación "El Doctor". Las calizas en el área mineralizada están ligeramente recristalizadas o reemplazadas por silicatos. La mineralogía del exoskarn es: granate, caliza, wollastonita, diópsida, epidota, clorita, cuarzo y minerales opacos (Salas et al, 1988; Villaseñor et al, 1987). Los cuerpos mineralizados están relacionados con un cuerpo ígneo de composición monzonítica. Estos cuerpos se presentan en forma de vetas, mantos y chimeneas.

Mantos.- Estos se localizan en cuerpos estratiformes de skarn o placolitos ígneos. Los minerales presentes en este cuerpo son: esfalerita, calcopirita y pirita en forma de sulfuros diseminados.

Vetas.- Este sistema tiene un rumbo NW-SE con extensiones promedio de 50 m encajonados en la caliza, originándose del intrusivo y se acuña al alejarse de él. La mineralogía de las vetas es: pirita, galena de grano fino, escasa esfalerita, y calcita de grano muy fino.

Chimeneas: Son los cuerpos de mayor importancia económica del área. La composición de estas chimeneas es de sulfuros masivos de grano grueso a fino, con un alto contenido de Fe por la pirrotita, pirita y poca magnetita. También se encuentran minerales de esfalerita, galena, calcopirita y sulfosales de Pb y Antimonio (Salas et al, 1988, Villaseñor et al, 1987).

De acuerdo con Gonzalez (1990), en el área el Carrizal, se pueden diferenciar cuatro zonas con yacimientos minerales:

- a) Zona La Cuña:
- b) Zona Las Ánimas (mina La Purísima)
- c) Zona Balcones
- d) Zona Lomo de Toro

La presa de jales del área de estudio conocida como “San Miguel Viejo” contiene residuos de dos minas: (1) La Purísima (yacimiento de reemplazamiento, área El Carrizal) en forma de vetas, mantos y chimeneas, donde la roca encajonante es la caliza de la formación El Doctor con sulfuros diseminados como: esfalerita, calcopirita y pirita). (2) Dolores (yacimiento tipo skarn, área El Monte) donde la mineralización se presenta tanto en la caliza, como en el skarn y la roca ígnea y se compone principalmente de calcopirita, arsenopirita pirrotita, galena, esfalerita, calcita, wollastonita, cuarzo y granates).

La presa “San Miguel Viejo” contiene desechos mineros de yacimientos ricos en sulfuros. Los jales provenientes de la Mina La Purísima se pueden distinguir en el depósito por su coloración ocre, amarilla y rojiza, mientras que los jales provenientes de la mina Dolores se distinguen por su coloración grisácea. Los jales se acumularon principalmente desde 1951 hasta 1976 aproximadamente; aunque recientemente se depositó nuevo material de desecho.

MARCO TEÓRICO

Generalidades

Los jales mineros comprenden la fracción mineral no económica que es separada durante el proceso de concentración del metal. Estos minerales no económicos comprenden más del 90% de los constituyentes del yacimiento de metales base y metales preciosos (Jambor and Blowes, 1994). La separación efectiva del metal durante el proceso metalúrgico requiere que el mineral sea de tamaño de partículas de arenas o arcillas. La separación se efectúa por procesos tales como flotación selectiva, lixiviación química o asentamiento gravitacional. Tras moler las rocas originales, las pequeñas partículas se mezclan con agua y pequeñas cantidades de reactivos químicos. La mayoría de los jales se encuentran en forma de lodos o de una mezcla líquida de materiales finos (Cortinas, 2004).

Los lodos son transportados a las presas o depósitos mediante ductos. En muchos sitios mineros los jales son depositados en presas construidas con materiales de los mismos desechos mineros de roca o jales de grano grueso (Blowes et al, 2003). La forma en que se depositan los jales en las presas influye de manera importante en su comportamiento y en la constitución de capas de diferente grosor de partículas y humedad. A medida que las partículas se acomodan por gravedad se da el fenómeno de consolidación (Cortinas, 2004).

Sedimentología de jales

El proceso de mayor importancia que afecta la estratigrafía de una presa de jales es la clasificación hidráulica del tamaño de grano que ocurre después de la descarga del jal. Gran cantidad de presas de jales presentan dos ambientes de depositación: una zona subaérea que puede extenderse de decenas a cientos de metros fuera del punto de descarga y una zona lacustre donde el agua se encuentra todavía estancada en la presa.

La zona subaérea se caracteriza por sedimentos fluviales de alta energía, que son descargados en los meandros de pequeños arroyos, con tamaño de granos de arena gruesa. En la zona lacustre se encuentran ambientes de baja energía donde son depositados sedimentos de grano fino.

Clasificación Mineralógica de los Jales Mineros

Para distinguir a los minerales que proceden de las plantas procesadoras de minerales que no han sido alterados químicamente y que se encuentran en un estado original, respecto a los minerales que precipitan cuando los jales ya han sido depositados,

se ha propuesto la siguiente clasificación mineralógica de acuerdo con Jambor y Blowes (1994):

Minerales Primarios: Son aquellos que provienen de los procesos metalúrgicos de extracción de metales (minerales de ganga y algunos minerales de mena), que sólo han sido afectados por procesos físicos y subsecuentemente fueron depositados en la presa sin presentar otro cambio.

Minerales Secundarios: Estos se forman dentro de la presa, principalmente por precipitación de los constituyentes derivados de las reacciones de oxidación e hidrólisis cerca de la superficie de la presa (Tabla 1). Estos minerales pueden separarse en varias categorías: óxidos e hidróxidos, sulfatos, carbonatos, sulfuros secundarios y fases adsorbidas. La cantidad y composición de los minerales secundarios varía de acuerdo a la composición mineralógica inicial, la morfología de los jales, el grado de oxidación, la infiltración, el grado de evaporación y el tamaño de grano en los jales (Blowes et al. 2003). Los minerales secundarios típicos son los oxihidróxidos de Fe, tales como: Goethita ($\text{FeO}(\text{OH})$) y sulfatos tales como Jarosita [$\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$] y el Yeso [$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$] que pueden derivarse de la oxidación de los compuestos que participaron en los procesos mineros acuosos y cristalizar in situ. Los minerales secundarios no se encuentran restringidos a una zona superficial sino que también pueden presentarse a profundidad, formando sitios de oxidación.

Minerales Terciarios: Son aquellos que cristalizan cuando los jales comienzan a drenarse en el depósito. Los constituyentes de estos minerales como yeso y sulfatos ferrosos, precipitan en los poros del jal dándole cohesión y cementándolo rígidamente. Estos precipitados forman normalmente superficies blancas donde afloran minerales de sulfatos como el yeso.

En resumen, los minerales depositados en condiciones iniciales en los jales se clasifican como primarios, los que cristalizan por reacciones químicas (principalmente oxidación) dentro del depósito son secundarios y las fases que se forman durante el secado de los jales y que afloran en la superficie se les considera terciarios. Los minerales que se forman durante el almacenamiento, después que las muestras han sido drenadas, son clasificados como cuaternarios.

Geoquímica de Depósitos de Jales.

Los jales pueden contener grandes cantidades de sulfuros de Fe, principalmente pirita (FeS_2) y pirrotita [$\text{Fe}_{(1-x)}\text{S}$], también podemos encontrar esfalerita [$(\text{Zn},\text{Fe})\text{S}$], calcopirita (CuFeS_2), galena (PbS) y arsenopirita (FeAsS) (Blowes et al. 2003). En el área Minera de Zimapán se encuentran también minerales como sulfosales metálicas.

Tabla No. 1 Minerales secundarios encontrados en presas de jales ricos en sulfuros (Vaughan and Wogelius, 2000).

Oxihidróxidos de Hierro:	Sulfatos (continuación):
*Goethita [α -FeO(OH)]	Anglesita[PbSO ₄]
Lepidocrosita [γ -FeO(OHO)]	Copiapita [Fe ²⁺ Fe ³⁺ (SO ₄) ₆ (OH) ₂ ·20H ₂ O]
Akaganeita [β -FeO(OH,Cl)]	Starkeyita [MgSO ₄ ·4H ₂ O]
Maghemita [γ -Fe ₂ O ₃]	Thenardita [Na ₂ SO ₄]
Ferrihidrita [5Fe ₂ O ₃ ·9H ₂ O]	*Jarosita[(H ₃ O)Fe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆]
Diaspora [AlO(OH)]	Natrojarosita[NaFe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆]
Carbonatos:	Jarosita Hidronium [(H ₃ O)Fe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆]
Cerusita [PbCO ₃]	Alunita [Ka ₁₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆]
Azurita [Cu ₃ (CO ₃) ₂ (OH) ₂]	Metahohmannita [Fe ₂ ³⁺ (SO ₄) ₂ (OH) ₂ ·3H ₂ O]
Hidrozincita [Zn ₅ (CO ₃) ₂ (OH) ₆]	Fibroferrita [Fe ³⁺ (SO ₄)(OH) ₂ ·5H ₂ O]
	Alunogen [Al ₂ (SO ₄) ₃ ·17H ₂ O]
	Hidrobasalunita [Al ₄ (SO ₄)(OH) ₁₀ ·nH ₂ O]
	Halotrichita [Fe ₂ +Al ₂ (SO ₄) ₄ ·22H ₂ O]
	Pickeringita [MgAl ₂ (SO ₄) ₄ ·22H ₂ O]
	Blödita [Na ₂ Mg(SO ₄)·11H ₂ O]
	Kalinita [KAl(SO ₄) ₂ ·11H ₂ O]
Sulfatos:	Otros Minerales:
*Yeso [CaSO ₄ ·2H ₂ O]	*Marcasita[FeS ₂]
Basanita[2CaSO ₄ ·H ₂ O]	*Covelita[CuS]
Melanterita[FeSO ₄ ·7H ₂ O]	*Azufre[S]
Goslarita[ZnSO ₄ ·7H ₂ O]	Cristobalita[SiO ₂]
Ferroxahidrita[FeSO ₄ ·6H ₂ O]	Vermiculita
Epsomita [MgSO ₄ ·7H ₂ O]	Esmectita
Hexahidrita[MgSO ₄ ·6H ₂ O]	Caolinita[Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄]
Pentahidrita [MgSO ₄ ·5H ₂ O]	Crisocola [(Cu ²⁺ ,Al)2H ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄ ·nH ₂ O]
Siderotil[FeSO ₄ ·5H ₂ O]	Hemimorfita [Zn ₄ Si ₂ O ₇ (OH) ₂ ·H ₂ O]
Rozenita[FeSO ₄ ·4H ₂ O]	Opalo [SiO ₂ ·nH ₂ O]
	Herithrita [Co ₃ (AsO ₄) ₂ ·8H ₂ O]
* minerales más comunes	

La esfalerita, calcopirita y arsenopirita son menos abundantes que la piritita y la pirrotita pero son importantes porque son fuentes potenciales de metales y metaloides. En los jales del Distrito Minero de Zimapán abunda la arsenopirita (Villaseñor et al, 1987)

1) Reactividad de Minerales

A través del tiempo los sulfuros primarios en el depósito son desplazados sucesivamente a diferentes profundidades. El desplazamiento más grande ocurre después de que los jales fueron depositados. La oxidación en los jales ocurre en forma descendente a partir de la superficie.

Los depósitos de jales muestran un orden de alteración de los sulfuros siguiendo una secuencia desde los más lábiles hasta los sulfuros más resistentes a la alteración (Jambor y Blowes, 1994):

pirrotita > galena > esfalerita > pirita > arsenopirita > calcopirita

Otros minerales como cuarzo, magnetita e ilmenita en jales mineros ricos en sulfuros, son más resistentes que los sulfuros asociados. Los carbonatos son los primeros en ser afectados por la generación de ácido en los depósitos de jales además de los sulfuros (Tabla 2)

Tabla 2 Agrupación de minerales de acuerdo a su reactividad (Cotter-Howells et al, 2000).

Grupo	Minerales Típicos	Reactividad Relativa
1.- Disueltos	Calcita, aragonita, dolomita, magnesita, brucita	1.0
2.- Alto intemperismo	Anortita, nefelina, olivino, granate, jadeita	0.6
3.- Intemperismo intermedio	Epidota, zoisita, enstatita, hyperstena, augita, hedembergita, hornblenda, glaucofano, tremolita, actinolita, antofilita, serpentina, crysolita, talco, clorita, biotita	0.4
4.- Bajo intemperismo	Albita, oligoclasa, labradorita, vermiculita, montmorillonita, gibbsita, caolinita	0.02
5.- Muy bajo intemperismo	Feldespato K, muscovita	0.01
6.- Inertes	Cuarzo, rutilo, zircón	0.004

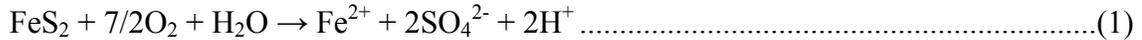
2) Oxidación de Sulfuros

En el proceso de oxidación se consumen sulfuros, se precipitan minerales secundarios y se liberan productos disueltos. Los jales presentan una coloración gris cuando no se encuentran intemperizados y en los jales ya intemperizados el color cambia a café rojizo u ocre. Los minerales de sulfuros son reemplazados por óxidos e hidróxidos ricos en Fe. El procesos de oxidación por alteración de minerales de sulfuros resulta de la conjunción de procesos físicos, químicos y biológicos (Blowes et al. 2003); los cuales pueden llevarse a cabo por el contacto con oxígeno atmosférico o por actividad microbiana.

A continuación se presentan algunos procesos que se llevan a cabo en la oxidación de minerales sulfurosos:

- La pirita (FeS₂) es el sulfuro más común y su oxidación se puede describir en tres etapas según Dold (2002):

A) Oxidación del sulfuro

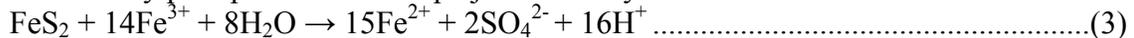


B) Oxidación del ión ferroso



(el grado de la reacción se incrementa con la actividad microbiana)

C) Hidrólisis y precipitación de complejos férricos y minerales

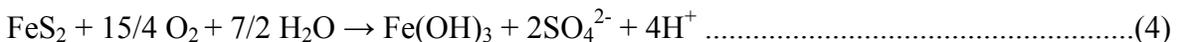


La primera ecuación describe el proceso inicial de oxidación de la pirita en presencia de oxígeno atmosférico, liberando sulfatos, H⁺ y al ión ferroso (Fe²⁺) y en la ecuación (2) se da la oxidación del ión ferroso (Fe²⁺) por oxígeno atmosférico formando el ión férrico (Fe³⁺). Una vez que el ion férrico es producido por oxidación del ion ferroso el proceso de oxidación a pH bajo es acelerado fuertemente por la actividad microbiana. En la ecuación (3) el ion férrico se convierte en el oxidante primario de la pirita a pH<3.

Cuando el agua de poro enriquecida en el ión férrico y con un pH ácido, llega a la superficie, esta puede oxidarse completamente, hidrolizarse y precipitarse como ferrihidrita, schwertmannita, goethita o jarosita (Nordstrom, 1982), dependiendo de las condiciones de Eh-pH y la disponibilidad de los elementos como K y S.

Cuando el Fe³⁺ remanente en condiciones ácidas reacciona con sulfuros que no han sido alterados completamente (como pirita y pirrotita), genera un gran incremento en la acidez por lo que el ión ferroso Fe²⁺ comienza a dominar en el agua de poro del jal y la solubilidad del Fe³⁺ se limita por el incremento del oxígeno (Moncur et al., 2004).

La reacción neta de la oxidación de la pirita produce 4H⁺ por mol de pirita, por lo que es el proceso productor de acidez más eficiente de los sulfuros comunes. Sin embargo, es importante observar que la hidrólisis es la etapa principal de generación de ácido:



La marcasita (mineral dimorfo de la pirita) puede encontrarse como mineral primario en jales con sulfuros y como producto de la alteración primaria de la pirrotita. La marcasita tiene la misma fórmula de la pirita e induce a la misma cantidad de ácido producido vía oxidación.

- La pirrotita ($\text{Fe}_{(1-x)}\text{S}$) se presenta en los desechos de yacimientos ricos en sulfuros, contienen pirrotita asociada a la pirita. La oxidación de la pirrotita se presenta a través de la siguiente reacción (Dold, 2002):

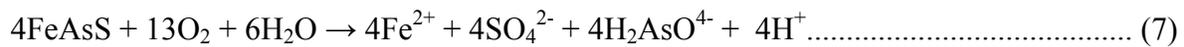


Los H^+ liberados varían dependiendo de la composición química de la pirrotita. El Fe^{2+} liberado por la oxidación de la pirrotita puede oxidarse a Fe^{3+} y precipitar a goethita. Cuando la oxidación de la pirrotita no es completa puede formar marcasita o azufre elemental en la superficie del mineral; lo cual se puede observar en un estado de oxidación temprana del jal (Blowes et al, 2003). El papel de la pirrotita en el proceso de acidificación es similar al de la pirita, pero es importante para la primera fase de intemperismo del jal porque su oxidación es mayor que la de la pirita en presencia de oxígeno atmosférico a 22°C .

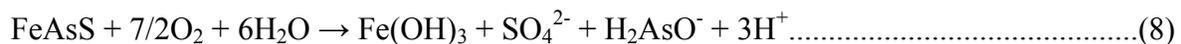
- La calcopirita (CuFeS_2) junto con la molibdenita, es conocida como uno de los sulfuros más resistentes a la oxidación. El proceso de oxidación de la calcopirita se incrementa cuando aumenta la concentración del ión férrico (Fe^{3+}), pero es menor al de la pirita. La reacción de oxidación total de la calcopirita es:



- La arsenopirita (FeAsS) puede ser oxidada por la siguiente reacción:

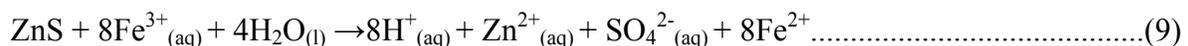


Combinada con la oxidación del ión férrico y la precipitación de la ferrihidrita, la reacción neta de oxidación de la arsenopirita es:



Si el ión férrico es oxidado, el grado de oxidación de la arsenopirita es similar al de la pirita.

- La esfalerita [$(\text{Zn Fe})\text{S}$] es un importante mineral de Zn, el cual puede sustituir al Fe y generar tanta acidez como la pirrotita al hidrolizarse el ión férrico (Fe^{3+}).



La esfalerita alterada puede lixiviar Zn y algunas cantidades de Cd al ambiente ya que el Cd puede estar contenido en la estructura cristalina de la esfalerita.

3) Productos de Alteración de los Sulfuros

El proceso de oxidación de los sulfuros genera precipitación de oxihidróxidos de Fe (III) u oxihidróxidos de sulfatos, sobre todo en la zona sobresaturada (zona lacustre) del depósito. Los minerales importantes de Fe incluyen a la ferrihidrita, schwertmannita, jarosita y goethita, y los minerales de Al son hidróxidos amorfos de Al, gibbsita y basaluminita (Seal y Hammarstrom, 2003).

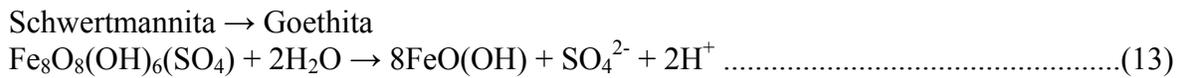
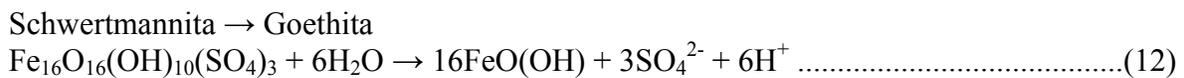
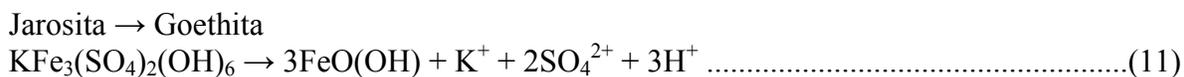
La goethita es abundante y muy común en depósitos de jales intemperizados. La precipitación de la goethita está dada por la reacción:



La jarosita tiende a formarse en ambientes de pH bajo (1.5–3) y altas concentraciones de sulfatos (>3000 mg/L), la schwertmannita en acidez moderada (pH de 3 a 4) y sulfatos moderados (1000 a 3000 mg/L) y la ferrihidrita en ambientes con pH neutro (>5). Los minerales de Al comúnmente precipitan a valores de pH aproximadamente de 4.5 (Seal y Hammarstrom, 2003).

4) Disolución de Sulfatos

Los sulfatos de Fe son los minerales secundarios más comunes encontrados en los ambientes oxidados de los desechos mineros. Pueden componerse de Fe (II), Fe (II) + Fe (III) o sólo de Fe (III). En general tienen una alta solubilidad, son meta-estables y pueden liberar ácido por su transformación (Dold, 2002):



Hay un amplio grupo de sulfatos altamente solubles, formados bajo condiciones oxidantes y altos grados de evaporación que pueden liberar grandes cantidades de metales y acidez con la lluvia (Dold, 2002).

Los hidróxidos de Fe pueden sorber metales traza y removerlos de la solución, pero también liberarlos al disolverse. La depositación y el sepultamiento de hidróxidos de Fe en condiciones anóxicas puede llevar a su destrucción por reducción de Fe, lo que liberará a los metales sorbidos (Seal y Hammarstrom, 2003).

5) Adsorción por Minerales Secundarios

Los minerales secundarios actúan como una fase sólida que controla las concentraciones de ciertos elementos en el agua de poro del jal. La goethita y jarosita son las principales fases sólidas de depósito de muchos elementos traza. La goethita tiene gran afinidad con el Si y con el As, por lo que las concentraciones de As en el mineral pueden llegar a ser altas. Este elemento se acomoda entre la estructura de la goethita (Jambor y Blowes, 1994).

6) Índice de Alteración de los Sulfuros

El índice de alteración de los sulfuros fue desarrollado para poder comparar la oxidación de los sulfuros a diferentes profundidades. Jambor y Blowes (1994) encontraron que la pirrotita y la pirita se oxidan totalmente en la zona cercana a la superficie del depósito, pero remanentes de esos minerales reaparecen por debajo de esta zona y el grado de alteración decrece con la profundidad (Tabla 3).

Tabla 3 Descripción del índice de alteración de los sulfuros (Jambor et al 2003).

