

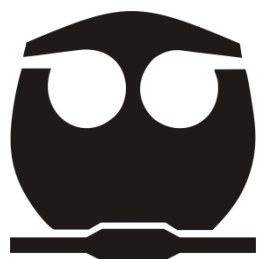


UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**DETERMINACIÓN DE CONTAMINANTES PRESENTES EN LIXIVIADOS SINTÉTICOS Y
NATURALES DE LOS JALES EL FRAILE EN TAXCO, GUERRERO.**

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
QUÍMICO FARMACÉUTICO BIÓLOGO
P R E S E N T A
JORGE LUIS SERRATO DE LA PEÑA



MÉXICO, D.F.

2012



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.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Liliana Virginia Raquel Saldívar y Osorio

VOCAL: María del Rosario Covarrubias Herrera

SECRETARIO: María Aurora Armienta Hernández

1er. SUPLENTE: María Isabel Gracia Mora

2° SUPLENTE: Lucía Hernández Garciadiego

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

INSTITUTO DE GEOFÍSICA. LABORATORIO DE QUÍMICA ANALÍTICA

ASESOR DEL TEMA:

Dra. María Aurora Armienta Hernández _____

SUSTENTANTE:

Jorge Luis Serrato de la Peña _____

DEDICATORIA

Dedico este trabajo a mis padres Jorge e Ivonne que me han apoyado toda mi vida en perseguir mis sueños. Hoy se cumple uno de ellos y les agradezco enormemente.

A mis hermanas, Paulina y Daniela, quienes me han acompañado a lo largo de mi vida en tristezas y alegrías.

A mis queridos Arbandos: a mi hermano Marco Rojas, Roberto "la metralleta" Sanz, Alberto "El Recha" Moreno y Alejandro César. Gracias por todo mis Lars, aunque no estén inmersos en el mundo de la química, lo han estado en mi vida. También va por ustedes.

A mi "Ahuehueto" que siempre impulsó (y lo seguirá haciendo) todo lo que empiezo y lo que llevo a cabo. Siempre quisiste que llegara este momento. Tal vez ahora no estés aquí para presenciarlo, pero observas desde otro lado y siempre estás presente para darme ese conejo y guía. En especial a ti te dedico esta tesis.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco la participación de todos los que colaboraron con este trabajo.

A la Universidad Nacional Autónoma de México, en cuyas aulas se cultiva el conocimiento y se promueve el pensamiento crítico.

En especial, quiero agradecer a la Dra. María Aurora Armienta por brindarme la oportunidad de ser parte de su equipo de trabajo así como por su dedicación y asesoría durante la realización y revisión de esta tesis.

A todas las personas que colaboran en el Laboratorio de Química Analítica del Instituto de Geofísica y que colaboraron conmigo, por su apoyo, paciencia y enseñanzas. Particularmente, quiero agradecer a Alejandra Aguayo, Olivia Cruz, Nora Cenicerros y Aurelia Juárez.

Al Dr. Francisco Romero, por su asesoría y por permitir el trabajo conjunto con el Laboratorio de Geoquímica Ambiental del Instituto de Geología.

A mi familia, toda. A mi Abuela. A mis tíos y padrinos Lucy y Mariano. Bebé y Mario, y a todos mis primos.

A mis grandes amigos y compañeros de viaje en la Facultad de Química: Adrianas, Bono, George, Rich, Eli, Almis, Maynez, Jana, Job, Maomar, Emilio, Ernesto, Ale, Nely, y todos aquellos que compartieron un lugar conmigo en la facultad.

Uno especial a la familia Núñez Valencia, Toño, Pili, Alicia y Adriana por ese enorme gesto de hospitalidad y volverme parte de su familia.

¡Gracias por todo!