Profundidad	Escala Numérica	Grado de alteración de los sulfuros	Alteración
	10	No existen ya pirita y pirrotita; sólo trazas de sulfuros, calcopirita por lo general	
	9	Similar a 10, pero con pocos granos dispersos de pirita remanente	
	8-7	Aparición de cantidades traza de pirrotita (escala 8), en la escala 7 se incrementan los vestigios de pirrotita extremadamente alterada en abundancia o en el grado de preservación	
	6-2	En la escala 6 los granos de pirrotita presentan una clara alteración en los bordes; pero en la escala 2 los núcleos de los granos están preservados.	
	1-0	Sólo unos pocos granos de pirrotita están alterados a lo largo de bordes y fracturas; > 95% de los granos son angulosos, frescos y con caras	

La tabla verticalmente representa la profundidad mostrando el índice de alteración y su correlación con algunos otros parámetros mineralógicos y geoquímicos.

7) Paragénesis de la Alteración de Jales

La paragénesis se describe como la secuencia en la que los minerales han sido formados. La tabla 4 muestra la paragénesis que se puede observar en desechos mineros ricos en sulfuros masivos (Jambor et al, 2003).

Tabla No.4 Representa la oxidación progresiva de los desechos mineros, con una mezcla de pirrotita (po) y pirita (py). En un estado de reacción temprano, los productos secundarios son formados principalmente por la alteración de la pirrotita, el azufre nativo y la marcasita provienen exclusivamente de la pirrotita. En un estado tardío después del consumo de sulfuros, el pH puede elevarse y la jarosita se vuelve inestable (Jambor et al, 2003).

PARAGÉNESIS

Temprana (1)	Temprana (2)	Madura	Avanzada
Oxidación de Sulfuros de Fe	Aceleración	Lentitud	Consumidos
Azufre Nativo (po)	_____	_____	_____
Marcasita (po)	_____	_____	_____
Oxihidróxidos de Fe	Oxihidróxidos de Fe	Goethita	Goethita
Sulfatos Fe	Sulfatos de Fe ²⁺ →Fe ²⁺ - Fe ³⁺	Sulfatos de Fe ³⁺	_____
	Jarosita	Jarosita	Jarosita
po + py	py > po	Py	_____

En el primer estado temprano de oxidación una cantidad sustancial de pirrotita se libera mientras que la pirita demuestra poca ó ninguna alteración. En este estado se comienza a generar acidez y cambian las condiciones de óxido-reducción.

En el segundo estado temprano de oxidación, la pirrotita comienza a disminuir y la pirita parece tener un incremento relativo por su bajo estado de alteración. Los minerales, además de los sulfuros, pueden reaccionar liberando bases pudiendo neutralizar la acidez generada por la pirrotita. La jarosita se forma típicamente en la paragénesis temprana pero se requieren condiciones de bajo pH. Hay ausencia de azufre nativo y marcasita, aunque se pueden seguir formando de la subsecuente alteración de la pirrotita.

La característica principal del segundo estado de alteración es el incremento en la cantidad de oxihidróxidos de Fe, como la goethita, resultado del consumo de los productos de alteración inicial. La goethita puede acelerar el proceso de alteración de la pirita.

En el estado de madurez toda la pirrotita se ha consumido y la generación de acidez resulta principalmente de la oxidación de la pirita que puede ser consumida totalmente. En este estado sólo quedan cantidades traza de sulfuros, los minerales que están presentes pueden ser cuarzo, oxihidróxidos de Fe y aluminosilicatos.

En la paragénesis tardía, periodo en el que los desechos han pasado a través de un régimen de bajo pH, el pH vuelve a aumentar, comenzando la disolución de la jarosita, lo que provoca acidez por la liberación de Fe^{3+} y su subsecuente hidrólisis.

El grado de oxidación de los sulfuros puede variar de acuerdo a las fracturas de la presa, las condiciones locales como el clima, las bacterias y otros efectos específicos.

8) Solubilidad

Muchos metales muestran mayor solubilidad a valores ácidos de pH. El bajo valor de pH generado por la oxidación de la pirita y pirrotita aumenta la solubilidad de los metales base tales como Cu, Zn, Cd, Co, Ni y Pb y la capacidad para atacar los minerales de ganga como silicatos, liberando Al y Mn junto con otros elementos (Seal y Hammarstrom, 2003).

El Fe^{2+} tiene una solubilidad moderada, mientras que para Fe^{3+} es muy baja. Se precipita como hidróxido de Fe cuando el $\text{pH} > 3$ estabilizándose al formar coloides o complejos con materia orgánica. La solubilidad del Pb y el Cu es relativamente baja, restringida por la adsorción de óxidos de Fe y Mn. La solubilidad del As en ambientes oxidantes es controlada por la coprecipitación de óxidos de Fe, pero en ambientes reductores o pobres en Fe puede ser relativamente móvil (Rose et al, 1990).

La solubilidad para el Cd y Cr es muy baja, al igual que para el Ni, sólo que para el Ni está limitada por la coprecipitación con limonita e hidrólisis cuando el $\text{pH} > 6.5$.

9) Drenaje Acido de Mina

El principal problema de la oxidación de sulfuros en jales mineros es el drenaje ácido de mina (DAM), así como la disolución y movilización de metales y minerales.

Los minerales de sulfuros como la pirita, pirrotita, calcopirita y esfalerita, principales minerales primarios, contribuyen en gran medida a la generación de acidez. Las sulfosales metálicas secundarias productos intermedios de la oxidación de sulfuros, como la melanterita, rozenita, copiapita y la halotrioquita también pueden contribuir a la acidez (Seal y Hammarstrom, 2003).

La calidad del drenaje minero es controlada por las características geológicas de los depósitos minerales, y se modifica por los efectos de la mineralogía, los métodos usados en el minado y beneficio del yacimiento, el marco hidrológico de los trabajos mineros, los desechos y el clima (Seal y Hammarstrom, 2003).

El drenaje asociado con depósitos de pirita y pirrotita, se encuentra dominado por gran acidez y disolución de Fe y Al; sin embargo los yacimientos en los cuales la esfalerita es un constituyente importante, tales como los depósitos de sulfuros masivos, la disolución del Zn o el Cd disminuye en condiciones de pH básico durante los procesos de neutralización (Seal y Hammarstrom, 2003).

Algunos aspectos para la formación de DAM según Seal y Hammarstrom (2003) son:

- A) Oxidación de sulfuros, generación de acidez y procesos de acido-neutralización
- B) Efectos redox que involucran Fe
- C) Ciclicidad de metales asociados con sulfosales eflorescentes
- D) Precipitación secundaria de hidróxidos e hidroxisulfatos, sorción de metales asociados
- E) Procesamiento del mineral
- F) El clima

El drenaje minero de depósitos de sulfuros masivos está típicamente enriquecido en Fe, agua ácida con sulfatos, con concentraciones significativas de Al, Cu, Zn, Cd, disueltos y otros metales. Los elementos traza y los minerales secundarios asociados varían de acuerdo al tipo de yacimiento. Las sulfosales secundarias son de importancia en la ciclicidad de los metales en ambientes superficiales (Seal y Hammarstrom, 2003).

10) Procesos de Neutralización

De acuerdo con Jambor y Blowes (1994), cuando los H^+ son liberados por la oxidación de sulfuros en contacto con carbonatos, hidróxidos y otras bases, se presentan reacciones amortiguadoras del pH (Tabla .5). Las reacciones de neutralización incrementan el pH del agua de poro y el incremento del pH puede generar precipitación de hidróxidos e hidroxisulfatos metálicos que remueven metales disueltos del agua de poro en los jales.

Los principales mecanismos de las reacciones de ácido-neutralización, en jales mineros son:

- A) Disolución de carbonatos
- B) Disolución de hidróxidos, y

C) Disolución de aluminosilicatos

Tabla 5 Principales fases amortiguadoras de pH en depósitos de jales (Jambor y Blowes, 1994).

Mineral	Fórmula
Carbonatos:	
Calcita	CaCO ₃
Dolomita	CaMg(CO ₃) ₂
Siderita	FeCO ₃
Ankerita	Ca(Fe,Mg)(CO ₃) ₂
Hidróxidos:	
Gibbsita	Al(OH) ₃
Ferrihidrita	Fe(OH) ₃
Goethita	α-FeOOH
k- Jarosita	KFe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆
Aluminosilicatos:	
Clorita	(Mg,Al,Fe) ₆ (Si,AL) ₄ O ₁₀ (OH) ₈
Muscovita	KAl ₂ (Si ₃ Al)O ₁₀ (OH,F) ₂
k-Feldespatos	(K,Na)AlSi ₃ O ₈
Plagioclasas	NaAlSi ₃ O ₈ -CaAl ₂ Si ₂ O ₈
Grupo de los piroxenos	
Grupo de los anfíboles	

11) Disolución de Carbonatos

La disolución de carbonatos libera cationes alcalinos y metálicos como Ca, Mg, Fe y Mn. Estos cationes participan en la formación de sólidos secundarios incluyendo hidróxidos simples, que posteriormente pueden disolverse y contribuir a la neutralización (Jambor y Blowes, 1994; Dold, 2002).

Las reacciones que involucran la disolución de carbonatos en los jales, pueden mantener las condiciones de pH cercanas a la neutralidad y prevenir la excesiva liberación y transporte de metales disueltos.

Estas reacciones comienzan con el siguiente proceso general para la calcita:



Esta reacción consume minerales de carbonatos y H^+ , liberando cationes disueltos al agua de poro e incrementando su alcalinidad. El orden en que son consumidos los carbonatos según Jambor y Blowes (1994) es:

calcita – dolomita – ankerita – siderita

La disolución de la calcita se efectúa rápidamente; manteniendo condiciones cercanas al equilibrio y el pH del agua de poro entre 6.5 y 7.5. Esta disolución incrementa la cantidad de carbonatos en solución, así como el potencial de neutralización de la solución (Jambor y Blowes, 1994; Dold, 2002). El HCO_3^- es la especie dominante y cuando los procesos de neutralización incrementan el pH, la calcita puede precipitarse como un mineral secundario (Dold, 2002; Jambor y Blowes, 1994, Jambor et al 2003).

La siderita bajo condiciones de pH ácido puede actuar como neutralizador y bajo condiciones de pH básico puede actuar como generador de ácido. La disolución de la siderita se lleva a cabo por la siguiente reacción:



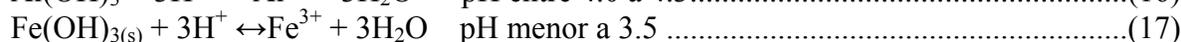
La cal ($CaCO_3$) es un agente común en los circuitos de flotación, por su alta solubilidad y por su rápida reacción de neutralización (Dold, 2002) y puede tener cierta importancia en los procesos de neutralización en el jal.

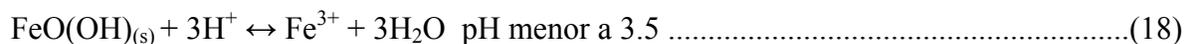
En un estado inicial de la oxidación de los sulfuros y generación de ácido, se favorece la solubilidad de los carbonatos. Bajo condiciones de pH intermedio, desarrollado en la zona de disolución de carbonatos, hay precipitación de hidróxidos metálicos amorfos y cristalinos y de carbonatos.

12) Disolución de Hidróxidos

Como resultado de la neutralización e incremento en el pH, existe la precipitación de hidróxidos e hidroxisulfatos metálicos como gibbsita amorfa $Al(OH)_3$, ferrihidrita, goethita o schwertmanita (Jambor y Blowes, 1994; Dold, 2002). El ión férrico proviene de las reacciones de oxidación de los sulfatos y el Al disuelto proviene de la disolución de los aluminosilicatos.

Como la generación de ácido continúa y los carbonatos han sido consumidos, el pH baja abruptamente comenzando la disolución de $Al(OH)_3$ a pH de 4.0 a 4.3. Cuando éste es consumido el pH baja, continuando la disolución del $Fe(OH)_3$ con pH menores a 3.5 (Jambor y Blowes, 1994; Dold, 2002). Estas reacciones pueden escribirse como:





13) Disolución de Aluminosilicatos

Bajo condiciones de pH ácido, después de que los carbonatos y los hidróxidos son consumidos, la disolución de los aluminosilicatos inicia un importante mecanismo de ácido–neutralización (Jambor y Blowes, 1994, Blowes et al, 2003). La disolución de muchos aluminosilicatos consume iones H^+ y contribuye con cationes base (Ca, Mg, Fe), elementos alcalinos (Na, K), Si y Al (Jambor y Blowes, 1994; Dold, 2002).

De acuerdo con Dold (2002), los feldespatos intemperizados son principalmente controlados por el pH, Si, Na, K y Ca. Su solubilidad se incrementa por la rápida actividad protónica o por la rápida remoción de K o Si. Un posible patrón de disolución para los feldespatos es:

Feldespato K – Caolinita - Gibbsita

En el caso de las plagioclasas, los patrones de intemperismo son similares a los de los feldespatos y liberan Na y/o Ca. Bajo condiciones de pH ácido, las plagioclasas pueden reaccionar para formar caolinita, pero a pH altos pueden formar smectita.

La muscovita, los piroxenos y los anfíboles se alteran a clorita y por decremento en el pH la clorita altera a sericita, caolinita o motmorillonita-Mg.

14) Secuencia de Ácido-Neutralización

Según Jambor et al. (2003), los cambios abruptos en el pH coinciden con los cambios en la concentración de metales indicando la fuerte dependencia de la movilidad de los metales con el pH. El Zn, Ni y Co comienzan a moverse cuando el pH aumenta a 5.7 y la concentración de Al, Cr, V, Pb, y Cd es baja hasta un pH de 4, aumentando en ese punto su concentración.

Dentro del depósito de jales se tienen diferentes zonas donde el pH del agua de poro es característico para los diferentes minerales que se pueden encontrar. En la base de la presa de jales, el pH del agua de poro que existe en el jal se encuentra casi en equilibrio con respecto a la calcita con valores de 6.3 a 7. Pasando la zona de la calcita, el pH es de 5.5 a 6 y el agua de poro se encuentra en equilibrio con respecto a la siderita y sobresaturada con respecto a la calcita. En la siguiente zona el rango de pH va de 3.8 a 4.2 con altas concentraciones de Al(>300mg/L) y se encuentra en equilibrio con respecto a la gibbsita. En la zona más superficial de la presa, el pH puede estar controlado por descomposición de la jarosita a ferrihidrita o goethita (Jambor et al., 2003).

Estrategias de Remediación

Las diferentes técnicas de remediación utilizadas para evitar la posible contaminación por jales mineros, se pueden agrupar en tres categorías (Jambor et al., 2003):

- a) Recolección y tratamiento de aguas descargadas de los jales
- b) Control de la infiltración, y
- c) Control de la oxidación de sulfuros

Recolección y Tratamiento

En los métodos de recolección y tratamiento, se utilizan sistemas de tratamiento pasivo como limpieza aguas abajo, o recolección de metales por medio de lodos, reforestación o turba. Esos sistemas pasivos de tratamiento, pueden mejorar con el uso de calcita en el agua antes de ser descargadas al sistema de lodos. Otro método de remediación es hacer reaccionar fases sólidas de carbón orgánico con el agua de los desechos, para inducir la reducción de sulfatos y precipitación de sulfuros metálicos.

Control de la Infiltración

La estrategia más efectiva para el control del movimiento del agua del poro de los jales, es restringir la entrada del agua meteórica, agua superficial y el agua subterránea dentro del depósito. La infiltración del agua meteórica, se puede evitar por medio de una cubierta superficial y emplazamientos de baja permeabilidad sobre los jales, hechos de materiales geológicos o materiales sintéticos. Una cubierta óptima puede constituir una barrera para la infiltración de agua meteórica y para el O₂. La infiltración del agua subterránea se puede controlar por medio de paredes, trincheras y barreras impermeables que dirijan el flujo subterráneo a zonas de tratamiento in-situ o sistemas de tratamiento en superficie.

Control de la Oxidación de Sulfuros

Algunas técnicas para disminuir el proceso de alteración de los jales basadas en la oxidación de los sulfuros son: el control de los procesos por medio de bacterias, los precipitados que cubren la superficies de los sulfuros y las barreras de difusión de O₂. Las primeras técnicas involucran la inhibición de la oxidación de sulfuros por bacterias a través de bactericidas, aplicándolos directamente a la superficie de los jales o en una mezcla con los jales del depósito. En ausencia de las bacterias la oxidación disminuye, el pH aumenta y la concentración de metales remanentes decrece.

El segundo tipo de técnicas, controla la estructura de la superficie de los sulfuros con una cubierta insoluble de un precipitado no reactivo, aislando el mineral de sulfuro de los oxidantes.

El tercer tipo de técnicas que controlan la oxidación de sulfuros, restringe la entrada de gas O_2 dentro del depósito colocando una barrera de difusión entre la atmósfera y los jales de sulfuros que puedan reaccionar. Algunas barreras propuestas están hechas de cubiertas drenadas, compuestas de materiales de granos fino para mantener un alto contenido de agua y un bajo coeficiente de difusión del O_2 , o de materiales sintéticos para provocar una baja difusividad de O_2 y también cubiertas de materiales consumidores de O_2 .

Metodología

Muestreo

Se realizaron dos muestreos de la presa de jales San Miguel Viejo (Figura 4); el primer muestreo se realizó en el mes de Febrero del año 2003, con la finalidad de reconocer algunas características tanto químicas, físicas como mineralógicas del depósito, el segundo se realizó en Noviembre del año 2003, para tener una mayor descripción de las propiedades del jal. Los puntos de muestreo fueron seleccionados aleatoriamente, tratando de abarcar la totalidad del área de estudio, de la parte superior e inferior de la presa de jales, por medio de la recolección de muestras sobre las paredes de la presa y en algunos casos de algunos perfiles a profundidad.

Con esto se pretende demostrar las diferencias mineralógicas entre los dos tipos de depósitos existentes en la presa además de los procesos geoquímicos que se generan tanto a profundidad como en la superficie de la presa.



Figura No.4 Mapa de ubicación de la Presa de Jales San Miguel Viejo.

En el primer muestreo se recolectaron 6 muestras de la presa, tres de las cuales se tomaron de la parte superior y tres de las paredes (parte inferior) de la presa. (Figura 5)

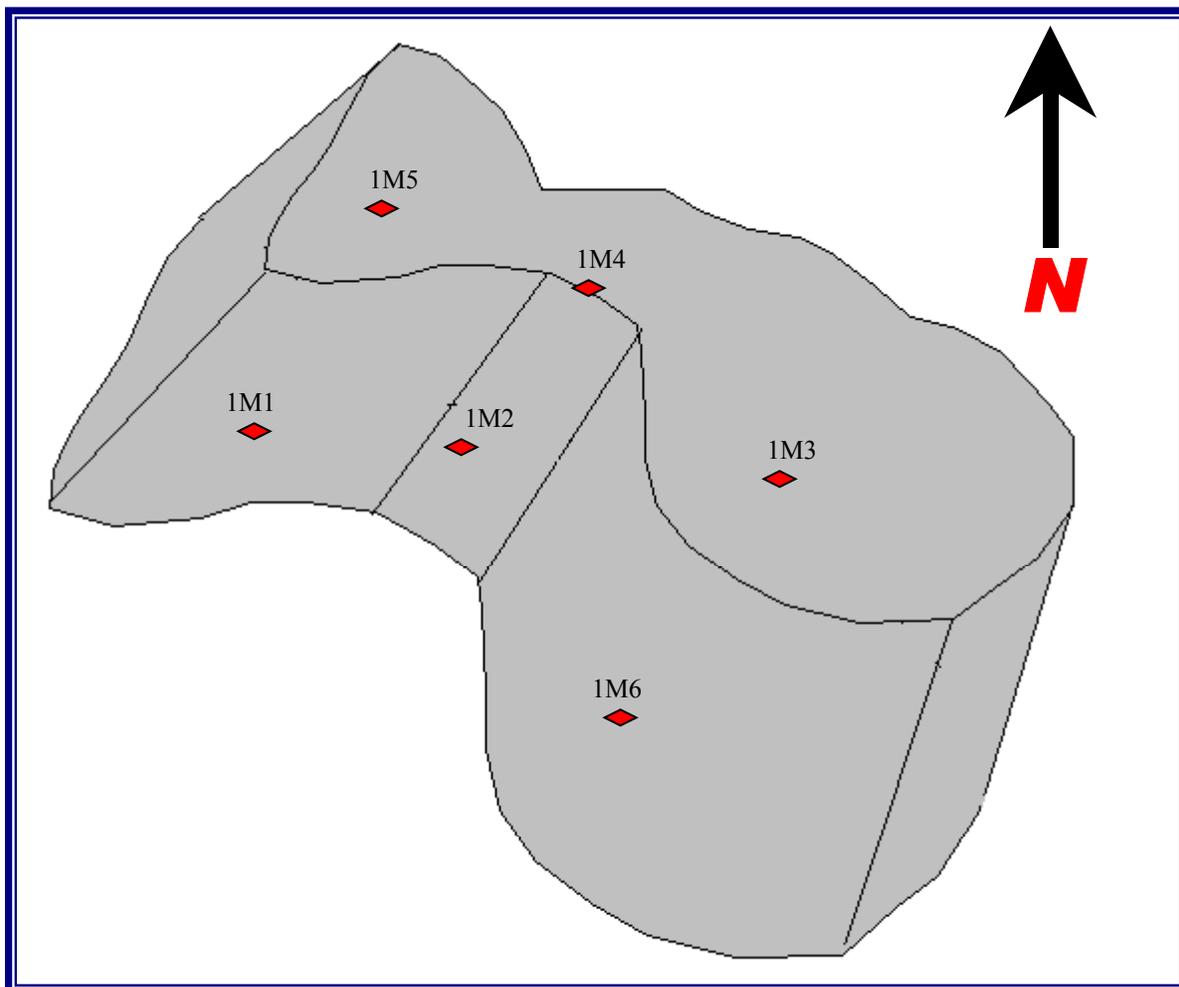


Figura 5 Esquema de localización de los puntos del primer muestreo en la presa de jales San Miguel viejo.

1M1 – Sobre una de las laderas en la parte inferior de la presa, a 50 m de la noria. Su coloración es gris claro (Dolores).

1M2 – Tomada frente a la noria en la zona de oxidación, en la parte inferior de la presa. De color ocre (Purísima).

1M3 – Tomada en la parte superior de la presa, en la zona de jales más antiguos; siendo su color gris (Dolores).

1M4 – Tomada de la ladera en la parte superior de la presa, en la zona de oxidación, el sedimento en algunos lugares se encuentra ya cementado (Purísima).

1M5 – Tomada de la parte oeste de la presa, en la parte superior de esta, presentando una coloración gris claro (Dolores).

1M6 – Tomada de la ladera este, en la parte de abajo, presenta una coloración gris claro (Dolores).

En la figura 6 se muestran fotos de las zonas del muestreo realizado en la presa de jales San Miguel Viejo.



Figura No.6 Fotos del primer muestreo realizado en la presa de jales San Miguel Viejo.

Todas las muestras del primer muestreo fueron tomadas superficialmente, se quitó con una pala el material superficial (aproximadamente 5 cm) en un cuadrado de 1 m x 1m y posteriormente se recolectaron aproximadamente 2 kg. de muestra del material fresco sobre la superficie.

En el segundo muestreo se tomaron quince muestras de aproximadamente 2 kg. en cinco puntos aleatorios de la presa de jales a diferentes profundidades (figura 7).

Punto 1: Parte superior de la presa, zona de jales más recientes (mina Dolores) y más alejado del tiro de la presa (figura 8). Se excavó un perfil de aproximadamente 1.50 m. Las muestras recolectadas en esta zona son:

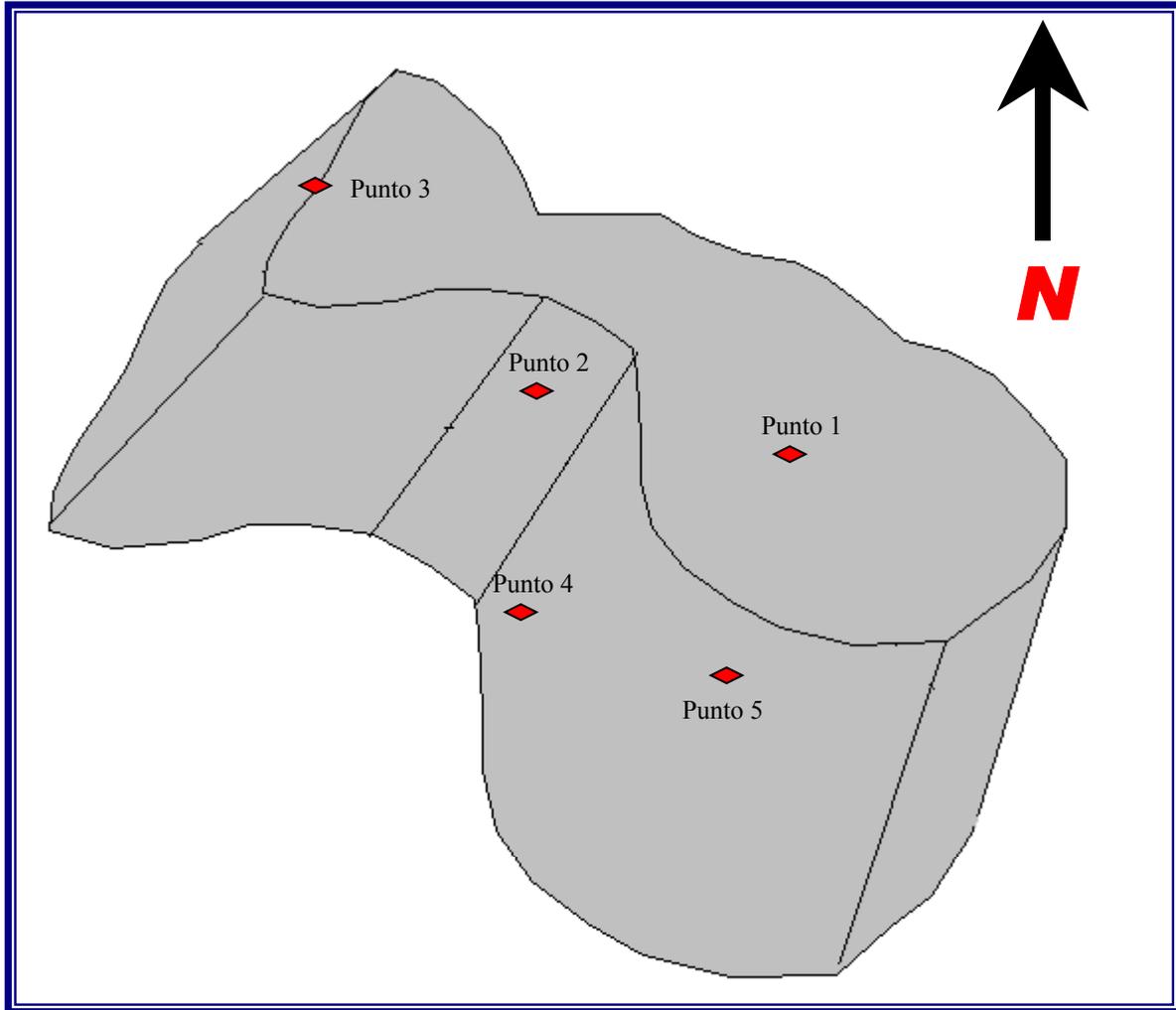


Figura 7 Esquema de localización de los puntos del segundo muestreo de la presa de Jales San Miguel Viejo

M1 – De color gris, tomada a 0.30 m de profundidad. Muestra más superficial del punto.

M2 – Cambia a un tono de gris más oscuro, el sedimento es más compacto y se observan pequeños estratos. La muestra se tomó a 0.53 m de profundidad.

M3 – Estratos de coloración gris intercalados con algunos estratos de coloración café (posiblemente el sedimento se encuentre oxidado),

con un espesor de 5 cm aproximadamente. La muestra se tomó a 0.77 m de profundidad.

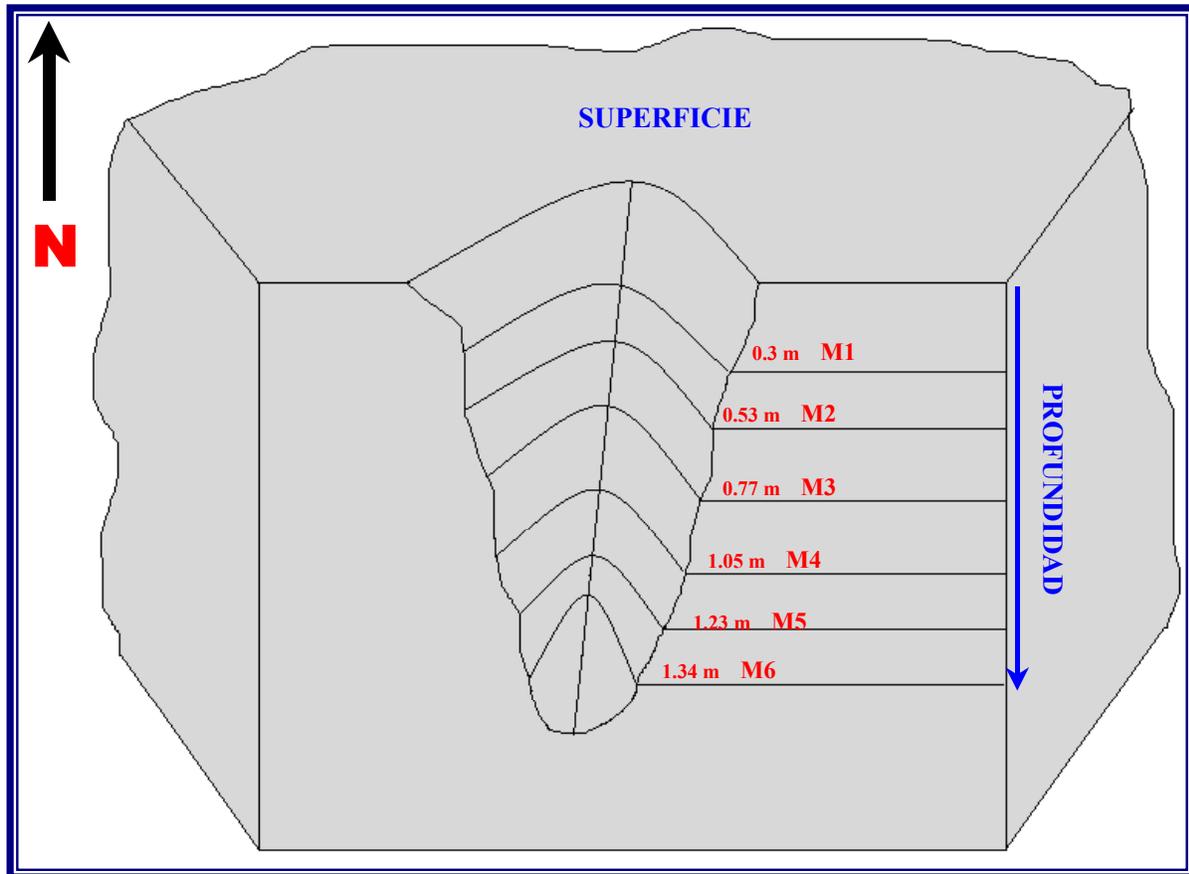


Figura 8 Esquema de localización de las muestras M1 a M6 del segundo muestreo de la presa San Miguel Viejo.

M4 – Zona color gris oscuro, se tomó de 1.05 m de profundidad.

M5 – Muestra de color gris oscuro. La muestra presenta humedad y se recolectó a una profundidad de 1.23 m.

M6 – La última muestra de este punto, de color gris más intenso y con abundante humedad, se tomó a una profundidad de 1.34 m.

En la figura 9 se muestran algunas fotos del segundo muestreo realizado en la presa de jales San Miguel Viejo.



Figura 9 Fotos del segundo muestreo de la presa de jales San Miguel Viejo

Punto 2: Estas muestras fueron tomadas de una de las paredes de la presa, ubicada frente a la noria donde se encuentra material ya oxidado (mina Purísima), pues el sedimento presenta coloraciones cafés y amarillas. Las muestras tomadas son:

M7 – Muestra con coloración café oscuro, recolectada sobre la superficie de la ladera.

M8 – Presenta un color amarillo intenso (estratos amarillos intercalados con estratos cafés), recolectada a sobre la superficie.

M9 – Por debajo de la zona amarilla, con coloración amarilla y café, recolectada sobre la superficie.

Punto 3: Estas muestras fueron recolectadas en otra de las laderas del jal sobre un perfil de aproximadamente 3.30 m de profundidad (figura 10). Esta zona es la más antigua de la presa (mina Dolores). Las muestras fueron:

M10 – Se observan bandas de coloración verde y gris. Se tomó a una profundidad de 0.86 m.

M11 – Coloración gris verdoso claro. Recolectada a una profundidad de 1.37 m.

M12 – Coloración gris verdoso. Tomada a 3.07 m de profundidad.

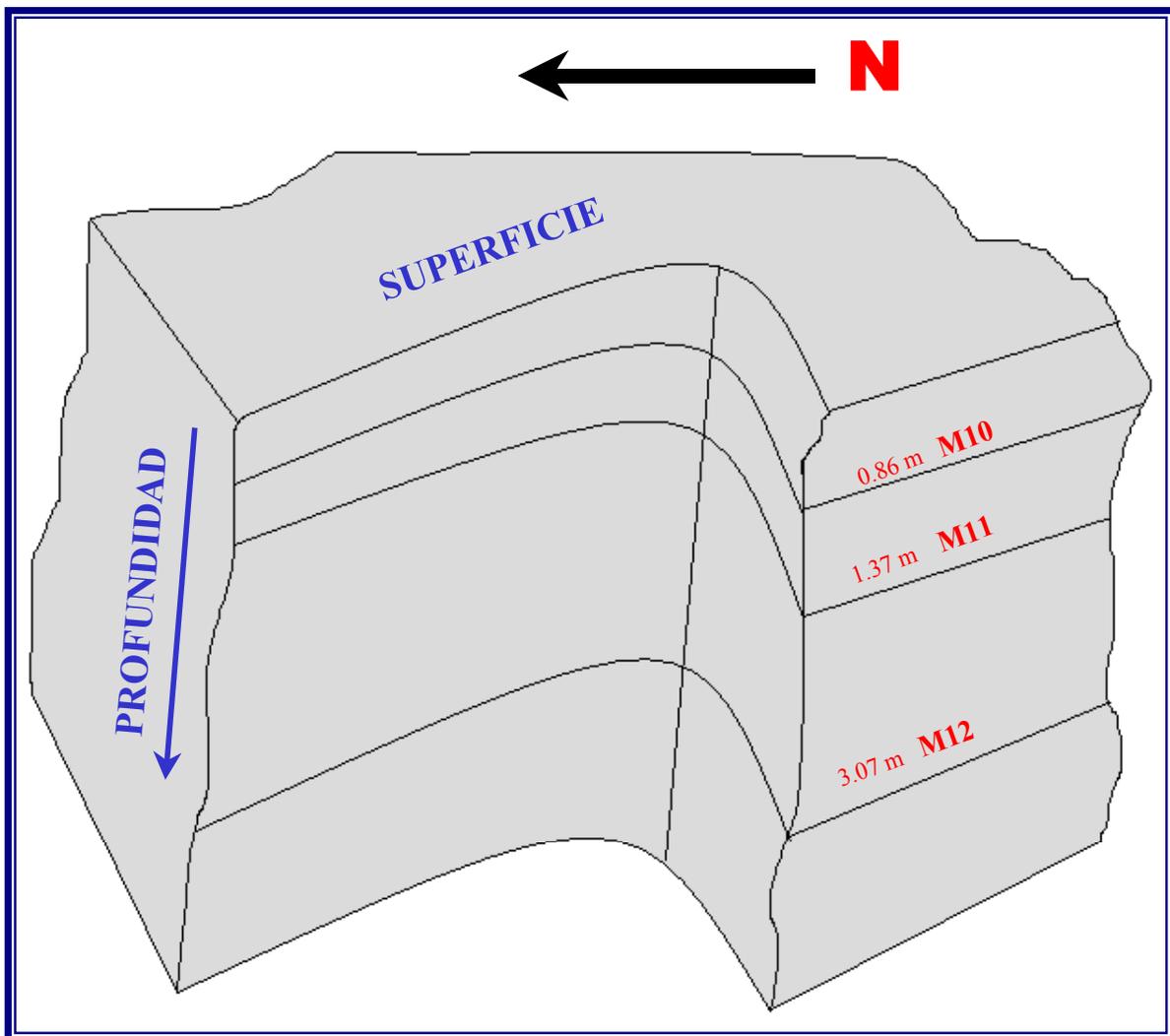


Figura 10 Esquema de localización de las muestras M10 a M12 del segundo muestreo de la presa de jales San Miguel Viejo.

Punto 4: Parte lateral del jal aproximadamente a 100 m de la noria (figura 11). Se tomó una muestra horizontal a 0.82 m de altura sobre el nivel del terreno (mina Dolores):

M13 – De coloración gris, la muestra se recolectó a una profundidad horizontal de 1.07 m.

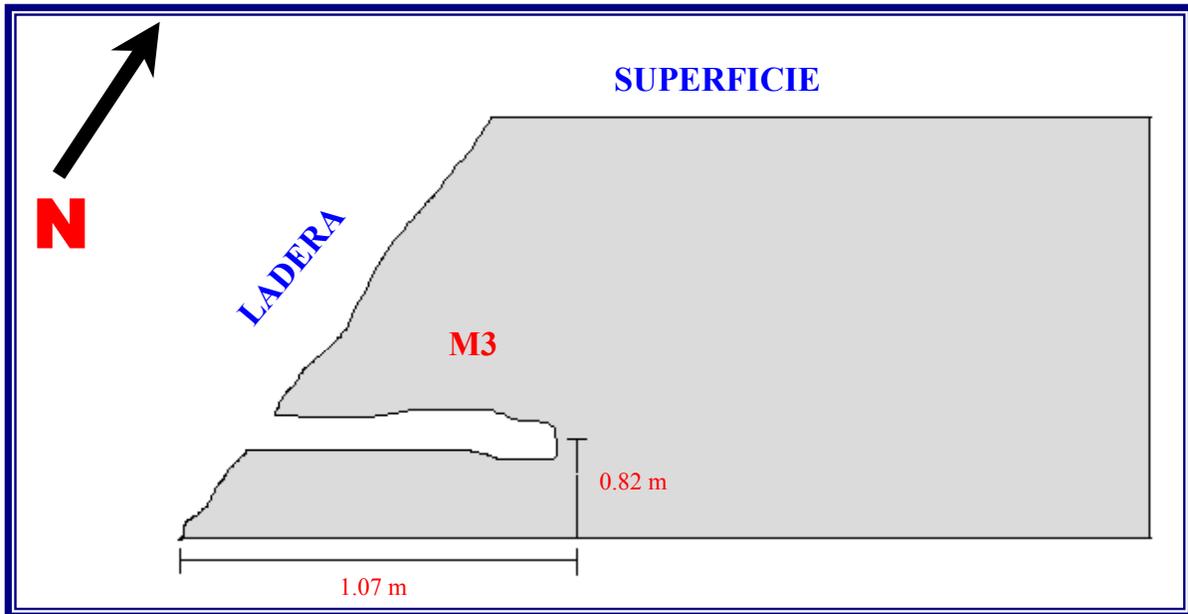


Figura 11 Esquema de localización de la muestra M13 del segundo muestreo de la presa San Miguel viejo.

Punto 5 : En esta zona se tomaron las últimas muestras sobre otra de las laderas de la presa (mina Dolores) en un canal por donde corre el agua en época de lluvias (figura 12). Las muestras son:

M14 – De color gris claro. Se tomó a una profundidad de 1.90 m.

M15 – Muestra de color gris claro. Tomada a 7 m de profundidad.

Las muestras recolectadas fueron guardadas en bolsas de plástico cerradas y debidamente identificadas, para su análisis posterior.

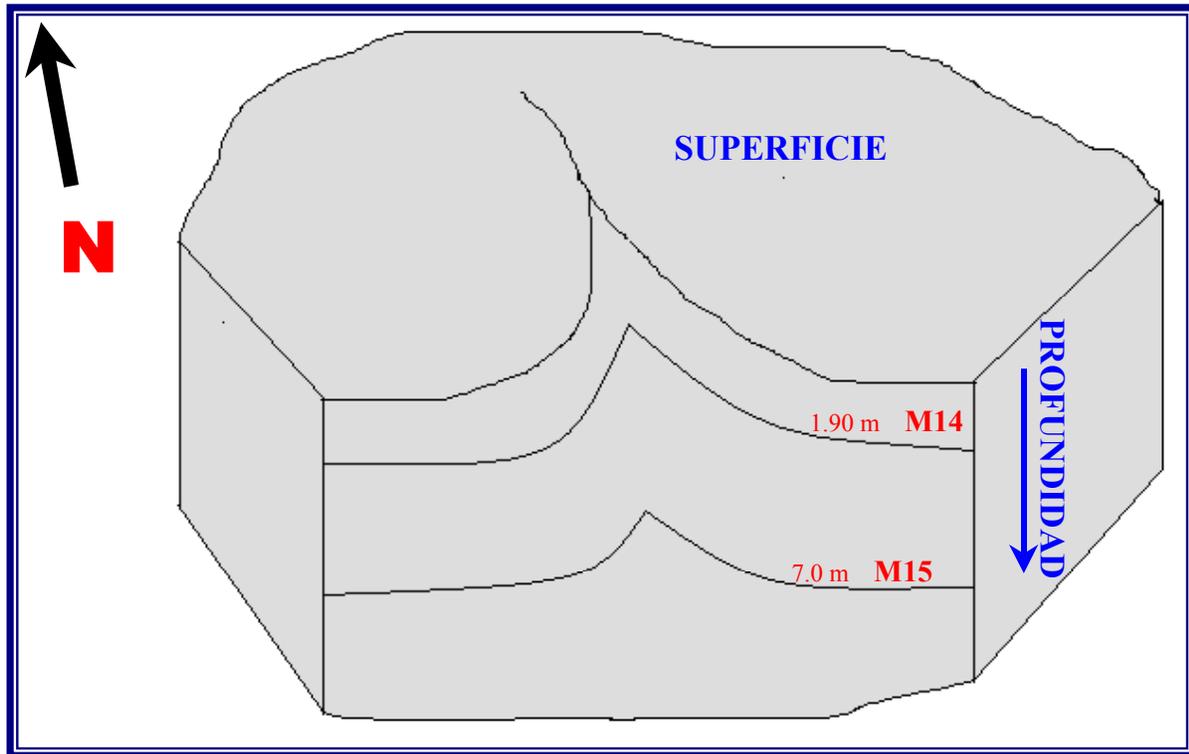


Figura 12 Esquema de localización de las muestras M14 y M15 del segundo muestreo de la presa San Miguel Viejo.

Trabajo de laboratorio y preparación de las muestras

- Las muestras se secaron a temperatura ambiente durante una semana en el Laboratorio de Química Analítica del Instituto de Geofísica, UNAM.
- Posteriormente las muestras fueron cuarteadas y molidas con un Pulverizador de Anillos Marca Bico de Carburo de Tungsteno a malla 200 aproximadamente. La parte cuarteada se utilizó para todos los análisis tanto mineralógicos como químicos.
- Para los análisis geoquímicos se realizaron los siguientes estudios:

Estudios Químicos (realizados en el Laboratorio de Química Analítica del Instituto de Geofísica, UNAM)

- (A) Se midió el pH de las muestras tanto húmedas como secas (2° muestreo), por medio de un equipo Expandable Ion Analyser EA949, marca ORION (calibrado con

soluciones buffers de pH 4 y pH 7), tomando como referencia el método EPA (Environmental Protection Agency) 9045C. (USEPA, 1990)

El método 9045C (USEPA, 1990) es un procedimiento electrométrico para medir pH en muestras de suelo y desechos. Los desechos pueden ser sólidos, lodos o líquidos no acuosos. Si hay presencia de agua, tiene que constituir menos del 20% del total del volumen de la muestra.

El procedimiento es el siguiente:

- Se pesan 20 g de muestra y se colocan en un vaso de vidrio de 50 ml.
- Se adicionan 20 ml de agua destilada.
- La muestra se cubre y se pone a agitar la suspensión por 5 minutos.
- Se deja reposar la suspensión por 15 minutos se filtra o centrifuga la fase acuosa.
- Por último, se lee el pH en el sobrenadante.

(B) Se midió la conductancia de las muestras por medio de un conductímetro Conductronic PC18. La muestra se preparó de acuerdo al método EPA 1312 modificado (USEPA, 1999):

- Se pesan 10 g de muestra en un matraz Erlenmeyer
- Posteriormente se adicionan 200 mL de agua destilada (relación 1:20)
- Esta solución se pone a agitar en recipiente abierto por 18 horas a 200 rpm
- Después la solución se filtra o centrifuga para su medición.
- Por último, en el sobrenadante se mide la conductancia de la muestra.