*La pelota que arrojé cuando jugaba en el parque
aún no ha tocado el suelo.*

Dylan Thomas

ÍNDICE

RESUMEN

1. INTRODUCCIÓN

1.1 ANTECEDENTES

1.2 NECESIDAD DEL ESTUDIO DE LOS JALES “EL FRAILE”

1.3 OBJETIVOS

1.4 HIPÓTESIS

2. MARCO TEÓRICO

2.1 DESCRIPCIÓN DEL ÁREA DE ESTUDIO

2.2 JALES MINEROS

2.3 PROCESO DE FLOTACIÓN SELECTIVA

2.4 DEPÓSITOS FORMADOS POR LA OXIDACIÓN DE SULFUROS

2.5 DRENAJE ÁCIDO DE MINAS

2.6 PREDICCIÓN DE REACCIONES

2.7 FENÓMENO DE ADSORCIÓN

2.8 MOVILIDAD DE METALES

3. METODOLOGÍA

3.1 RECOLECCIÓN Y PROCESAMIENTO DE LAS MUESTRAS

3.2 MÉTODOS ANALÍTICOS

3.3.1. ESPECTROFOTOMETRÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA (AAS)

3.3.2. ESPECTROFOTOMETRÍA DE EMISIÓN ATÓMICA CON PLASMA DE ACOPLAMIENTO INDUCTIVO (ICP-AES)

3.3.3. DETERMINACIÓN DE IONES MAYORES

4. RESULTADOS

2.1 CARACTERIZACIÓN GEOQUÍMICA DE LOS LIXIVIADOS SINTÉTICOS DE LOS JALES “EL FRAILE”

2.2 CARACTERIZACIÓN GEOQUÍMICA DE LOS LIXIVIADOS NATURALES DE LOS JALES “EL FRAILE”

2.3 RESULTADOS DE LOS EXPERIMENTOS DE ADSORCIÓN EN LIXIVIADOS NATURALES

2.4 REMOCIÓN DE CONTAMINANTES SEGÚN TIPO DE TRATAMIENTO

2.5 MODELACIÓN QUÍMICA DE LOS RESULTADOS

5. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

6. CONCLUSIONES

7. BIBLIOGRAFÍA

RESUMEN

Las actividades mineras tienen un gran impacto en ecosistemas terrestres y acuáticos, siendo responsables de una gran parte de la contaminación por metales en entornos locales y regionales.

En el presente trabajo se presenta un estudio de caracterización química y cuantificación de metales pesados contenidos en lixiviados de la presa de jales “El Fraile”, ubicada en el municipio de Taxco de Alarcón, en el Estado de Guerrero. En el estudio realizado, se evaluaron lixiviados naturales colectados in situ y lixiviados preparados conforme lo indica la NOM-141-SEMARNAT-2003. En ellos, se determinaron las concentraciones de elementos potencialmente tóxicos (EPT) As, Cu, Cd, Fe y Zn, mediante las técnicas de espectroscopía de emisión atómica inductivamente acoplada a plasma y espectroscopia de absorción atómica. De igual forma se evaluó la efectividad de rocas de la zona para llevar a cabo el tratamiento pasivo de los lixiviados, se realizaron experimentos de adsorción utilizando las muestras de lixiviados naturales y rocas de la zona en estudio.

Los resultados indicaron que las concentraciones de los EPT cuantificados en los dos tipos de lixiviados son, en general, muy altas y se encuentran muy por encima de los niveles regionales de fondo, lo cual hace de los jales “El Fraile” una fuente potencial de emisión de EPT al entorno (ej. agua superficial, agua subterránea, suelos de cultivo, suelos urbanos, sedimentos, etc.). Tras realizar los experimentos de adsorción se encontró que el tratamiento pasivo con rocas de la zona es efectivo para la neutralización de los lixiviados, así como para la remoción de los elementos y metaloides tóxicos en estudio.

En el presente trabajo, se pretende poner en evidencia que:

- En los depósitos de jales ubicados en la comunidad El Fraile existen las condiciones geoquímicas necesarias para que ocurra la lixiviación de metales y metaloides tóxicos,
- Las concentraciones totales de metales y metaloides tóxicos presentes en los lixiviados de jales se encuentran por encima de los niveles regionales de fondo establecidos por la NOAA (1999), representando un riesgo potencial para el entorno, así como para las poblaciones de El Fraile y Santa Rosa.
- El tratamiento pasivo de los lixiviados con rocas de la zona puede ser una buena alternativa para el tratamiento de lixiviados naturales generados por los jales de El Fraile.

1.1 INTRODUCCIÓN

ANTECEDENTES

La minería en el mundo es de una gran relevancia económica y social. No obstante, a pesar de la importancia y beneficios económicos que genera esta industria, los residuos sólidos generados durante las diferentes fases de la actividad minera representan un fuerte problema ambiental y pueden ocasionar daños en el ecosistema si no son tratados correctamente, según las condiciones del medio en donde se depositan. En el pasado, los sitios mineros tendían a abandonarse una vez que la mina había sido explotada, provocando a través de la historia fuertes impactos al ambiente, cuyos efectos permanecen vigentes hasta nuestros días.