(C) También se analizó el contenido de sulfatos. La preparación de la muestra se efectuó de acuerdo al método EPA 1312 descrito anteriormente. La concentración de sulfatos se midió por medio de espectrometría de rayos UV- Visible con un equipo HP8452A, mediante el método Turbidimétrico (Armienta y Zamora, 1994):

Método Turbidimétrico

Este método se fundamenta en la precipitación de los sulfatos en medio ácido, con Cloruro de Bario. La absorbancia de la suspensión de Sulfato de Bario se mide con turbidímetro ó fotómetro y la concentración del sulfato se determina en comparación con una curva estándar. Se toma una alícuota de la muestra que contenga más de 1.0 pero menos de 4.0mg de SO_4^{2-} , se lleva a 80 ml aproximadamente en un vaso de precipitado. Se adicionan 5 ml de la solución acondicionadora, 130 ± 10 mg de Cloruro de Bario, y se agita durante un minuto a velocidad constante. Transcurrido el minuto se traspasa rápida y cuantitativamente la solución a un matraz aforado de 100 ml y se lleva a la marca con agua destilada. Se homogeniza la solución e inmediatamente se lee la absorbancia a 420 nm durante 4 minutos a intervalos de 30 segundos. Generalmente la máxima turbidez se obtiene a los 2 minutos. Para preparar la curva estándar se deben tomar 0, 10.0, 20.0, 30.0, 40.0 ml de la solución Na_2SO_4 y tratar a cada uno de acuerdo al procedimiento anterior, para obtener concentraciones de 0, 10.0, 20.0, 30.0, 40.0 mg/l de SO_4^{2-} . Se traza la curva

patrón de la absorbancia en función de la concentración de sulfatos y se toma la concentración de la muestra por comparación con la curva. El rango de cuantificación se encuentra de 10 a 40 mg/l; ya que en este intervalo la curva presenta un comportamiento lineal.

- (D)** Para conocer la concentración de metales totales (Fe, Pb, Zn, Cu, Ni, As, Cd y Cr) de las muestras de jales, se realizó el análisis de digestión ácida por medio de varios métodos, finalmente el de mejores rendimientos fue el método EPA 3050B (USEPA; 2004):

Método EPA 3050B

- Pesar 1 g de la muestra y para determinar As y Fe pesar 0.1 g
- Añadir 10 mL de HNO₃ 1:1, mezclar y cubrir con un vidrio de reloj
- Calentar a 95 °C y mantener en reflujo de 10 a 15 min sin dejar que ebulle y dejar enfriar la muestra.
- Añadir 5 mL de HNO₃ concentrado, volver a cubrir y reflujar durante 30 min. Si se generan humos café, repetir este último paso las veces necesarias hasta que cese la aparición de humos café.
- Dejar evaporar la solución hasta 5 mL sin ebullición, o calentar a 90°C por 2 horas. Mantener cubierta la solución todo el tiempo. Dejar enfriar.
- Añadir 2 mL de agua y 3 mL de H₂O₂ al 30%, cubrir el recipiente con un vidrio de reloj y calentar. Tener cuidado de que no haya pérdidas debido a efervescencia vigorosa.
- Continuar agregando el H₂O₂ en alícuotas de 1 mL con calentamiento hasta que la efervescencia sea mínima o hasta que el aspecto general de la muestra no cambie.
- Nota: no agregar más de 10 mL de H₂O₂ en total.
- Cubrir la muestra con vidrio de reloj y continuar calentando hasta que el volumen se reduzca aproximadamente a 5 mL o calentar a 95 °C sin ebullición por 2 horas. Mantener siempre cubierta la solución.
- Añadir 10 mL de HCl concentrado y cubrir con un vidrio de reloj. Calentar y reflujar a 90 °C por 15 min.
- Filtrar por Whatman 41 ó equivalente y coleccionar el filtrado en un matraz volumétrico de 100 mL. Para los análisis de Fe y As aforar a 500mL
- Nota: Correr un duplicado por cada 5 muestras y 1 fortificado por cada 5 muestras, y correr un blanco por cada 10 muestras.

- (E)** Para saber el contenido de metales que pueden liberarse en solución se realizó el análisis de lixiviados (sobrenadante) de las muestras con el método EPA 1312 (descrito anteriormente).

Tanto los metales totales como los lixiviados fueron analizados con un equipo de espectrometría de absorción atómica Perkin-Elmer Analyst 100 y se utilizó el patrón de jales de referencia CANMET RTS-4 para verificar la exactitud del método con una recuperación del 85 al 101% para los elementos analizados.

Absorción Atómica:

El proceso de absorción se da cuando el átomo es irradiado pasando a un estado excitado, produciéndose la absorción cuando este átomo decae nuevamente a su estado estable original. La longitud de onda de la radiación emitida por los átomos es única para cada elemento. La energía absorbida o emitida se puede medir y es utilizada para determinaciones analíticas (Beaty y Jack, 1993).

La medida de interés en la absorción atómica es la cantidad de luz de una cierta longitud de onda resonante que es absorbida mientras que un haz de luz pasa a través de una nube de átomos. La nube de átomos necesaria para realizar el proceso de absorción es producida por una fuente de calor, que disocia los componentes químicos en átomos libres (Beaty y Jack, 1993). La rapidez y facilidad del método hacen de este uno de los métodos más populares para la determinación de metales.

(F) La concentración de Ag en las muestras de jales se midió por el método de copelación.

Método de Copelación:

El método consiste en emplear un horno de crisol básico con una corriente de aire dirigida sobre el metal fundido que es una mezcla de Ag y Pb. El oxígeno del aire oxida con facilidad al Pb, formando una sustancia llamada litargirio (PbO) que es un óxido fácilmente fusible y que actúa como disolvente de los otros óxidos metálicos. La masa fluida del litargirio, saturada de los óxidos metálicos, se extrae continuamente y así se obtiene Ag del 99pct (Jimeno y Morral, 1955).

(G) Se realizó el análisis del contenido de carbonatos por medio de titulación en el Laboratorio de Fluorescencia de RX del Laboratorio Universitario de Geoquímica Isotópica (LUGIS) del Instituto de Geología, UNAM; con la finalidad de observar el potencial de oxidación de los sulfuros a través del siguiente método: (Shapiro, 1975)

- Se pesan 0.5 g aproximadamente de la muestra en un vaso de precipitados.
- Se adicionan 25 ml de ácido clorhídrico con una bureta.
- Se mezcla la solución y se pone a ebulir en una plancha caliente durante 5 minutos, con la solución tapada.
- Se retira y se deja enfriar a temperatura ambiente.
- Se filtra la solución y se lava.
- Finalmente se titula la solución con (NaOH) usando fenolftaleína.

Tabla 6 Resumen de métodos utilizados para los análisis químicos realizados a las muestras de jales de la presa San Miguel Viejo.

Parámetro	Método Utilizado	Referencia Bibliográfica
pH	EPA 9045C	USEPA, 1990
Conductancia (C. E.)	EPA 1312 (modificado)	USEPA, 1999
Sulfatos (SO_4^{2-})	Turbidimétrico	Armienta y Zamora, 1994
Metales Totales	EPA 3050B Absorción Atómica	USEPA, 2004 Beaty y Jack, 1993
Metales en Solución	EPA 1312 (modificado) Absorción Atómica	USEPA, 1999 Beaty y Jack, 1993
Plata (Ag)	Copelación	Jimeno et al, 1955
Carbonatos (CO_3^{2-})	Titulación	Shapiro, 1975

Estudios Mineralógicos

(A) Para el estudio mineralógico de los jales, se realizó un tratamiento previo de las muestras. Una fracción de la muestra total ya cuarteada se montó en forma de lámina delgada empleando el siguiente método:

- En unos recipientes plásticos se coloca resina epóxica a la que se le agregan unas gotas de catalizador, mezclándolo hasta quedar homogéneo.
- Se agrega una cierta cantidad de muestra sobre los recipientes con resina hasta que ésta quede saturada de la muestra.
- Se vuelve a agregar resina hasta obtener una altura de aproximadamente 1 cm de altura.
- Se deja asentar la muestra procurando que ésta quede homogénea en el fondo del recipiente y tratando de que éste no contenga burbujas de aire.
- Se dejan secar y se sacan de los recipientes quedando una pastilla de la muestra.
- La pastilla se corta para poder colocarla sobre un porta objetos y la superficie se pule con una pasta de diamante (Nota: la lámina delgada no se pule con agua porque pueden solubilizarse algunos minerales solubles en agua)
- Cuando la lámina delgada ya se ha pulido ésta se puede observar al microscopio para el reconocimiento de minerales tanto opacos como translúcidos.

Estas láminas delgadas se observaron a través del microscopio óptico en el Laboratorio de Yacimientos Minerales de la Facultad de Ingeniería, UNAM, para ver los diferentes minerales contenidos en las muestras.

(B) Se realizó también la difracción de rayos X con un equipo Siemens D5000 en el laboratorio de Difracción de Polvos de la Facultad de Química, UNAM, de algunas muestras para corroborar la presencia de algunos de los minerales observados en el microscopio óptico.

Difracción de Rayos X (Besoani, 1985).

Es posible difractar los rayos X en un cristal ya que éste se encuentra constituido por átomos espaciados regularmente que pueden actuar como centros de difusión de los rayos. La difracción se produce cuando se satisface la ley de Bragg:

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

n = orden de la reflexión y corresponde al número de longitudes de onda entre rayos difundidos por planos atómicos adyacentes.

λ = longitud de onda.

d = distancia entre los planos

θ = el ángulo de incidencia

Método de polvo cristalino:

La técnica del polvo cristalino incluye un estrecho haz de rayos X monocromáticos que inciden sobre la superficie de una muestra de polvo cristalino, constituido por cristales orientados al azar. El principio del difractómetro (espectrómetro) es que el movimiento del detector se efectúa a un ángulo θ respecto a los ángulos que difractan y a un ángulo 2θ respecto a los rayos incidentes. La función del detector es transformar los fotones de rayos X difractados en pulsaciones eléctricas (pulsos de voltaje), las cuales son contadas o integradas por el equipo contador. Se registran digital o analógicamente y pueden procesarse por programas de cómputo.

- (C)** Se hizo un análisis semicuantitativo de las muestras por el método de fluorescencia de rayos X a través de un equipo Siemens SRS 3000 en el Laboratorio de Fluorescencia de RX del Laboratorio Universitario de Geoquímica Isotópica (LUGIS) del Instituto de Geología, UNAM, para determinar el contenido de elementos mayores en las muestras de jales.

Fluorescencia de Rayos X

El método de análisis espectral de fluorescencia de rayos X de acuerdo con Besoani, (1985), constituye un método moderno, rápido y no destructivo que permite determinar cualitativa y cuantitativamente los elementos que constituyen una sustancia. Dependiendo de la composición de la sustancia, la concentración de un elemento puede ser determinada desde fracciones de ppm hasta 100%. La precisión del método es generalmente del orden del 1% y puede mejorarse hasta 0.1-0.3%. Cuando una muestra sólida o líquida se bombardea con RX de energía apropiada, los átomos de los elementos constitutivos emiten un espectro de rayos X heterogéneo; se dice que la muestra fluoresce. Esta radiación

secundaria contiene varias longitudes de onda, cada una de las cuales es característica y representativa de cada uno de los elementos componentes de la muestra.

Cada elemento en la Tabla Periódica tiene su espectro de rayos X simple y característico, cuya longitud de onda varía regularmente de un elemento al siguiente. A medida que el número atómico del elemento aumenta, la longitud de onda disminuye y por este motivo los elementos existentes pueden ser determinados al conocer e identificar longitudes de onda conocidas. La relación entre la intensidad de la radiación característica de un elemento particular y la concentración en la muestra de ese elemento permite determinar su cantidad.

(D) Análisis por microsonda electrónica con un equipo JEOL JXA8900R del Laboratorio Universitario de Petrología (LUP) del Instituto de Geofísica, UNAM donde se realizaron análisis EDS (energy dispersive X-ray spectrometer) y WDS (Wavelength dispersive X-ray spectrometer), además se tomaron imágenes de electrones retrodispersados de las muestras.

Microsonda electrónica.

La microsonda electrónica es una técnica para análisis químicos de muestras sólidas. Con esta técnica se pueden realizar análisis cuantitativos de la concentración de diferentes elementos y obtener imágenes de sus rayos X característicos. Sus límites de detección varían de 40 a 50 ppm y el rango de elementos detectables es de ${}^5\text{B}$ (Boro) hasta ${}^{92}\text{U}$ (Uranio)

La columna electrónica de la microsonda está constituida por (Stanley et al, 1993):

- Filamento
- Cápsula de Wehnelt
- Ánodo
- Lentes condensadoras
- Objetivo de Apertura de las lentes
- Detector de corriente
- Óptica de Microsonda
- Objetivo mini-lentes
- Detector de electrones secundarios
- Detector de electrones de retrodispersión
- Detector de rayos X

El cañón de la columna provee una fuente de electrones de una energía apropiada y densidad de corriente, para formar el rayo de electrones usando los rayos X excitados de la muestra. La óptica produce una imagen aumentada de su fuente a la superficie de la muestra (Williams, 1987). Los electrones son producidos por la emisión térmica de un filamento de tungsteno, con un alto potencial negativo, y son acelerados hacia el ánodo con un potencial bajo. Un orificio en el ánodo permite la aceleración hacia el cañón y el rayo de electrones entra al sistema óptico. El filamento de corriente de emisión es controlado por

una red, usualmente en forma de una cápsula cilíndrica (cápsula de Wehnelt), sobre el filamento. El cañón cruza sobre la imagen que es magnificada por un sistema de lentes electrónicas. Algunas columnas tienen dos sistemas de lentes (condensadores y objetivos). La longitud focal de las lentes se controla por algunas variables: estabilización de la corriente suministrada a las lentes, ajuste de la corriente de las lentes condensadoras que sirve para el control de la corriente de la sonda a la muestra y ajuste de la corriente de los objetivos controlando el diámetro del rayo de electrones a la superficie de la muestra. La microsonda también incluye normalmente un microscopio óptico, que permite la localización de áreas analíticas y su visualización durante el análisis. Los rayos X emitidos por la muestra durante el análisis pueden ser analizados con un espectrómetro de longitud de onda (WDS) o uno de energía dispersa (EDS). La muestra puede ser examinada o explorada durante el análisis por uno o más detectores de electrones, los cuales son usados principalmente por imágenes de corriente de electrones secundarios y/o electrones de retrosección. La generación de electrones secundarios o de retrosección depende de muchos factores como la composición de la muestra y su superficie topográfica.

(E) Análisis Estadísticos, en donde para poder deducir los procesos que dirigen la geoquímica de la presa de Jales San Miguel Viejo, se llevaron a cabo diversas pruebas estadísticas multivariadas (Brown, 1998).

Se ha demostrado que la estadística multivariada como herramienta de análisis de datos “naturales” es en extremo útil, ya que la sola descripción de los resultados obtenidos a veces no permite obtener conclusiones precisas. En el caso del análisis multivariado, la condición no lineal del análisis de los resultados permite evitar problemas de colinealidad y por lo tanto se observa en forma más definida las relaciones e influencias de una variable sobre otra (s) (Brown, 1998).

El primer acercamiento multivariado que se realizó sobre los datos fue a través de un análisis de agrupamiento, esta técnica permite separar en grupos a aquellas variables o muestras que presentan mayor afinidad, a través de un análisis complejo de matrices y razones. (Brown, 1998).

De este análisis se puede obtener información como fuentes de contaminación, procesos que afectan conjuntamente a dos variables o más, variables que definen procesos, etc. De acuerdo con (Brown, 1998) la mayor precisión y exactitud que se puede obtener con este análisis es utilizando el método de Ward con una correlación de Pearson, por lo que el análisis de agrupamiento de muestras fue llevado a cabo de esta manera.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Mineralogía

La identificación mineralógica inicial de las muestras se efectuó por medio del microscopio óptico, con luz reflejada y luz transmitida para poder observar los minerales opacos y translúcidos.

Los minerales primarios encontrados en el jal fueron principalmente sulfuros metálicos como: pirita (Py), pirrotita (Po), calcopirita (Cp), esfalerita (Sp) y arsenopirita (Asp). Los minerales primarios de ganga fueron: cuarzo (Qz), calcita, (Ca), feldespato K (FdK), plagioclasa Ca (Plg), wollastonita (Wo) y diopsida (D).

Los minerales secundarios (producto de alteración de los minerales primarios) de la presa de jales fueron principalmente: goethita , jarosita, yeso, lepidocrosita y anglesita.

El porcentaje de minerales primarios (sobre todo sulfuros) y el porcentaje de minerales secundarios en las muestras de jales cambian drásticamente de los jales oxidados de Purísima a los jales no oxidados de Dolores. Los sulfuros primarios dominan en las muestras provenientes de Dolores y los minerales secundarios son más abundantes en las muestras de Purísima (Tabla 7). Algo muy importante observado en la mineralogía de las muestras fue la nula abundancia de calcita en los jales oxidados.

Para saber si existía alguna variación mineralógica de acuerdo a la profundidad en los jales, se analizaron las muestras de jales del perfil del punto 1 del segundo muestreo por medio de difracción de Rayos-X. Los resultados obtenidos reflejaron que no existe gran diferencia en la mineralogía de las muestras para las diferentes profundidades, ya que los minerales primarios fueron los mismos para todas las muestras, sólo cambia el porcentaje de cada mineral dependiendo de la profundidad y del tamaño de grano en algunos casos.

En este estudio se realizaron difracciones de la muestra total (toda la muestra) y de muestras tamizadas (sólo la parte fina de la muestra) a malla 200. Se encontró que para las muestras de grano fino hay cuarzo, calcita y feldespatos, mientras que el sulfuro común a todas las muestras fue la pirita, seguida de la arsenopirita. La pirrotita y el yeso se encontraron en todas las muestras más profundas y la calcopirita y esfalerita sólo en algunas de ellas.

Para las muestras totales se tiene también como minerales principales cuarzo, calcita y feldespatos. Los sulfuros que se encuentran en todas las muestras totales son la arsenopirita, y pirita y sólo en las más profundas se encontró pirrotita y esfalerita. Por otro lado el yeso se observó en las muestras más superficiales (figura 13).

Tabla No.7 Abundancia relativa de minerales primarios y secundarios de la Presa de Jales San Miguel Viejo
 Determinada a partir del estudio con microscopio óptico de todas las muestras. (XXXX: muy abundante,
 XXX: abundante, XX: poco abundante, X: escaso, ---: no detectado)

Mineral	Jales Mina Dolores	Jales Mina La Purísima
Pirita	XXXX	XX
Pirrotita	XXXX	----
Arsenopirita	XXXX	X
Esfalerita	XXX	----
Calcopirita	XX	----
Cuarzo	XXXX	XXX
Calcita	XXXX	----
Feldespatos K	XXX	XX
Plagioclasas	XX	X
Wollastonita	XX	X
Goethita	X	XXXX
Jarosita	----	XXX
Yeso	----	XXX
Lepidocrosita	----	XX
Anglesita	----	X

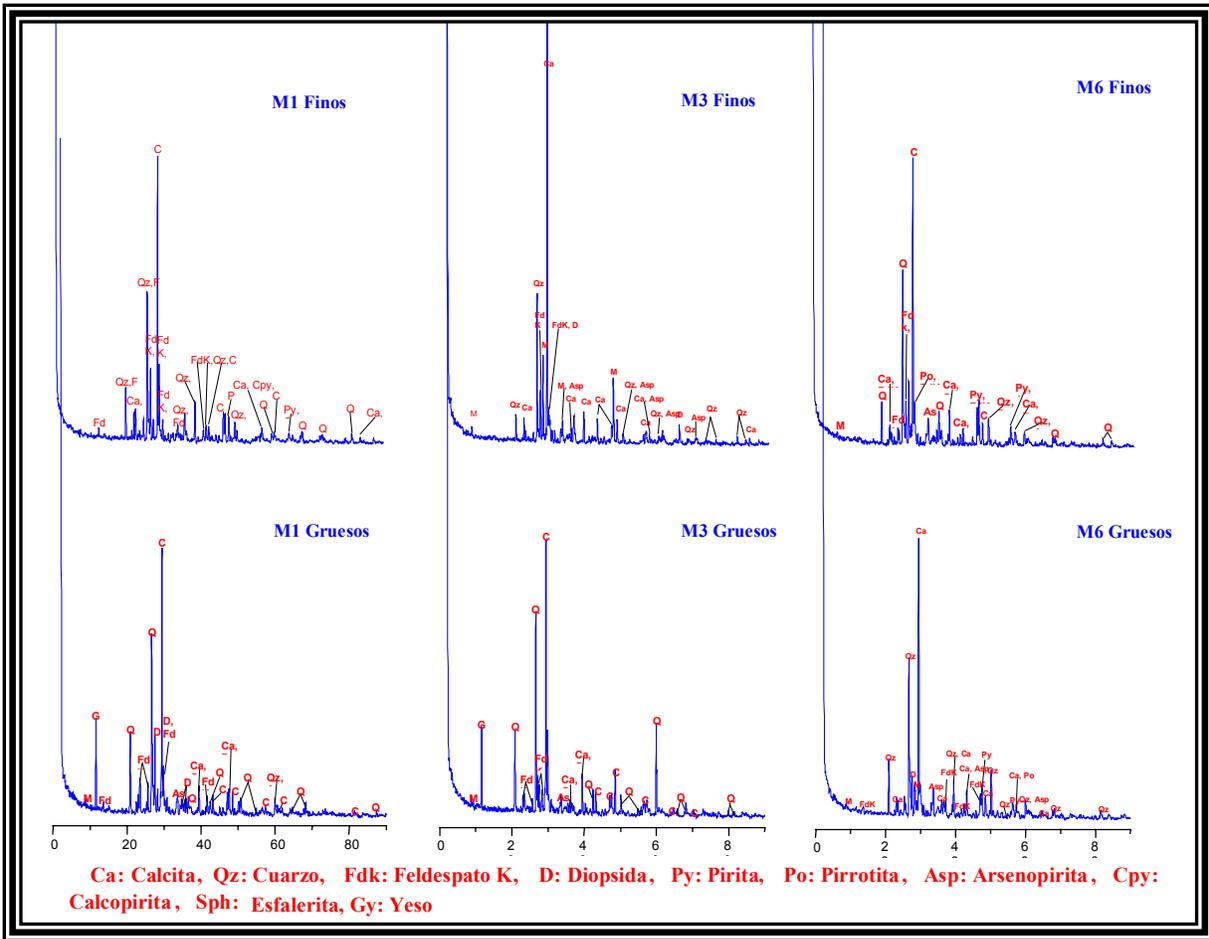


Figura No.13 Difracciones de un perfil del segundo muestreo de la presa de jales San Miguel Viejo. Mostrando los minerales primarios encontrados en las muestras y su relativa variación a profundidad. (muestra M1 más superficial, muestra M6 más profunda, finos muestra tamizada, gruesos muestra total).

En algunas muestras de los jales poco alterados provenientes de la mina Dolores, los cristales son de tamaño más grande que los de las muestras oxidadas, aunque dentro de las muestras de Dolores se observan diferencias en el tamaño de grano dependiendo de la zona de muestreo y su localización en la presa.

Los jales de Dolores tienen cristales de esfalerita que presentan inclusiones de cristales de calcopirita y no se observan óxidos primarios. Los cristales de arsenopirita son euedrales, de formas angulosas a subangulosas y no se observa alguna textura en ellos. Las piritas muestran algunas texturas y la forma de los cristales es más subangulosa. Se encuentran intercalaciones de pirita con cristales de arsenopirita los cuales se observaron a través de la microsonda electr (figura 14, foto de microsonda).

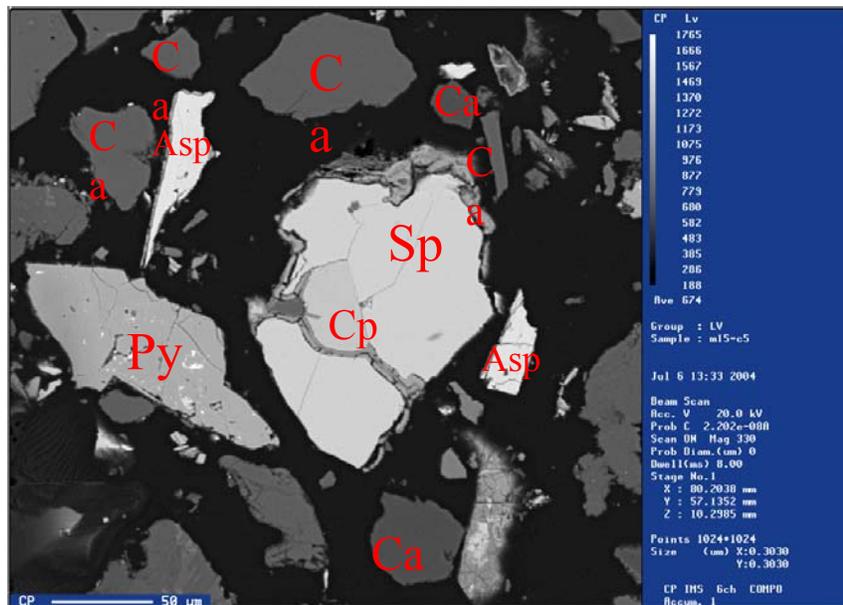


Figura 14 Muestra M15 Foto de microsonda lectrónica, donde se observan cristales de calcopirita (Cp), esfalerita (Sp), pirita (Py), arsenopirita (Asp) y calcita (Ca), algunos cristales presentan halos de alteración. Se puede observar la asociación mineralógica de la muestra.

En las muestras de Dolores (de los dos muestreos) se observan gran cantidad de carbonatos y cuarzo. El cuarzo se presenta tanto en monocristales como en policristales de cuarzo microcristalino. Los carbonatos como la calcita se presentan en algunos casos con maclas y también en microcristales; se observa un reemplazamiento de los feldespatos y las plagioclasas (figura 15, foto de microsonda). También se encontraron intercrecimientos primarios de cristales de cuarzo y carbonatos.

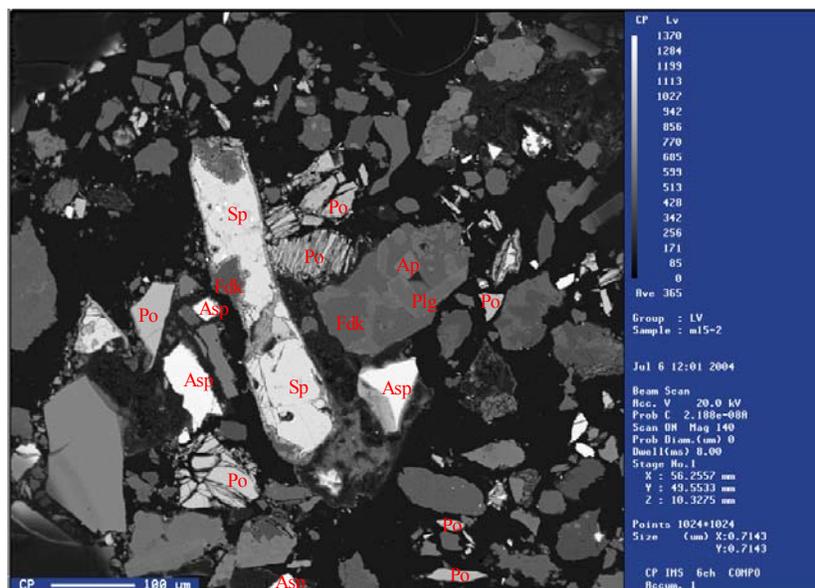


Figura No.15 Muestra M15 Foto de microsonda elctrónica. Cristales alterados de esfalerita (Sp), pirrotita, (Po) y arsenopirita (Asp). Reemplazamiento de feldespatos (FdK) y plagioclasas (Plg).

En algunas de las muestras se observó un intercrecimiento primario de cristales de feldespato K y plagioclasas Ca. En las muestras con cristales de tamaños menores se observan granos de tamaño de arcillas y microcristales de cuarzo y carbonatos. En algunos casos estos cristales se encuentran cementados junto con cristales de sulfuros poco o nada alterados formando agregados.

Los jales oxidados de Purísima muestran en su mayoría cristales translúcidos de cuarzo, feldespato, wollastonita y plagioclasa. La forma de los cristales de cuarzo va de angulosa a subangulosa. (figura 16, foto de microsonda).

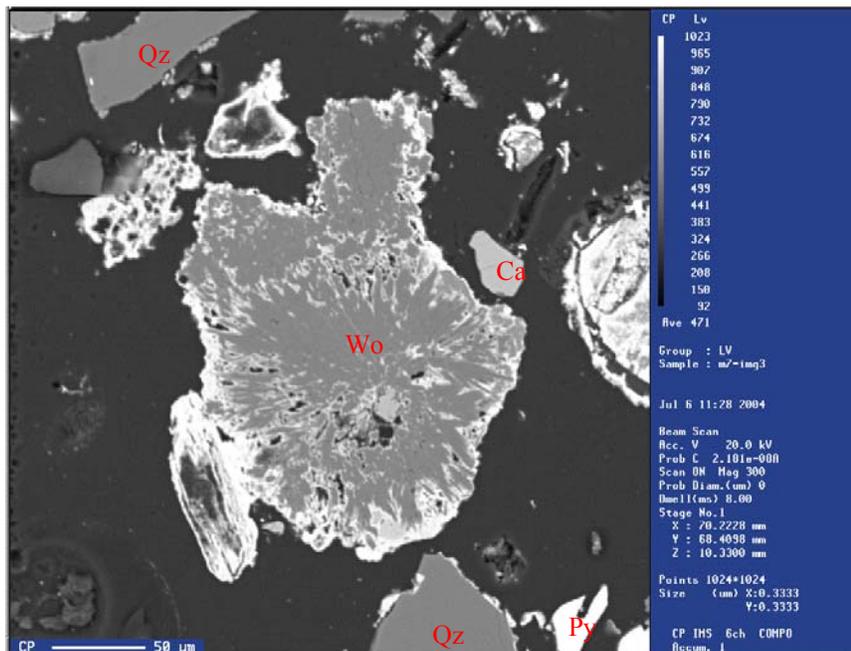


Figura No.16 Muestra M7 Cristales de wollastonita (Wo), calcita (Ca) y Cuarzo (Qz), bordeados por minerales secundarios.

La goethita se observó a través del microscopio óptico tanto en las muestras oxidadas (figura 11 foto de microsonda) como en las no oxidadas, la jarosita, el yeso y la lepidocrosita se encontraron por medio de difracción de rayos X (figura 17). La anglesita se encontró con ayuda de la microsonda electrónica y en difracción de RX.

Algunos de estos minerales secundarios contienen altas concentraciones de arsénico retenido, esto puede deberse a la precipitación del As cuando los minerales secundarios se formaron quedando retenido en ellos. También presentan concentraciones de otros metales, pero en menor cantidad (figura 18 foto de microsonda).

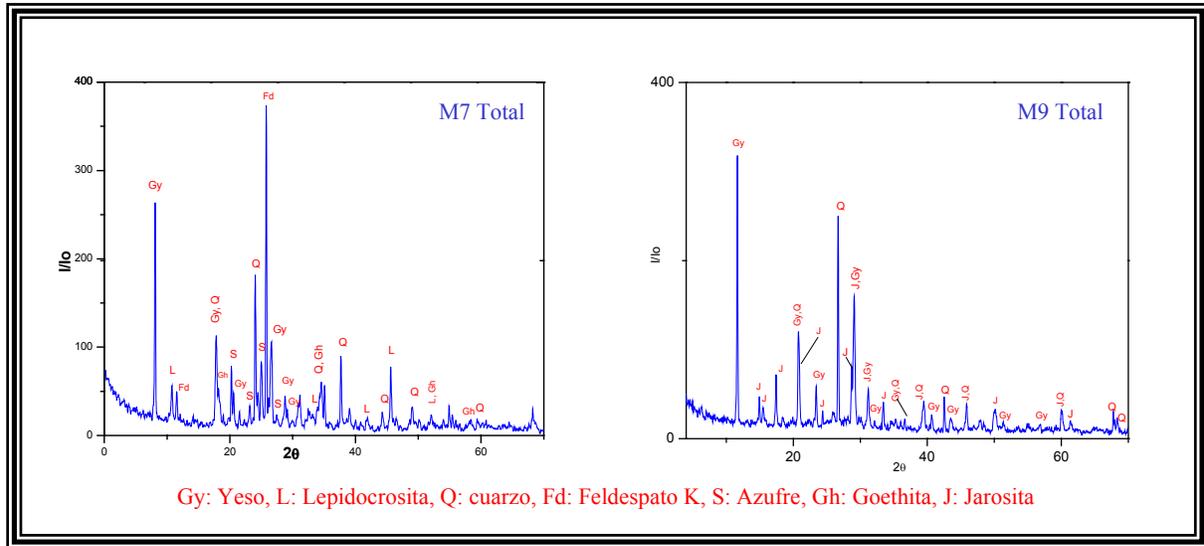
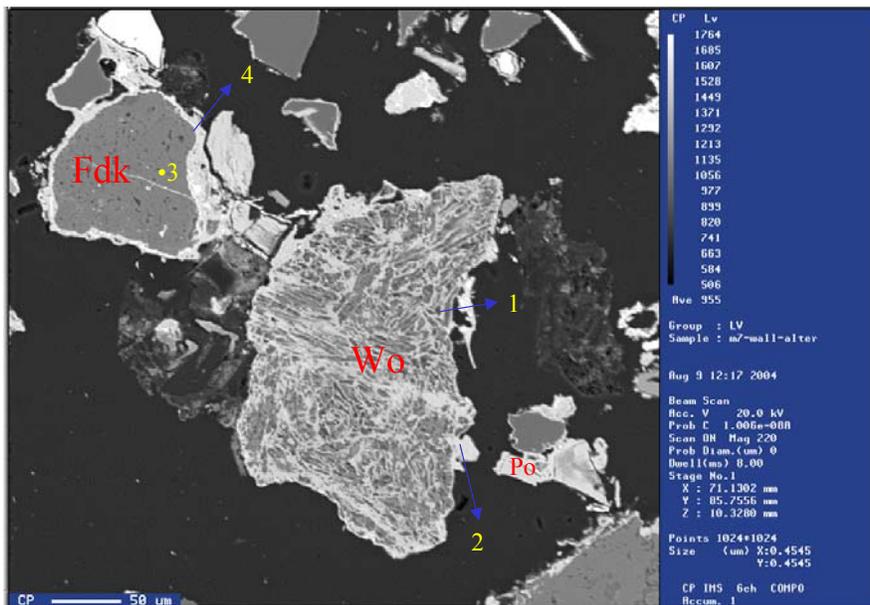


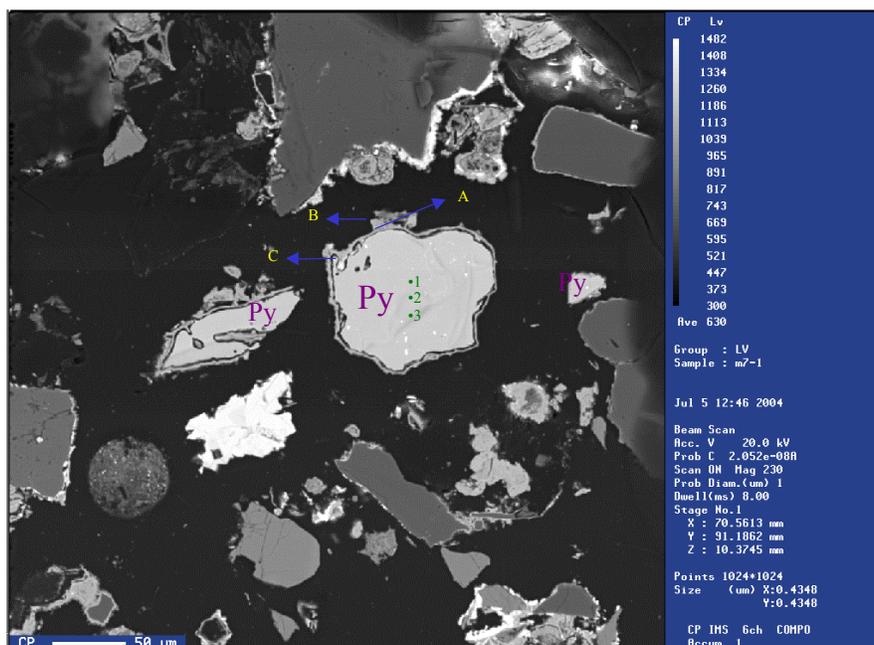
Figura No. 17 Diagramas de Difracción de Rayos-X de las muestras (M7 y M9) de los jales de Purísima donde se observan los minerales secundarios como yeso, jarosita, goethita y lepidocrosita.



Cristal (Wo)	Si	Ca	S	Fe	As	
Punto 1 (%W)	58.83	11.44	2.53	20.15	3.01	
Punto 2	0.67	0.00	15.96	79.47	2.71	
Cristal (Fdk)	Si	Al	K	S	Fe	As
Punto 3 (%W)	61.87	14.54	20.68	0.75	0.87	0.325
Punto 4	0.67	0.32	0.02	3.73	82.70	11.32

Figura No. 18 Foto de microsonda electrónica de la muestra M7, donde se observan cristales de wollastonita (Wo) y feldespato K (Fdk) rodeados por minerales secundarios, además del análisis EDS de los cristales y las alteraciones que lo rodean.

Los minerales secundarios en su mayoría bordean a algunos minerales primarios que todavía se encuentran presentes en las muestras de Dolores, sobre todo a los cristales translúcidos como el cuarzo y la wollastonita; pero también a pequeños cristales de sulfuros (por lo general pirritas alteradas), que también presentan altas concentraciones de As (figura 19).



Py cristal	S (%W)	Fe (%W)	As (%W)	Alteration	S (%W)	Fe (%W)	As (%W)
1	53.74	46.82	0.07	A	1.11	46.36	7.69
2	54.02	45.59	0.00	B	1.17	46.99	7.46
3	54.39	45.83	0.00	C	6.38	30.39	6.85

Figura No. 19 Fotografía de la muestra M7 de los jales oxidados de la presa San Miguel Viejo, donde se observan cristales de pirita con un halo de alteración y el análisis EDS de tres puntos del cristal y tres puntos en los halos de alteración, mostrando el contenido de azufre (S), fierro (Fe) y arsénico (As).

Para comprobar si el As presente en la alteración del cristal de pirita proviene de la lixiviación del As presente en los minerales de arsenopiritas existentes en la presa se realizó un mapeo del cristal para diferentes elementos (figura 20), en donde se observa que el cristal de pirita no presenta altas concentraciones de As dentro del cristal dado por el color oscuro que presenta la foto, pero si se observa As bordeando el cristal pues se denota un color más azul que significa una mayor concentración del elemento por lo que comprueba que el As que en él encontramos proviene de otros minerales como arsenopirita y no de la lixiviación de As que pudiera estar contenido dentro del cristal de pirita. El contenido de S es alto y muy uniforme en el interior del cristal el cual se nota por el color

rojizo de la foto, al igual que el Fe aunque en menor concentración pues su coloración es verde. Los demás elementos analizados como el Na, Mg, Pb K, Si y Zn tienen muy bajas concentraciones ya que su coloración es muy oscura.

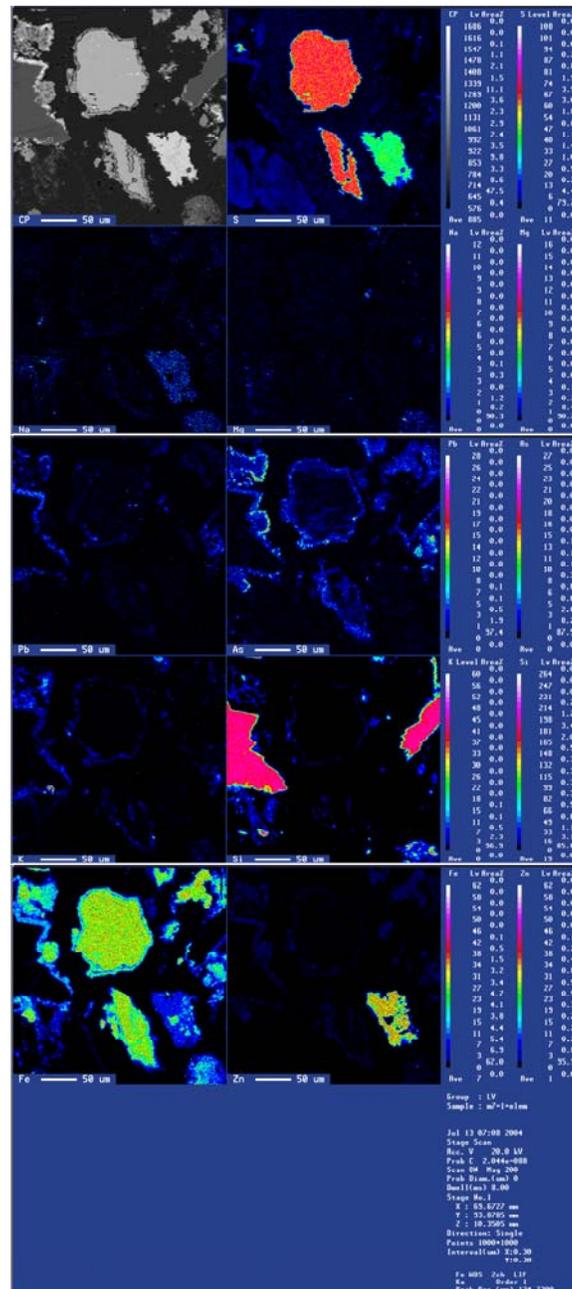


Figura No.20 Mapeo de la muestra M7, con algunos cristales de pirita (Py) y cuarzo (Qz) Donde se puede ver el contenido de S, Na, Mg, Pb, As, K, Si, Fe y Zn.

Características Físico-Químicas

Después de haber analizado todas las muestras por digestión ácida y medido la concentración de metales totales por medio de espectrofotometría de absorción atómica (Anexo I), se obtuvieron las concentraciones mostradas en la tabla 8. Los metales y metaloides con mayor concentración fueron Fe, Pb, Zn y As tanto para las muestras de jales de Dolores como para los jales de Purísima.

Tabla No.8 Resumen del contenido de metales totales en todas las muestras de jales San Miguel Viejo.

Metales Totales	Jales de Dolores (mg/Kg) Máximo-Mínimo	Jales de Purísima (mg/Kg) Máximo-Mínimo
Fe	94000 - 27500	172000 – 73000
Pb	2840 - 1000	9040 – 2750
Cu	1290 - 310	300 – 170
Ni	74 - 34	23 – 13
Zn	30500 - 3300	8200 – 2200
As	50000 – 7419	19591– 7767
Cd	380 - 22	70 – 15
Cr	77 - 27	26 - 19

Para las muestras de jales de Purísima el contenido de Fe y Pb es mayor que para los de Dolores. Esto se puede deber a que los yacimientos de procedencia de los jales de Purísima contenían más sulfuros de Pb y Fe como minerales primario, mientras que en el yacimiento de procedencia de los jales de Dolores se encontraban menores porcentajes de estos minerales. Además de que se pueden formar sulfatos y oxihidróxidos de Fe y Pb, lo cual hace que estos metales se acumulen en las muestras más intemperizadas, lo que puede deberse a su liberación de los minerales originales depositados.

Las concentraciones de Cu, Ni, Cd y Cr son menores respecto a las de Fe, Pb y Zn debido a que son por lo general metales accesorios encontrados en algunos minerales, por lo que su concentración es inferior a la de los metales que forman los minerales encontrados en el depósito. Por otro lado, estos minerales al alterarse van liberando los metales contenidos en ellos por lo que en los jales oxidados se espera una concentración menor que en aquellos que no se han alterado todavía.

El Cu se encuentra sobre todo en la calcopirita que es un sulfuro primario que se alterara rápidamente en el depósito, lo que se refleja en la diferencia entre sus concentraciones en los jales de Purísima respecto a los de Dolores, pues el sulfuro al alterarse libera el metal y este se puede lixiviar del depósito.

Los resultados del análisis de los lixiviados (Anexo II) de los jales de Purísima y de Dolores provenientes de las muestras anteriores se presentan en la tabla 9.

Tabla 9 Rango de valores del contenido de metales en solución de las muestras de jales oxidados y no oxidados de la presa San Miguel Viejo.

Metales En Solución	Jales de Dolores (mg/Kg) Máximo-Mínimo	Jales de Purísima (mg/Kg) Máximo-Mínimo
Fe	6.4 – 0.8	24500 – 474
Pb	6 – 0.8	9.8 – 1.8
Cu	0.8 - <0.05	300 – 50.2
Ni	7.2 – 0.8	20.6 – 6.2
Zn	78 – 0.4	24400 – 1720
As	64.3 – 2.5	2275 – 97.9
Cd	7.5 - <0.05	38 – 13.6
Cr	1.2 – 0.4	4.8 - 1

Se observa claramente que la concentración de metales en solución para los jales de Dolores es mucho menor que para los jales de Purísima que presenta grandes concentraciones.