Uno de los principales problemas relacionados a la minería es la generación de drenaje ácido de mina (DAM o AMD por sus siglas en inglés). Los drenajes ácidos de mina son aguas con altos índices de acidez y carga de metales en disolución, resultantes de la interacción del agua con minerales sulfurados contenidos en los residuos mineros.

Problemas de drenaje ácido de mina han sido reportados y estudiados en diversos países del mundo. En los últimos 80 años, la explotación de carbón ha contaminado 13,000 ríos y arroyos (*Hadley, Snow, 1974*). Algunos países en donde se han reportado problemas de DAM se enlistan a continuación:

América	Europa
<ul style="list-style-type: none">• Argentina (<i>Kirschbaum et al., 2007</i>)• Brasil (<i>Sánchez L., 1995</i>)• Canadá (<i>McGregor et al., 1998</i>)• Chile (<i>Guevara et al., 2006</i>)• Estados Unidos (<i>Bigham, Gagliano, 2006</i>)• México (<i>Armienta et al., 1998</i>)• Perú (<i>Smuda et al., 2007</i>)	<ul style="list-style-type: none">• Alemania (<i>Salomons W., 1995</i>)• España (<i>López Pamo, 2002</i>)• Francia (<i>Ziemkiewicz et al., 1997</i>)• Reino Unido (<i>Boult et al., 1994</i>)• Suecia (<i>Lin, Herbert, 1997</i>)
África	Asia
<ul style="list-style-type: none">• Marruecos (<i>Adnani et al., 2007</i>)• Sudáfrica (<i>Naicker, et al., 2003</i>)• Zambia (<i>Sracek et al., 2010</i>)	<ul style="list-style-type: none">• China (<i>Cheng et al., 2010</i>)• India (<i>Pandey et al., 2007</i>)• Rusia (<i>Gieré et al., 2003</i>)• Taiwán (<i>Lin, Chen, 1998</i>)
Oceanía	
<ul style="list-style-type: none">• Australia (<i>Gurung 2001</i>)	

Tabla 1.1. Algunos países con problemas reportados de drenaje ácido de minas enlistados por continente.

En México, la actividad minera se ha desempeñado desde la época de la Colonia hasta nuestros días, siendo uno de los sectores de mayor relevancia económica para el desarrollo del país. México ocupa el primer lugar en la producción de plata y es uno de los mayores productores de arsénico, barita, bismuto, grafito, antimonio, azufre, oro, cobre, hierro y zinc (*Saavedra, Sánchez, 2008*).

Entre los problemas asociados al drenaje ácido de mina en México se pueden mencionar el daño a tierras de cultivo, el favorecimiento de erosión y la contaminación de cuerpos de agua con sales solubles de elementos potencialmente tóxicos (EPT) como arsénico (As), selenio (Se), plomo (Pb), cadmio (Cd), etc.

Dentro de los estados en que se reportan problemas asociados al drenaje ácido de mina se encuentran Chihuahua (*Romero et al., 2008; Gutiérrez-Ruiz, 2007*), Estado de México (*Espinosa et al., 2010*), Guanajuato (*Armienta et al., 1996; Armienta et al., 2006*), Hidalgo (*Armienta et al., 1998*), Sonora (*Ruelas, González, 2005*), y Guerrero (*Armienta et al., 2003; Talavera et al., 2005*), entre otros.

El distrito minero del municipio de Taxco de Alarcón, Guerrero, consta de nueve minas, siendo la mina Guerrero la que concentra la mayor parte de la explotación actual. Los principales productos, extraídos por procesos de flotación selectiva, son concentrados de plomo y zinc (*Coll-Hurtado, 2002*). En las inmediaciones de la ciudad de Taxco existen más de 20 millones de toneladas de residuos sólidos (*Armienta et al., 2003*).

En México existen normas oficiales diseñadas para identificar y reducir los riesgos a la salud, a la vida, a la población y al ambiente. Dentro de estas normas, la NOM-141-SEMARNAT-2003, establece el procedimiento para caracterizar los jales, así como las especificaciones y criterios para la caracterización y preparación de sitios, proyectos, construcción, operación y postoperación de presas de jales. Los métodos prueba establecidos en esta norma permiten el análisis de jales y de sus lixiviados, aportando herramientas para evaluar su peligrosidad.

Debido a que los problemas asociados al drenaje ácido de mina pueden persistir durante décadas e incluso durante cientos de años una vez finalizado el ciclo productivo, es necesario el estudio de alternativas y la aplicación de tecnologías para el tratamiento de aguas ácidas. Los métodos de tratamiento de drenaje ácido, utilizados para eliminar o reducir la acidez y la concentración de metales pesados de aguas contaminadas, pueden ser agrupados en dos categorías: activos y pasivos.