Los metales que presentan mayores concentraciones son Zn, As, y Fe en las muestras de Purísima y en las muestras de Dolores. Es importante observar que la concentración de metales en solución de las muestras de jales de Purísima es muy alta por lo que se puede pensar que estos jales al estar alterados liberan más fácilmente los metales contenidos en los minerales.

Los resultados generales demuestran que los jales de Dolores, aunque tienen cantidades considerables de metales, no presentan grandes concentraciones en sus lixiviados, por lo que se podría considerar que se encuentran estables; mientras que las muestras de Purísima reportan grandes concentraciones en los lixiviados, por lo que resultan potencialmente peligrosas al medio ambiente.

Para poder entender mejor algunos de los procesos que se han generado en la presa de jales se midieron parámetros químicos como: pH, sulfatos, conductividad y carbonatos (tabla 10).

Tabla 10 Parámetros químicos medidos a todas las muestras de los jales San Miguel Viejo (los carbonatos sólo se midieron en las muestras del segundo muestreo).

Parámetros	Jales de Dolores Máximo-Mínimo	Jales de Purísima Máximo-Mínimo
pH	8.18 – 6.24	2.94 – 2.11
Sulfatos (mg/Kg)	31802 – 881.2	104520 – 2176.8
Conductividad eléctrica (µS/cm)	2290 - 239	5390 – 2500
Carbonatos (mg/Kg)	37900– 15300	n. d.

Los parámetros químicos analizados presentan diferencias importantes entre las muestras de Purísima y las de Dolores, ya que en las muestras oxidadas se encontraron valores de pH bajos (2.08 a 2.94), alta concentración de sulfatos, alta conductividad y nula concentración de carbonatos, por lo que se puede considerar que estos jales presentan un alto grado de alteración nombrándolo como jales oxidados. Las muestras de Dolores presentan valores de pH altos (6.24 a 8.18), la concentración de sulfatos es menor al igual que su conductividad eléctrica, pero la concentración de carbonatos es muy alta, concluyendo que en estas muestras el grado de alteración de los jales es mínimo o nulo, nombrándolos así jales no oxidados (figura 21).

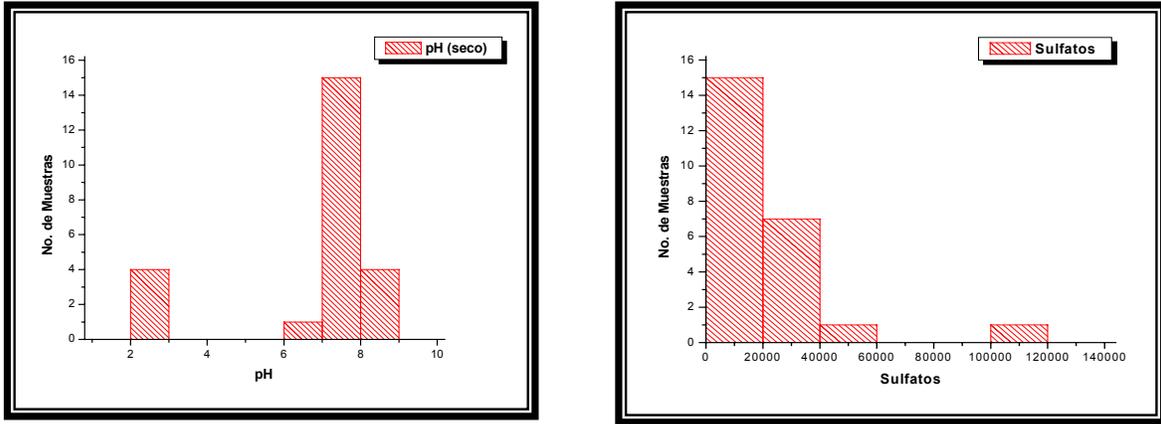


Figura 21 Histogramas de pH y sulfatos de las muestras de jales San Miguel Viejo. El contenido de sulfatos está dado en mg/Kg.

El contenido de sulfatos es mucho mayor para los jales oxidados que para los no oxidados, esto se da como consecuencia de la formación de minerales secundarios, entre los que se encuentran los sulfatos, sobre todo de Fe y Pb. La conductividad eléctrica se comporta de la misma manera que los sulfatos (Figura 22).

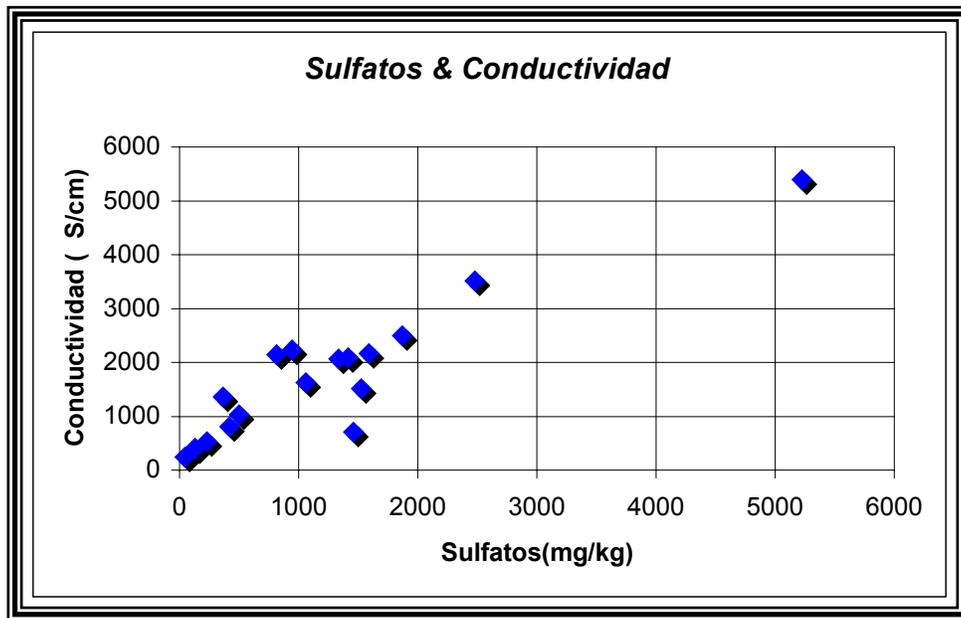


Figura 22 Gráfica de la relación del contenido de sulfatos y conductividad de las muestras de jales San Miguel Viejo.

La concentración de carbonatos en las muestras de jales oxidados es nula. Para aquellas muestras que no están alteradas la concentración es alta, lo que era de esperarse

por el pH medido en los dos jales, ya que los minerales como los carbonatos son uno de los parámetros que controlan y elevan el pH que existe en el depósito de jales.

La variación de las concentraciones de los metales en función del pH se muestra en la figura 23.

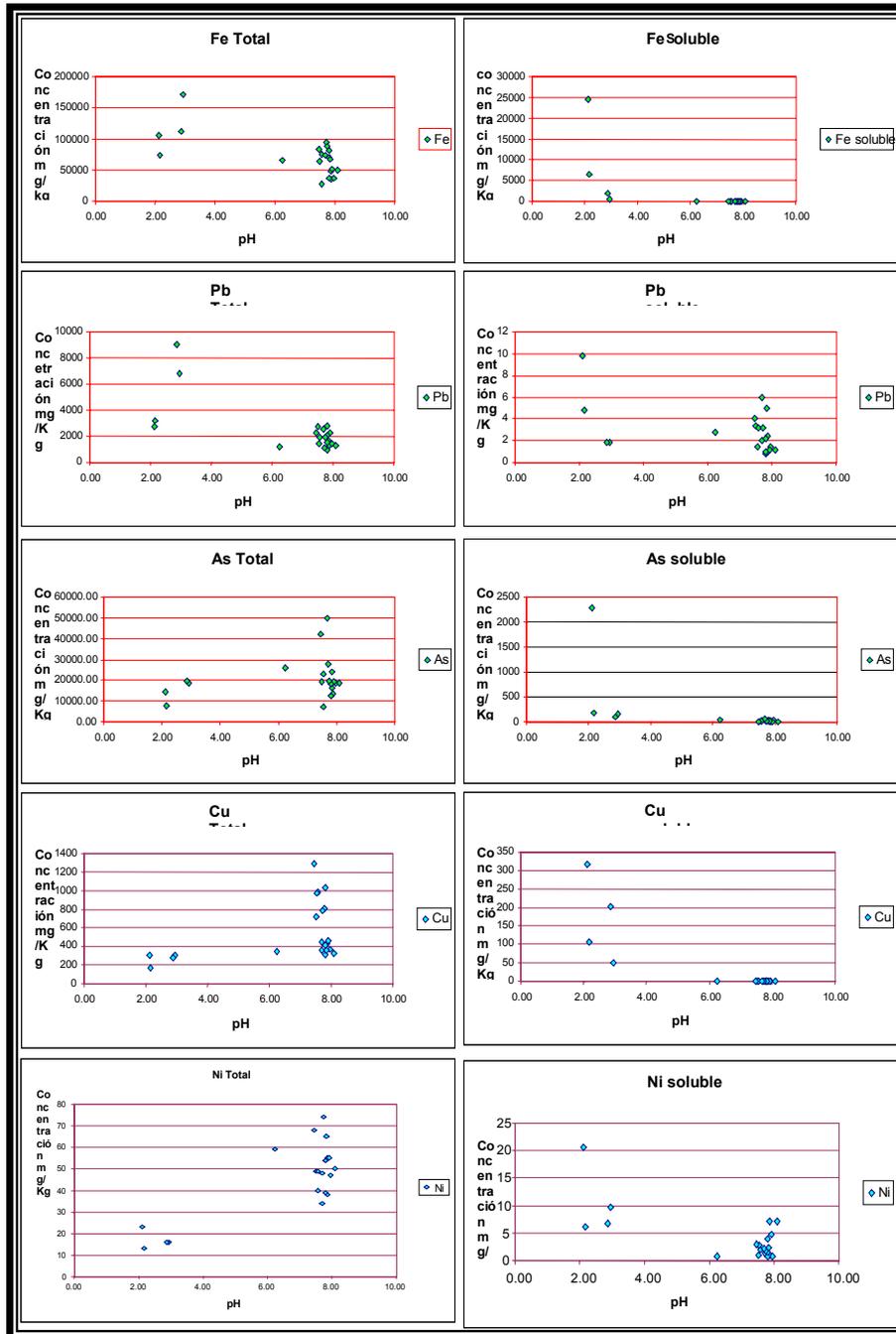


Figura No.23 Diagramas de la relación entre el contenido de Fe, Pb, As, Cu y Ni total y en solución y el pH en el depósito de jales.

Las concentraciones de algunos de los metales varían de acuerdo al pH que exista en el medio. A pH ácidos el contenido de Fe y Pb total y soluble es mayor que a pH básicos. En cambio las concentraciones de As, Cu y Ni total son mayores a valores de pH básicos respecto a pH ácido, pero sus concentraciones solubles se comporta en forma inversa, a mayor pH menor concentración.

Esto sugiere que el Fe y el Pb se acumulan cuando el pH es bajo aunque tiene una mayor solubilidad cuando se tiene este pH, en cambio su solubilidad disminuye a pH básico. El As total tiene una mayor concentración a pH básico que a pH ácido, pero éste puede llegarse a solubilizar en mayor medida cuando se tienen condiciones ácidas en el depósito. El Cu y Ni con altos valores en las muestras no oxidadas se pueden solubilizar cuando existen condiciones de pH ácido, pero en condiciones básicas no hay gran liberación de estos metales. En la figura 24 se pueden observar más claramente las diferencias en la solubilidad que existen en algunos de los metales de acuerdo a las condiciones ácidas o básicas del depósito. Las gráficas muestran que las concentraciones de Cu, Zn y Cd, en las muestras oxidadas de Purísima tanto totales como solubles, son casi iguales; esto indica que estos metales se pueden solubilizar prácticamente en su totalidad en el depósito cuando existan interacciones del material con agua meteórica. Para los jales de Dolores Hay una diferencia bien marcada entre las concentraciones de metales totales y solubles, por lo que estos jales los podemos considerar como más estables.

Para determinar el contenido de algunos elementos mayores en los jales, se realizó un análisis semicuantitativo por fluorescencia de RX de las muestras (tabla 11). En esta tabla se puede observar que el Si, Al, Mn, Mg, Ca, K tienen concentraciones altas en las muestras de los jales no oxidados, mientras que para los jales oxidados los contenidos de estos elementos disminuyen. Las concentraciones de Na, K, Cr, Cu y Zn no presentan diferencias considerables entre las muestras oxidadas y las no oxidadas.

Esto también se debe al porcentaje de minerales accesorios provenientes de los yacimientos de procedencia de los jales de Dolores y de Purísima, donde se ve claramente que los jales de Dolores presentan elevadas concentraciones de elementos mayores como son Si, Al, Mg, Ca y K, derivados del cuarzo, feldespatos K, plagioclasas Ca y carbonatos de Ca, mientras que para los jales de la mina La Purísima se tienen menores contenidos de estos por lo que se puede considerar que existe un porcentaje menor de los minerales antes mencionados.

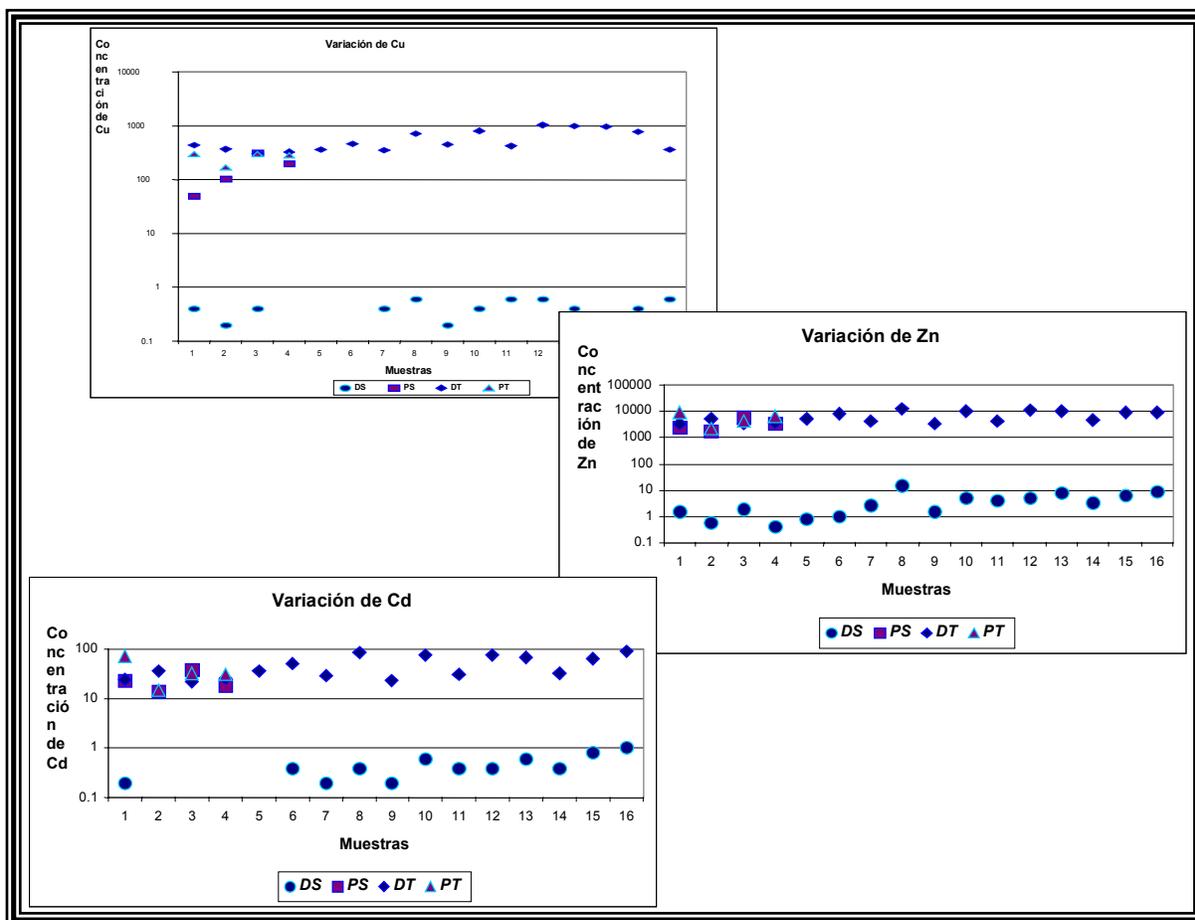


Figura 24 Diagramas logarítmicos de las concentraciones de Cu, Zn y Cd total y soluble de las muestras de jales no oxidados de Dolores (DT : Dolores Total, DS: Dolores Soluble), y de los jales oxidados de Purísima (PT: Purísima Total, PS: Purísima Soluble), de la presa San Miguel Viejo. La concentración esta dada en mg/Kg.

Es interesante también conocer la concentración de plata (Ag) que contienen las muestras de jales de la presa San Miguel Viejo, por lo que se realizó el análisis de este metal por el método de copelación (Tabla 12). Se encontraron altos contenidos sobre todo en los jales oxidados de Purísima, ya que su yacimiento de procedencia contenía mayores concentraciones que el yacimiento de procedencia de la mina Dolores.

El perfil analizado para el punto 1 del segundo muestreo, dio como resultado variaciones en los parámetros medidos de acuerdo a la profundidad (figura 25), ya que el pH varía de 8.10 a 7.81, cuando el pH baja, el contenido de sulfatos se incrementa, pero los carbonatos disminuyen, mientras que cuando el pH sube los sulfatos disminuyen y los carbonatos aumentan.

Tabla No.11 Contenido de elementos mayores en las muestras del segundo muestreo de los jales San Miguel Viejo.

Elementos Mayores	Jales de Dolores (% W) Máximo-Mínimo	Jales de Purísima (% W) Máximo-Mínimo
SiO₂	38.6 – 24.7	17.8 – 11.0
Al₂O₃	5.61 – 2.44	1.75 – 1.09
MnO	0.56 – 0.35	0.2 – 0
MgO	2.81 - 0	0.46 – 0
CaO	39.5 – 24.3	17.8 – 13.4
Na₂O	0.24 – 0.05	0.27 – 0.12
K₂O	5.03 – 2.03	2.17 – 1.54

Tabla 12 Contenido total de Ag (a través del método de copelación) de los jales San Miguel Viejo.

Muestras	Ag (mg/Kg) Máximo-Mínimo
Jales Dolores	98.60 – 20.10
Jales Purísima	108.86 – 55.00

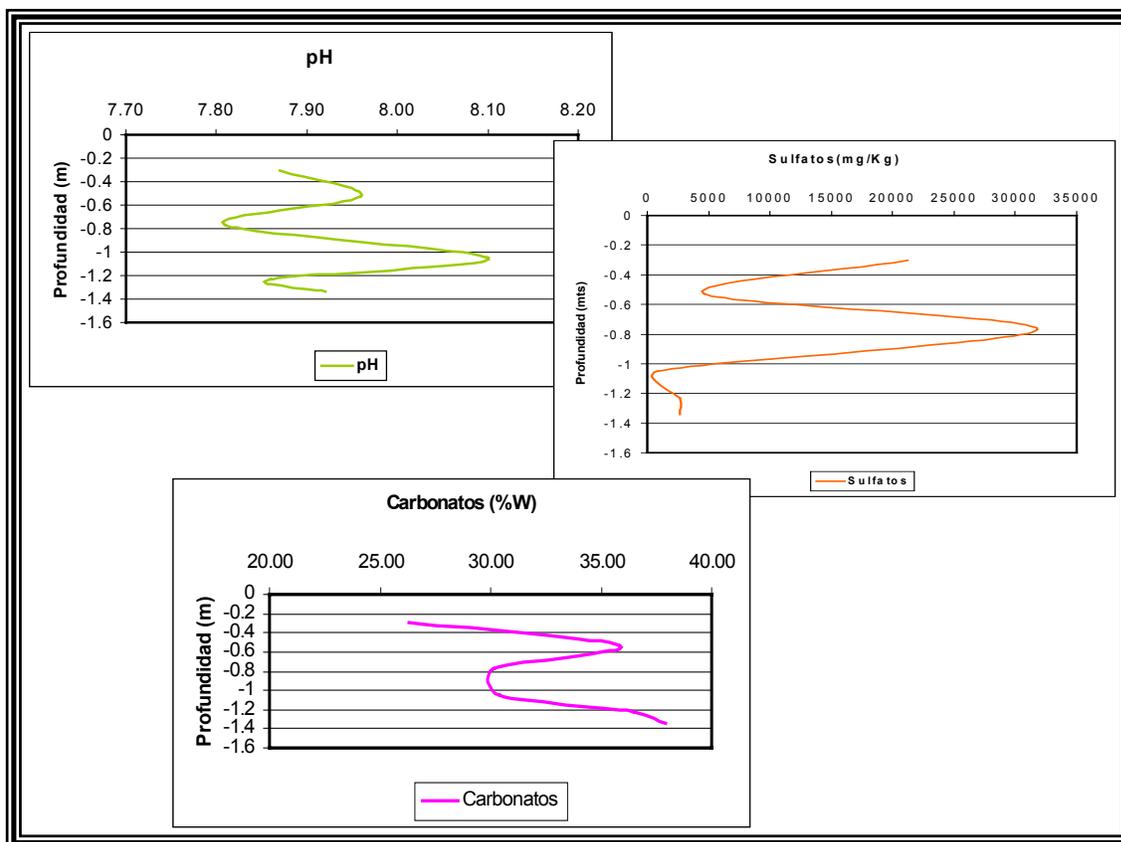


Figura 25 Variación del pH, sulfatos y carbonatos del perfil del punto 1 del segundo muestreo de la presa de jales San Miguel Viejo. Jales procedentes de la mina Dolores (no alterados).

La concentración de los metales dentro del perfil varía de acuerdo al aumento o disminución del pH. La concentración total de Fe tiene una mayor variación con la profundidad que su concentración soluble, mientras que la concentración total de As varía menos que la soluble con la profundidad (figura 26).

Los resultados sugieren que el Fe es más estable en esta área que el As, ya que el As puede llegar a solubilizarse en mayor cantidad que el Fe en la zona superficial del depósito.

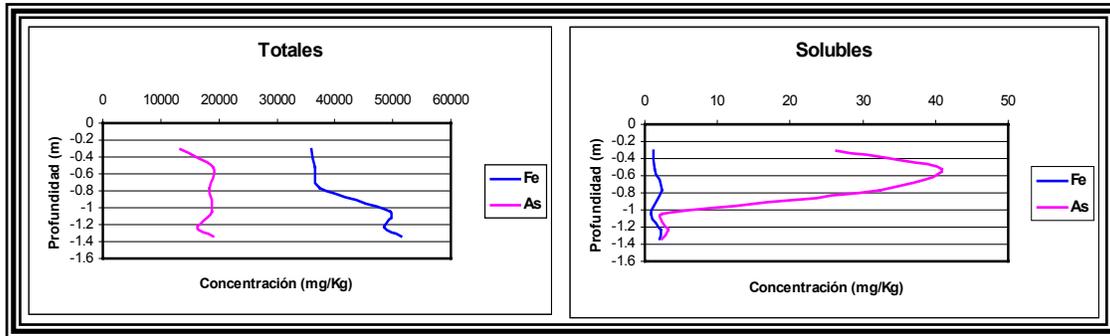


Figura 26 Variación de Fe y As, total y soluble del perfil del punto 1 del segundo muestreo de la presa de jales San Miguel Viejo.

Para las concentraciones totales y solubles de Cu, Zn y Pb también se observaron variaciones en sus concentraciones respecto a la profundidad (figura 27). La concentración de Cu total y soluble es inversamente proporcional al aumento o disminución del pH. El Zn presenta grandes variaciones respecto al pH con la profundidad, cuando el pH aumenta el Zn total aumenta, si el pH disminuye el Zn total disminuye, no así el Zn soluble que se comporta de manera inversa. El Pb tanto soluble como total se comporta de la misma forma, si el pH aumenta el Pb aumenta, si el pH baja el Pb baja.

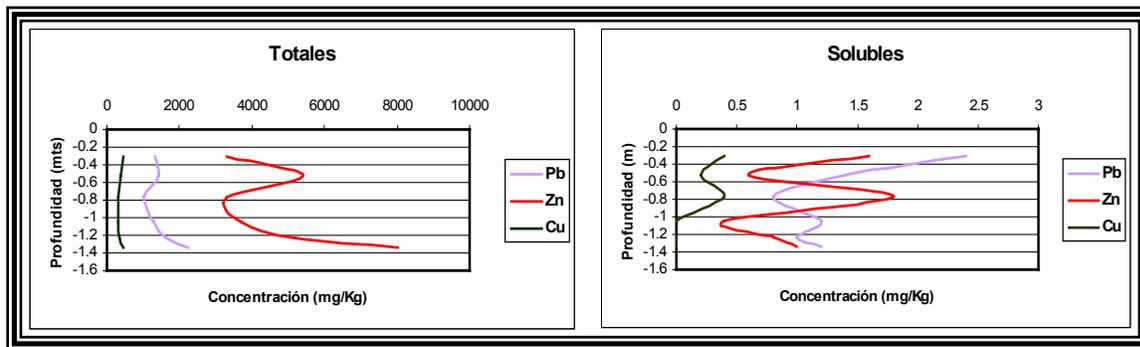


Figura No.27 Variación de la concentración total y soluble de Pb, Zn y Cu, en el perfil del punto 1 del segundo muestreo de la presa de jales San Miguel Viejo.

Finalmente las concentraciones de Cd, Cr y Ni, también se encuentran en función del pH (figura 28). Cr y Ni totales se comportan de manera similar, a pH bajos aumenta la concentración y a pH altos baja la concentración; el Cd total está directamente relacionado con el pH, cuando éste sube la concentración aumenta.

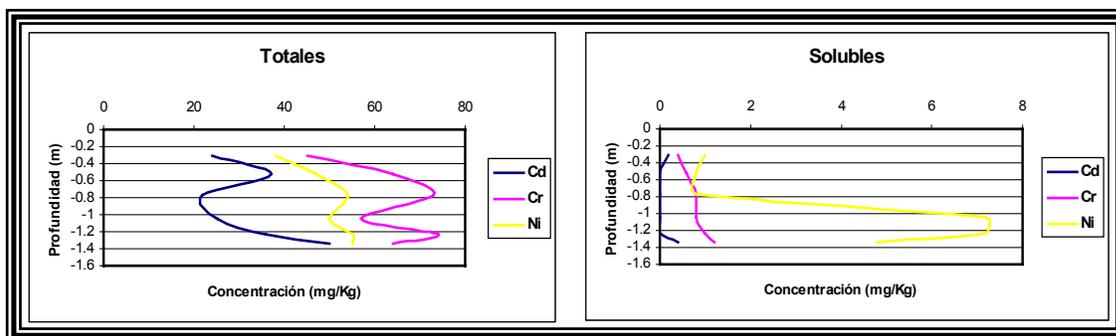


Figura No.28 Variación de la concentración total y soluble de Cd, Cr y Ni en el perfil del punto 1 del segundo muestreo de la presa de jales San Miguel Viejo.

Resultados Estadísticos:

Para obtener una mejor interpretación de los datos obtenidos en las muestras de jales de la presa San Miguel Viejo, se realizó un tratamiento estadístico de los resultados de los análisis químicos con todas las variables medidas por medio del programa Statistica.

El análisis de agrupamiento de variables (análisis de Cluster) con el método de Ward y la correlación de Pearson de las muestras (Figura 29) muestra tres grandes grupos, el primer grupo conformado por As, CO_3^{2-} , pH, Cr y Ni, el segundo por Cd, Zn, Cu y el tercero por Ag, Fe, Pb, SO_4^{2-} y Ω . El primer grupo puede explicar los procesos de acidoneutralización que se puedan llevar a cabo dentro de la presa de jales, ya que en estos procesos el CO_3 y el pH juegan un papel predominante, sobre todo en la formación de carbonatos. El segundo grupo explica los procesos de movilidad de metales dentro del depósito de jales, observando una fuerte unión entre el Cd y el Zn debido al comportamiento geoquímico similar de estos dos metales. Estos dos grupos, debido a sus características y a los procesos geoquímicos que definen, podrían identificar el grupo de jales que tiene un bajo grado de oxidación dentro del depósito procedentes de la mina Dolores. El tercer grupo marca los procesos de óxido-reducción que se están llevando a cabo en la presa. Estos procesos podrían consistir en la oxidación de sulfuros metálicos y la precipitación de minerales secundarios como los sulfatos de Fe, Pb y tal vez Ag, caracterizando principalmente a los jales oxidados procedentes de la mina La Purísima.

Para comprobar la relación de las variables medidas y los procesos que representan en cada uno de los grupos formados con el análisis de agrupamiento (Cluster), se realizó una análisis factorial de cada grupo.

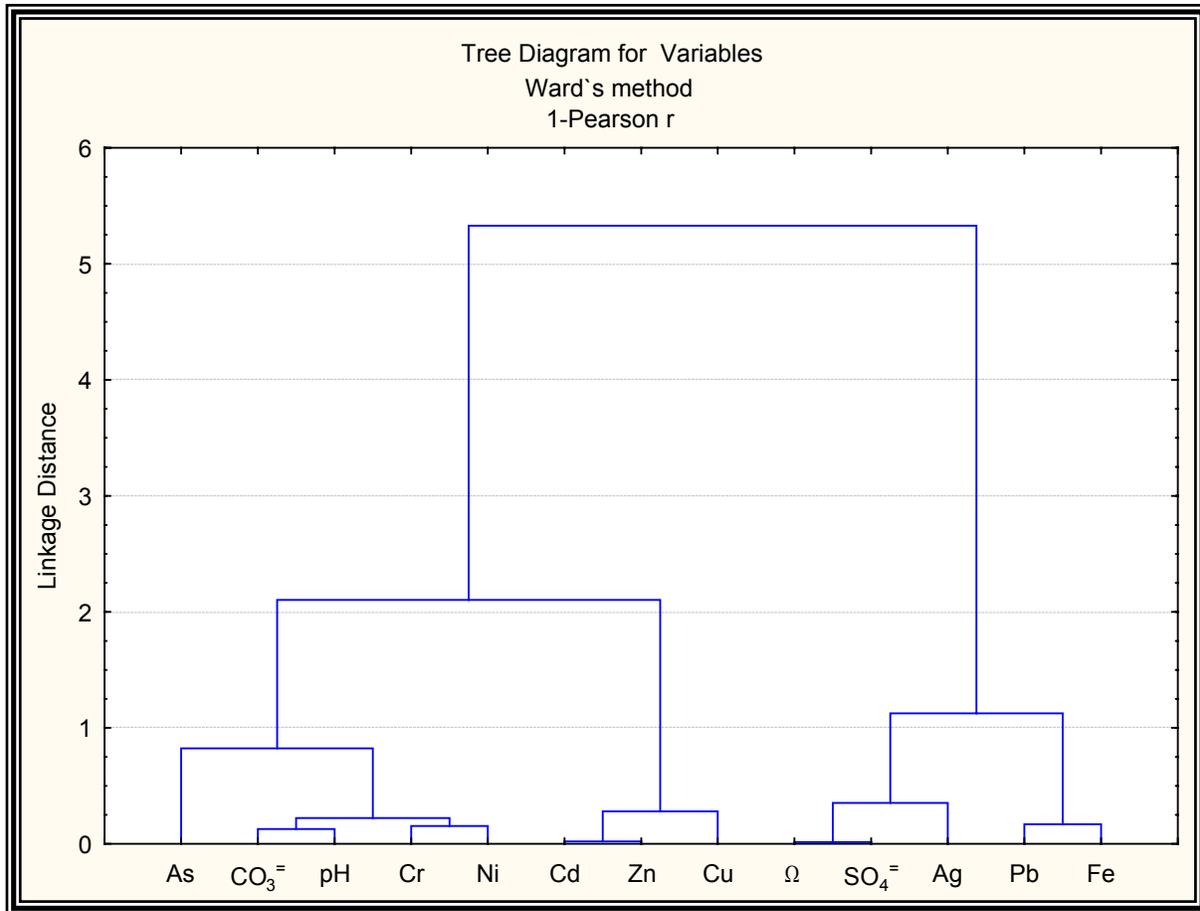


Figura No29 Diagrama del análisis de agrupamiento de variables por el método de Ward y la correlación de Pearson, para 12 variables (metales totales: Fe, Pb, As, Zn, Cu, Ni, Cd, Cr, Ag así como los parámetros químicos de pH, CO₃²⁻, sulfatos y Ω).

El análisis factorial (tabla 13) llevado a cabo para el primer grupo muestra los procesos de precipitación de carbonatos posiblemente de Ni, Cr, aunque el As no tiene un valor significativo, afecta a los demás metales en un 57%. Estos procesos se explican por las reacciones de ácido-neutralización que están sufriendo los minerales dentro de la presa de jales en la zona con alto contenido de carbonatos (jales poco oxidados procedentes de Dolores).

En el análisis factorial para el segundo grupo (tabla 14) se observa una fuerte asociación de los metales de Cu, Zn y Cd, esta asociación puede deberse a la presencia de sulfuros de estos metales en el jal. Por lo tanto este grupo nos representa la movilidad de metales dentro del depósito.

Tabla 13 Análisis de factores para el primer grupo variables dado por el análisis de agrupamiento (Cluster) a través del programa Statistica.

Variable	Factor
Ni	-0.96
As	-0.57
Cr	-0.92
pH	-0.92
CO₃²⁺	-0.91

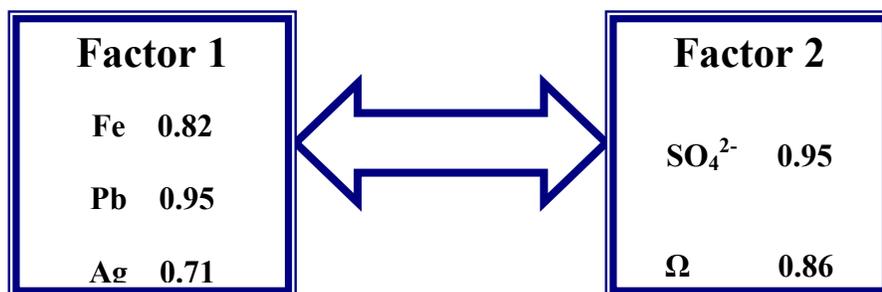
Tabla 14 Análisis de factores para el segundo grupo de variables dado por el análisis de agrupamiento (Cluster) a través del programa Statistica.

Variable	Factor
Cu	-0.85
Zn	-0.98
Cd	-0.95

En el análisis factorial para el tercer grupo (tabla 15) se forman dos factores que explican el 85% de la varianza total, donde se observa la influencia de los sulfatos y la conductividad sobre los metales (Fe, Pb y Ag) ya que este último parámetro es una medida directa de los metales en solución. Esta asociación se debe a los procesos de oxidación que ocurren dentro del depósito sobre todo en la zona de jales oxidados procedentes de Purísima, donde se va a dar la oxidación de sulfuros metálicos y por consecuencia la precipitación de sulfatos de Pb, Fe y tal vez Ag.

Finalmente a través del análisis estadístico de los datos, se pueden corroborar los principales procesos que se llevan a cabo dentro de la presa de jales San Miguel Viejo.

Tabla 15 Análisis de factores para el tercer grupo de variables dado por el análisis de agrupamiento (Cluster) a través del program Statistica.



Se observa claramente que en los jales no oxidados procedentes de la mina Dolores, existen procesos de ácido-neutralización con precipitación de carbonatos metálicos, los cuales inhiben el proceso de oxidación de los sulfuros que se encuentran en esta zona, dando como resultado que estos jales sean más estables y se tenga un menor riesgo de contaminación ambiental. Mientras que en los jales oxidados procedentes de la mina La Purísdima el proceso principal es el de oxidación de sulfuros y precipitación de minerales secundarios como sulfatos y oxihidróxidos de Fe y Pb, lo cual puede generar la movilización de metales y metaloides al ambiente y producir contaminación en las áreas cercanas a la presa, así como generación de drenaje ácido de mina.

Mineralogía y Procesos de Oxidación

Jales Dolores

Los jales procedentes de la mina Dolores presentan un color gris claro, con tamaño de partículas que van de arenas finas a arcillas, que es la parte más alejada de la zona de descarga del jal. Algunos de los jales de grano muy fino se encuentran cementados formando agregados de los mismos minerales contenidos en las muestras, ya que esta zona es la más antigua de la presa de jales.

La mineralogía del yacimiento (Salas, 1988; Ordóñez, 1986) de procedencia de los jales Dolores coincide con la mineralogía en las muestras; los minerales primarios encontrados son gran cantidad de sulfuros como: pirita, pirrotita, esfalerita, calcopirita, arsenopirita y minerales de ganga como: cuarzo, calcita, feldespatos K, plagioclasas Ca y wollastonita.

La forma de los cristales de los diferentes minerales encontrados (formas euedrales, que van de angulosos a subangulosos) tanto de los sulfuros como de los

minerales de ganga, demuestra poca o nula alteración en el depósito. El remplazamiento de feldespatos y plagioclasas, así como la textura de los cristales de cuarzo (microcristalina) son de origen primario provenientes del yacimiento.

Aunque la mayoría de los minerales son de origen primario también se observó goethita de origen secundario (formada en el depósito) la cual se encuentra bordeando minerales de sulfuros primarios principalmente, demostrando mínima alteración de los minerales en sus bordes, sobre todo en las partes más superficiales del depósito.

El análisis mineralógico nos da una idea de los procesos de oxidación que se están llevando a cabo en el depósito: la oxidación de los sulfuros de estas muestras es relativamente baja, lo que da un desplazamiento mínimo a profundidad de los sulfuros en la presa (Jambor y Blowes, 1994). El índice de alteración de los jales de acuerdo con Blowes et al. (2003) es de 1 a 2 ya que encontramos granos de sulfuros alterados en sus bordes y en fracturas, aunque los núcleos de los cristales se encuentran inalterados.

Por la mineralogía de las muestras y el grado de alteración de los sulfuros en el depósito, la paragénesis de alteración de los jales Dolores se encuentra en una etapa temprana donde se está llevando a cabo el proceso de oxidación de sulfuros, hay formación de oxihidróxidos de Fe y gran cantidad de pirita y pirrotita.

El contenido de metales totales para estas muestras es alto, sobre todo para Fe, As, Pb y Zn y menor para Cu, Ni, Cd y Cr respecto de los metales anteriores; esto se debe en gran parte a la mineralogía de los jales ya que contienen un porcentaje mayor de sulfuros de Fe, As, Pb y Zn.

La cantidad de metales que pueden liberarse en solución es mínima, comparada con los metales totales. Esto se puede deber a las condiciones de oxidación presentes en el depósito; además estos jales tienen un pH básico debido al alto contenido de minerales amortiguadores de acidez como los carbonatos (calcita, en este caso), los cuales al reaccionar consumen los H^+ liberados por la oxidación de los sulfuros (principalmente pirita y pirrotita) en el depósito, generando condiciones que inhiben la producción de acidez y la precipitación de minerales secundarios como oxihidróxidos y sulfatos (Jambor y Blowes, 1994; Seat y Hammarstrom, 2003).

La solubilidad y movilidad de cada elemento va a depender del pH y en algunos casos de la precipitación de minerales como oxihidróxidos y sulfatos (Rose et al, 1990). Por ello las concentraciones de metales en solución dependen de las condiciones ácido-base. El depósito tiene altas concentraciones de metales totales y si cambian las condiciones anteriores podrían liberarse al ambiente.

El contenido de elementos mayores como Si, Al, Ca y K es alto, esto es por la gran cantidad de minerales como cuarzo, calcita, feldespatos, plagioclasas que contienen estos elementos y que se encuentran un gran porcentaje dentro del depósito, procedentes directamente del yacimiento. Finalmente el contenido de plata en estas muestras es bajo, pues la ley del yacimiento de procedencia también fue baja.

Jales Purísima

Los jales procedentes de la mina La Purísima, presentan coloraciones que van de rojos ocres a amarillos, el tamaño de partículas dominante es de arcillas y las zonas más superficiales del depósito se encuentran ya compactadas. Estos jales sólo representan una pequeña porción de la presa de jales San Miguel Viejo.

Los minerales primarios encontrados fueron: Cuarzo, feldespatos, plagioclasas, wollastonita y algunos pequeños cristales de sulfuros como pirita y arsenopirita con un grado de alteración muy alto bordeados por sus productos de alteración. Esta mineralogía concuerda de cierta manera con la descripción de la mineralogía del yacimiento de procedencia en el área del Carrizal (Salas, 1988).

El contenido de sulfuros remanentes en las muestras son pirita y arsenopirita, los sulfuros de Pb, Cu, Zn ya se han alterado, esto es por el mayor contenido de pirita y arsenopirita en el yacimiento de procedencia. Sin embargo no es posible comparar directamente la mineralogía del depósito con la mineralogía del yacimiento de procedencia porque los minerales primarios en su mayoría se han alterado completamente.

Los cristales de cuarzo, feldespatos, plagioclasas van de angulosos a subangulosos, pero los cristales de sulfuros son anhedrales y redondeados, lo que muestra su intemperización.

Los minerales secundarios encontrados en el depósito son: goethita-limonita, jarosita, yeso, lepidocrosita y anglesita. Estos minerales representan un porcentaje muy alto con respecto a los minerales primarios.

Estos minerales se forman en el depósito por precipitación, como resultado de la alteración de los sulfuros principalmente pirita y pirrotita que al oxidarse liberan los metales y forman los respectivos sulfatos y oxihidróxidos.

Según Jambor y Blowes (1994) el gran contenido de minerales producto de alteración de sulfuros, sugiere que el desplazamiento de sulfuros se ha llevado a cabo casi en su totalidad en esta zona ya que sólo se encontraron pirita y arsenopirita. El índice de alteración de los jales es de 9 (Blowes et al, 2003), pues solamente se encuentran algunos cristales de pirita remanente.

De acuerdo a la mineralogía, los jales de Purísima tienen una paragénesis de alteración madura (Jambor, 2003) que corresponde a un proceso lento de oxidación de sulfuros, se han formado goethita, sulfatos de Fe^{3+} , jarosita y se encuentran cristales remanentes de pirita.

El contenido de metales como Fe y Pb es mucho mayor en estos jales oxidados que en los jales grises poco alterados. Esto se debe a la formación de oxihidróxidos y sulfatos

de Fe y Pb por precipitación cuando estos metales se encuentran en solución, después de llevarse a cabo la oxidación de los sulfuros.

El As presenta altos valores, aunque sólo se encontraron pocos minerales de As. Este metaloide puede estar en la estructura o en la superficie de algunos minerales secundarios como la goethita por el proceso de coprecipitación o adsorción.

La concentración de metales totales de Cu, Ni, Zn Cd y Cr es menor en estos jales, en parte por el porcentaje de sulfuros que representan estos metales en el yacimiento de procedencia y en parte por la gran alteración de sus minerales que al liberar metales permiten su lixiviación del depósito.

La concentración de metales en solución es alta, sobre todo para Fe, Zn y As. Esto se debe a las condiciones ácido-base existentes en el depósito; el Fe y As contenido en los oxihidróxidos y sulfatos se va a solubilizar al disolverse estos. El Pb, Cu, Ni, Cr y Cd se liberan en menor cantidad que los metales anteriores por su baja movilidad a pH ácidos (Rose et al, 1990). Sin embargo, las elevadas concentraciones totales de estos metales pueden llegar a crear un problema ambiental si comienzan a lixivarse del depósito a las zonas cercanas a la presa.

La zona de jales alterados presenta pH ácido y en ella la alteración de los sulfuros se ha llevado a cabo casi en su totalidad, el contenido de sulfatos es alto, por la formación de minerales secundarios productos de la oxidación de sulfuros. Este grado de oxidación de los jales se debe a que no se encuentran minerales amortiguadores como carbonatos o ya han sido consumidos en su totalidad.

Esto sugiere que el depósito es susceptible de generar drenaje ácido, por los procesos y condiciones necesarias para su formación como la oxidación de sulfuros, el pH ácido, la precipitación de minerales secundarios y la adsorción de metales (Seat y Hammarstrom, 2003).

El contenido de elementos mayores es bajo comparado con los jales no oxidados, debido al menor porcentaje de cuarzo, feldespato, plagioclasas en el yacimiento de procedencia (Salas et al, 1988). Por otro lado la concentración de plata en estos jales es elevada principalmente por el gran contenido de plata en el yacimiento de origen (González 1990).

Conclusiones

(A) La presa de jales San Miguel Viejo consta de minerales primarios y secundarios. Los minerales primarios encontrados son: sulfuros metálicos como pirita, pirrotita, arsenopirita, esfalerita, calcopirita y minerales de ganga como cuarzo, calcita, feldespato K, plagioclasa Ca y wollastonita; los minerales secundarios fueron: goethita-limonita, jarosita, lepidocrosita, yeso y anglesita.

Los jales de Purísima presentan mayor contenido de minerales secundarios como sulfatos y oxihidróxidos de Fe y Pb (goethita, jarosita, anglesita, lepidocrosita y yeso); mientras que los jales de Dolores presentan gran cantidad de minerales primarios poco alterados como pirita, pirrotita, arsenopirita, esfalerita, calcopirita.

La proporción de los minerales es la diferencia mineralógica más importante entre los dos depósitos, sobre todo de carbonatos como la calcita; además de cuarzo, feldespato K y plagioclasas Ca. Estas proporciones se deben directamente a la mineralogía de los yacimientos de procedencia de cada zona del depósito. El yacimiento de procedencia de los jales de la mina Dolores tiene mayor cantidad de calcita, que es un mineral de gran importancia en los procesos de ácido-neutralización en las presas de jales; mientras que el yacimiento de procedencia de los jales de la mina La Purísima tiene un mayor contenido de sulfuros metálicos y menor cantidad de minerales amortiguadores de acidez.

Los jales procedentes de las dos minas presentan concentraciones importantes de metales totales; pero los desechos de Dolores se encuentran en formas menos solubles ya que las concentraciones medidas en lixiviados acuosos son muy bajas, mientras que los jales de Purísima liberan gran cantidad de metales al extraerse con agua.

(B) Las diferencias fundamentales en las dos zonas de jales dentro del depósito además de la mineralogía, son los procesos de oxidación de sulfuros y los procesos de ácido-neutralización.

Los desechos de Dolores presentan poca o nula alteración de sulfuros debido a la presencia de gran cantidad de minerales como la calcita y los calcosilicatos que reaccionan con la poca acidez que se genera en el depósito. Estas reacciones resultan en procesos de neutralización que producen condiciones estables en el jal; debido a los cuales no se genera drenaje ácido de mina en esta zona.

En los jales de Purísima se han llevado a cabo procesos de oxidación de (oxidación del sulfuro e hidrólisis del metal), esto se debe a que tienen mayor contenido de minerales de sulfuros metálicos. Además de la oxidación, otro de los procesos observados, es la precipitación y disolución de oxihidróxidos y sulfatos metálicos producto de la alteración de los sulfuros. Estas reacciones provocan que al ponerse en contacto con agua meteórica

se genere el drenaje ácido de mina, debido a las condiciones ácidas existentes en el depósito y la disolución de minerales.

- (C)** Aún cuando las dos zonas de jales se encuentran en un mismo ambiente de depósito, donde las condiciones climáticas, la topografía del terreno y el proceso de minado, son los mismos, los procesos de alteración que se han generado en cada una de las zonas son muy diferentes. La causa principal de esta diferencia es la mineralogía del yacimiento de procedencia de cada depósito, por lo que ésta tiene gran importancia en el patrón de alteración de los desechos mineros, ya que de la misma dependen en gran medida las reacciones que se produzcan dentro de la presa de jales, sin dejar de considerar por supuesto la importancia de los demás factores que controlan estos procesos.

- (D)** Los principales problemas de contaminación ambiental que puedan generar los desechos del depósito “San Miguel Viejo”, se deben principalmente a los jales de Purísima ya que las altas concentraciones de metales que contienen pueden ser lixiviados del depósito y transportados a zonas cercanas a la presa, contaminando probablemente el suelo y el agua. Además la generación de drenaje ácido es uno de los principales problemas de contaminación ambiental de este tipo de desechos.

Los jales de Dolores no representan un riesgo inmediato de contaminación al ambiente, ya que se encuentran en un estado casi estable. El problema ambiental que generan es la dispersión del material por las corrientes de aire en el área, contaminando así el aire y probablemente el suelo. Sólo si el depósito llegará a desequilibrarse y comenzará el proceso de oxidación de sulfuros, los jales podrían acarrear un gran problema de contaminación por sus altos contenidos de metales totales.

Finalmente, como recomendaciones para la remediación de las dos zonas de jales se puede considerar para el caso de los jales poco alterados la aplicación de una cobertura vegetal para que los jales no se dispersen por las corrientes de aire. Para los jales oxidados se requiere un plan de remediación más amplio que contemple el control de la infiltración del drenaje ácido al subsuelo y la oxidación de los sulfuros.

Bibliografía:

- Armienta, M. A. y F. J. Zamora, 1994, Manual para el Análisis Químico de Aguas Naturales en el Campo y en el Laboratorio, Comunicaciones Técnicas, Instituto de Geofísica; pag. 56-58.
- Barrera, M. O., 2001, Geoquímica de Metales Pesados en los Jales El Fraile Municipio de Taxco, Tesis de Maestría del Instituto de Geofísica, UNAM. 59 p.
- Beaty, R. D. and Jack D, 1993, Concepts, Instrumentation and Techniques in Atomic Absorption Spectrophotometry, The Perkin-Elmer Corporation.
- Besoain, E., 1985, Mineralogía de Arcillas de Suelos; Instituto Interamericano de Cooperación para la Agricultura, San José Costa Rica. 984-1079 p.
- Blowes, D. W., C. J. Ptacek, J. Jurjover, 2003, Mill Tailings: Hydrogeology and Geochemistry in Environmental Aspects of Mine Waste, Ed. J. L. Jambor, D. W. Blowes and A. I. M. Ritchie, Short Course Series, Vol. 31, Mineralogical association of Canada, Vancouver British Columbia, Series Editor Robert Raeside, pag. 96-116
- Brown, C.E., 1998, Applied multivariate statistics in Geohydrology and related Sciences, Springer-Verlag, New York.
- Cámara Minera, 2004, pag. Web:
<http://www.economia.gob.mx/pics/p/p1636/Cuadro7.gif>.
- Carrillo M., Martínez S., 2000, Resumen de la Hoja Zimapán, Estados de Hidalgo y Querétaro, Hoja Zimapán 14Q-e(7) Instituto de Geología, UNAM. 1-32 p.
- Clark, K. F., Foster C. T., Damon P. E., 1982, Cenozoic Mineral Deposits and Subduction Related Magmatic Arcs in Mexico, Geol. Soc. A. Bull. 93: 533-544 p.
- COREMI (Consejo de Recursos Minerales), 1999, Monografía Geológico Minera del Estado de Hidalgo, Secretaría de Comercio y Fomento Industrial,

- Cortinas de Nava, C., 2004, Manejo ambiental de los Relaves o Jales Mineros, pagina web: ine.gob.mx/ueajei/publicaciones/gacetas/iss/cortinas.html/id_pub=155.
- Cotter-Howells, J.D., L.S. Campbell, E.Valsami-Jones and M. Batchelder, 2000, Enviromental Mineralogy: Microbial Interactions, Anthropogenic Influences, Contaminated Land And Waste Management, Mineralogical Society Series, chapter 7 and 8.
- Dold, B., 2002, Basic Concepts of Environmental Geochemistry of Sulfide Mine-Waste, Curso de Posgrado, Universidad Nacional Autónoma de México, 22-28 Abril. 1-38 p.
- Flores, J. J. M., 1996, Paragénesis de los Cuerpos Mineralizados del área El Carrizal Zimapán, Hidalgo, Tesis de Licenciatura (Ingeniero Geólogo) UNAM, Facultad de Ingeniería, 164 pag.
- García S. y S. F. Querol, 1988, Descripción de algunos Yacimientos del Distrito de Zimapán, Hidalgo, en: Armienta et al. 2001, The Role of Arsenic-bearing Rocks in Grounwater Pollution at Zimapán Valley, México, Enviromental Geology 40 (4-5). 572-573 p.
- Gonzalez, L. V., 1990, Geología y Estudio Geofísico, Área El Monte, Distrito Minero de Zimapán, Hidalgo, Tesis de Licenciatura (Ingeniero Geólogo) UNAM, Facultad de Ingeniería, 51 p.
- Jambor, J. L. and D. W. Blowes, 1994, Short Course Handbook on Enviromental Geochemistry of Sulfide Mine Wastes, Mineralogical Association of Canada, Chapter 3, 4, 9 y 10, 58-292 p.
- Jambor J.L, 2003, Mine-WasteMineralogy and Mineralogical Perspectives of Acid-Base Accounting, in Enviromental Aspects of Mine Waste, Ed. J. L. Jambor , D. W. Blowes and A. I. M. Rutchie, Short Course Series, Vol. 31, Mineralogical association of Canada, Vancouver British Columbia, Series Editor Robert Raeside, 117-146 p.
- Jimeno E. y F. R. Morral, 1955, Metalurgia Extractiva, Física, Mecánica y Química, Universidad de Madrid, Facultad de Ciencias, Laboratorio de Metalurgia, Tomo 1, 334 p.

- Megaw P. K., Ruiz J. R., Titley S. R., 1988, High-Temperature, Carbonate-Hosted Ag-Pb-Zn(Cu) Deposits of Northern Mexico, *Econ. Geol.* 83: 1856-1885 p.
- Méndez, R.M., 2001, Fraccionamiento de Arsénico en Jales DE Zimapán, Hidalgo, Tesis de Maestría (en Ciencias de la Tierra), UNAM, Instituto de Geofísica, 64 p.
- Méndez, M. and M.A. Armienta, 2003, Arsenic phase distribution in Zimapán mine tailings, México, *Geofísica Internacional*, Vol. 42 Num. 1, 131-140 p.
- Moncur, M.C., C.J. Ptacek, D.W. Blowes and J.L. Jambor, 2004, Release, Transport and Attenuation of Metals from Old Tailings Impoundment, *Applied Geochemistry*, Article in Press. 1-22 p.
- Nordstrom D. K. 1982, Aqueous pyrite oxidation and the consequent formation of secondary minerals. In: Kittrick, A., Fanning, D.S., Hossner, L.R. (Eds.) *Acid Sulphate Weathering*, Soil Sci. Soc. Am. Spec. Pub. 10, 37-56 p.
- Ordoñez, J. E. C., 1986, Minas Mexicanas, Tomo 2, Sección México, AIME; Society of Economic Geologist, 130-137 p.
- Ramos, Y. R. A, 2004 Caracterización Geoquímica de Depósitos de Jales del Distrito de Guanajuato. Tesis de Doctorado (en Ciencias de la Tierra) UNAM, Instituto de Geología. 221 p.
- Romero, F. M., 2004, Procesos Geoquímicos que Controlan la Movilidad de Metales y Metaloides en jales de Sulfuros Metálicos: “El Fraile”, Taxco-Guerrero, Tesis de Doctorado (en Ciencias de la Tierra) UNAM, Instituto de Geofísica. 155 p.
- Rose A. W., Herbert E. H. and John S. W., 1990, *Geochemistry in Mineral Exploration*, Academic Press.
- Salas G., 1988, *Geología Económica de México*. Fondo de Cultura Económica, México, 383-400 p.

- Seal, Robert R. II and Jane M. Hammarstrom, 2003, Geoenvironmental Models of Mineral Deposits: Examples from Massive Sulfide and Gold Deposits in Environmental Aspects of Mine Waste, Ed. J. L. Jambor , D. W. Blowes and A. I. M. Ritchie, Short Course Series, Vol. 31, Mineralogical association of Canada, Vancouver British Columbia, 2003, Series Editor Robert Raeside, 11-50 p.
- Segerstrom K., 1961, Geología del Suroeste del Estado de Hidalgo y del Noreste del Estado de México Bol. Asociación Mexicana de Geólogos Petroleros Vol. 13, 13-4, p.
- Shapiro, L., 1975 Rapid Analysis of Silicate, Carbonate and Phosphate rocks , U. S. Geological Survey, Bulletin 1401.
- Simons F. y E. Mapes, 1957, Geología y Yacimientos Minerales del Distrito Minero de Zimapán, Hidalgo, Instituto Nacional de Recursos Minerales Bol. 40, 282 p.
- Stanley L. F., Heckman Jr J. W. and Karen L. K., 1993, Scanning and Transmission Electron Microscopy. An Introduction Center for Electron Optics, Michigan State University, W. H: Freeman and Company New York.
- USEPA, 1999c, Method 1312; Synthetic precipitation reaching procedure, SW-846 Environmental Protection Agency, USA
- USEPA, 2002, Method 9045D, Soil and Waste pH, Environmental Protection Agency, USA
- USEPA, 2004, Method 3050B, Acid Digestion of Sediments, Sludges, and Soils, Environmental Protection Agency, USA
- Vaughan, D.J., Wogelius R.A., 2000, Environmental Mineralogy, European Mineralogical Union Notes in Mineralogy, Vol. 2, 255-284 p.
- Villaseñor C. M., Gomez-Caballero JA, Median de la Paz, JL, Lozano R., 1987, Boulangerita de chimenea las Ánimas, Zimapán, Hidalgo: Mineralogía y Metalogía, Bol. Mineral 3:1-30

- Williams K. L., 1987, An introduction to X-Ray Spectrometry. X-Ray Fluorescence and Electron Microprobe Analysis, Department of Geology and Geophysics The University of Sydney, Allen and UNWIN.

- Wilson B. W., Hernández P., Meave T. E., 1955, Un Banco Calizo del Cretácico en la Parte Oriental del Estado de Querétaro. Bol. Soc. Geol. Mex. 18: 1-10.

- Zaragoza, M. A., 2001, Mineralogía Comparativa de tres Presas de Jales en Zimapán, Hidalgo, Tesis de Licenciatura, UNAM. 43 p.

Anexo 1

Concentración de metales en las muestras de jales por el método de digestión de muestras total, los resultados están dados en ppm (partes por millón). Las muestras 1M1 a 1M6 son del primer muestreo, las muestras M1 a M15 son del segundo muestreo y las SM1 a SM3 son de la presa de jales Sta. María.

Muestras	Fe	Pb	Cu	Ni	Zn	Cd	Cr	As
M1	36000	1320	440	38	3300	24	45	13316.76
M2	36500	1420	370	47	5400	37	64	18955.39
M3	37500	1000	310	54	3300	22	73	18355.54
M4	49500	1280	330	50	3700	25	57	18715.45
M5	48500	1650	360	55	5200	36	74	16256.05
M6	51500	2240	460	55	8000	50	64	19069.01
M7	172000	6820	300	16	8200	70	20	18547.37
M8	73000	3170	170	13	2200	15	19	7766.71
M9	105000	2750	300	23	5700	33	26	14490.13
M10	65500	1190	350	59	4100	28	62	26151.79
M11	64500	2750	720	49	12400	84	77	19103.79
M12	94000	1120	450	48	3600	23	40	28006.53
M13	81500	2090	810	54	10000	76	47	18269.16
M14	70000	1560	420	39	4400	30	40	12241.26
M15	67500	2840	1030	65	11600	74	60	23833.37
1M1	75625	1900	990	49	10000	69	41	23184.21
1M2	111250	9040	280	16	6250	30	25	19590.66
1M3	27500	1470	970	40	5000	32	42	7418.95
1M4	83125	2210	1290	68	30500	380	39	42195.27
1M5	88125	1890	780	74	8750	62	37	19750.00
1M6	73125	2600	360	34	9400	89	27	50000.00
RTS-4 *	56700 ± 1800	60 ± 24	280 ± 15	7940 ± 360	158 ± 14	5	100	207 ± 44
RTS-4	82.01%	83.33%	89.28%	101.325	82.27%	80%	80%	84.54%

RTS-4 Estandar de jal utilizado para medir el rendimiento del método utilizado

RTS-4* Datos dados en el estandar

RTS-4 Datos medidos en el laboratorio (rendimiento)

Concentración de metales en lixiviados de muestras de jales por el método EPA 1312. Resultados en ppm (partes por millón)

Muestras	Fe	Pb	Zn	Cu	Ni	As	Cd	Cr
M1	1.20	2.40	1.60	0.40	1.00	26.40	0.20	0.40
M2	1.40	1.40	0.60	0.20	0.80	40.90	0.00	0.60
M3	2.40	0.80	1.80	0.40	0.80	32.50	0.00	0.80
M4	0.80	1.20	0.40	0.00	7.20	2.30	0.00	0.80
M5	2.20	1.00	0.80	0.00	7.20	3.20	0.00	1.00
M6	2.00	1.20	1.00	0.00	4.80	2.40	0.40	1.20
M7	474.00	1.80	24400.00	50.20	9.80	155.00	22.60	1.40
M8	6400.00	4.80	1720.00	106.00	6.20	178.00	13.60	1.40
M9	24500.00	9.80	5700.00	300.00	20.60	2275.00	33.00	4.80
M10	2.80	2.80	2.60	0.40	0.80	42.86	0.20	0.80
M11	4.00	3.40	15.60	0.60	1.00	8.72	0.40	1.20
M12	1.40	2.00	1.60	0.20	1.40	20.29	0.20	1.00
M13	4.00	2.20	5.20	0.40	1.60	25.26	0.60	0.60
M14	2.40	1.00	4.20	0.60	4.00	20.67	0.40	0.60
M15	4.40	5.00	5.20	0.60	2.40	29.00	0.40	0.80
1M1	4.20	3.20	7.40	0.40	2.00	22.07	0.60	0.80
1M2	1880.00	1.80	3400.00	200.80	6.80	97.90	18.80	1.00
1M3	4.20	1.40	3.20	0.20	2.80	26.30	0.40	0.40
1M4	6.40	4.00	78.00	0.80	3.00	3.86	7.80	0.60
1M5	6.00	3.20	6.00	0.40	1.80	27.26	0.80	0.40
1M6	6.20	6.00	9.00	0.60	2.20	64.30	1.00	0.40

Anexo 2

Resultados de los parámetros físico-químicos medidos a las muestras de jales, sulfatos

Muestras	pH (húmedo)	pH (seco)	Sulfatos (ppm)	Conductividad (μS)	Carbonatos (%)
m1	7.39	7.87	21175.00	1620	26.32
m2	7.90	7.96	4640.40	538	35.87
m3	7.27	7.81	31802.00	2170	30.14
m4	8.00	8.10	881.20	239	30.42
m5	8.18	7.86	2629.40	401	36.46
m6	8.14	7.92	2619.80	409	37.90
m7	2.49	2.94	37442	2500	0.00
m8	2.08	2.16	49556	3510	0.00
m9	2.20	2.11	104520	5390	0.00
m10	7.09	6.24	18884	1515	23.35
m11	6.83	7.50	30486	2230	22.70
m12	7.36	7.71	8371.50	811	15.28
m13	7.55	7.80	28328	2090	17.40
m14	7.19	7.81	26718	2070	21.65
m15	7.69	7.83	29718	2140	24.74
1M1		7.57	27918	2120	
1M2		2.87	43536	2980	
1M3		7.55	29634	1370	
1M4		7.46	30150	2290	
1M5		7.74	32704	2220	
1M6		7.69	31873	2260	

Anexo 3

Resultados del análisis de Fluorescencia de RX para las muestras de jales.

%	M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7	M8	M9
SiO2	38.60	38.10	29.00	35.00	37.50	36.10	11.00	17.80	16.20
Al2O3	5.61	5.06	3.51	3.79	4.48	3.79	1.27	1.09	1.75
MnO	0.35	0.56	0.50	0.45	0.52	0.48	0.07	ND	0.20
MgO	1.88	2.81	2.43	2.04	2.50	2.20	ND	0.46	ND
CaO	29.80	31.00	39.50	36.50	31.60	31.90	13.40	17.80	13.50
Na2O	0.17	0.05	0.24	0.10	0.09	0.21	0.27	0.13	0.12
K2O	5.03	3.50	2.69	2.72	3.11	2.53	1.54	2.17	2.07
TiO2	0.59	0.55	0.54	0.46	0.49	0.41	0.14	0.14	0.23
P2O5	0.27	0.28	ND	0.20	0.28	0.28	0.10	0.06	0.08
Fe2O3	5.96	6.46	8.45	7.49	6.72	7.01	25.90	16.10	21.10
F	1.36	0.76	ND	0.86	ND	1.42	1.78	ND	ND
SO3	4.49	3.58	6.60	4.54	4.39	5.33	34.80	38.00	35.90
Cr2O3	0.04	0.07	0.08	0.06	0.05	0.05	0.04	0.04	0.04
CuO	0.06	0.04	0.04	0.03	0.04	0.05	0.05	0.03	0.04
ZnO	0.98	1.56	0.94	0.09	1.44	1.83	1.70	0.62	1.54
As2O3	3.60	5.25	4.91	4.44	5.64	5.09	4.46	3.01	4.89
Sb2O5	0.25	0.03	0.29	0.15	0.20	0.19	0.60	0.15	0.22
BaO	0.17	0.17	0.16	0.12	0.12	0.09	0.02	0.13	0.13
PbO2	0.79	0.15	0.11	0.10	0.81	0.98	2.82	2.24	1.97
Suma	100.00	99.98	99.99	99.14	99.98	99.94	99.96	99.97	99.98
P X C	9.83	11.45	11.33	9.06	11.51	11.43	20.83	22.88	34.85
CaCO3	26.32	35.87	30.14	30.42	36.46	37.90	0.00	0.00	0.00

Continuación de los resultados del análisis por Fluorescencia de RX para las muestras de jales.

%	M10	M11	M12	M13	M14	M15	RTS-4	RTS-4*
SiO2	31.60	33.50	33.80	30.40	24.70	25.50	0.93	0.99
Al2O3	3.25	5.04	3.81	3.83	2.49	2.44	0.29	0.33
MnO	0.48	0.50	0.46	0.51	0.54	0.50	0.02	.015
MgO	2.01	2.60	2.49	ND	1.31	1.49	0.46	0.18
CaO	31.80	24.30	26.30	28.20	36.70	35.00	0.33	0.33
Na2O	0.07	0.15	0.24	0.07	0.10	0.06	0.11	.07
K2O	2.55	2.76	3.12	3.36	2.22	2.03	n.d.	.04
TiO2	0.38	0.46	0.41	0.46	0.35	0.30	0.11	.08
P2O5	0.26	0.24	0.21	0.22	0.20	0.19	n.d.	.02
Fe2O3	10.50	10.20	13.30	11.20	10.60	10.10	30	56.7
F	1.33	0.89	ND	0.92	1.49	1.19		
SO3	8.00	8.37	8.77	11.60	11.00	10.90	16.3	35
Cr2O3	0.06	0.06	ND	0.11	0.06	0.04		
CuO	ND	0.10	0.05	0.09	0.07	0.10	0.017	0.028
ZnO	1.34	4.08	1.02	2.90	1.80	2.93	n.d.	.016
As2O3	6.08	4.86	5.73	4.65	4.65	5.31		
Sb2O5	0.02	0.08	0.12	0.18	0.36	0.40		
BaO	0.14	0.01	0.16	0.18	0.13	0.10	0.076	.0027
PbO2	0.13	1.65	0.12	1.05	1.21	1.34	.0062	.0060
Suma	100.00	99.85	100.11	99.93	99.98	99.92		
CaCO3	23.35	22.70	15.28	17.40	21.65	24.74		