Los métodos de tratamiento activo incluyen la neutralización de aguas ácidas contaminadas con agentes químicos alcalinos. Conforman sistemas de tratamiento efectivos, no obstante, presentan un alto costo de implementación y operación, lo que los convierte en métodos poco viables, debido a que muchas de las minas y depósitos de jales se encuentran en abandono (*López-Pamo et al., 2002*).

Los métodos de tratamiento pasivo se basan en procesos físicos, químicos y biológicos en donde se modifican las condiciones de Eh y pH de los drenajes ácidos, de forma que se favorezca la formación de especies insolubles y la retención de cationes metálicos. Estos métodos presentan limitaciones en su aplicación debido a problemas en el tratamiento de aguas muy ácidas, variaciones estacionales y variaciones de flujo, entre otros. Sin embargo, son considerados como una alternativa viable, debido a su bajo costo de construcción y mantenimiento, para el tratamiento a largo plazo de aguas ácidas (*López-Pamo et al., 2002*).

1.2 NECESIDAD DEL ESTUDIO DE LOS JALES “EL FRAILE”.

La presa de jales “El Fraile”, ubicada a 10 km al suroeste de la ciudad de Taxco de Alarcón, ha atraído mayor interés entre las demás presas debido a que se encuentra situada dentro del poblado homónimo y cerca de otras poblaciones.

La dimensión del depósito, el grado de oxidación de su superficie, así como su composición química, hace de los jales “El Fraile” una fuente potencial de emisión de EPT al ambiente. El drenaje ácido proveniente de los jales, promueve la liberación de EPT al entorno, y pone en riesgo el estado de salud de los pobladores de la región (Talavera et al., 2006).

La presencia de carbonatos en los jales controla la acidez generada por las reacciones de oxidación de los sulfuros (Ritcey, 1989; Lin et al., 1998). No obstante, los procesos de lixiviación promueven la liberación al ambiente de metales y sulfuros, lo que ocasiona el aumento de las concentraciones de arsénico y sulfatos en las aguas del río Cacalotenango, que abastece de agua las poblaciones de El Fraile y Santa Rosa, y une su caudal al río Taxco (Armienta et al., 2003).

El presente estudio se concentra en los jales El Fraile, los cuales se encuentran a un costado de la población El Fraile. Su localización a orillas del río Cacalotenango, y a aproximadamente diez metros de distancia de la casa más cercana, hace que su caracterización, evaluación de riesgo así como el estudio de alternativas de remediación sea especialmente relevante.

1.3 OBJETIVOS

El objetivo principal del presente estudio es evaluar las posibilidades de emplear un método pasivo para resolver la problemática de drenaje ácido de mina en los jales “El Fraile”, que sea capaz de precipitar y retener la carga contaminante de EPT proveniente de los lixiviados de jales.

Con el fin de lograr el objetivo general del presente trabajo, se plantea seguir los siguientes objetivos particulares:

- Llevar a cabo el muestreo y caracterización química de los jales “El Fraile” y de sus lixiviados.
- Evaluar las concentraciones solubles de EPT presentes en los lixiviados de los jales “El Fraile”.
- Estudiar las rocas de la zona a través de un reconocimiento geológico, con el fin de identificar las rocas de elección para efectuar el tratamiento pasivo.
- Realizar una modelación de especiación química con los resultados obtenidos, utilizando el software Visual MINTEQ, basado en la plataforma de MINTEQA2.

1.4 HIPÓTESIS

La concentración de sulfatos y elementos potencialmente tóxicos (EPT) en lixiviados naturales, provenientes de los jales y recolectados durante época de lluvias, es significativamente mayor a la encontrada en lixiviados obtenidos a partir de muestras de la misma presa de jales, conforme lo indica la NOM-141-SEMARNAT-2003.

La movilidad de los EPT contenidos en la presa de jales “El Fraile” depende directamente del estado de oxidación de cada elemento estudiado, y puede ser controlada por medio de reacciones de óxido-reducción así como por fenómenos de adsorción e intercambio iónico.

Al modificar las condiciones fisicoquímicas que presentan los lixiviados naturales provenientes de los jales “El Fraile” es posible reducir las concentraciones de EPT presentes en los mismos. Esto puede lograrse tratando los jales con rocas y terreros de la zona.

2. MARCO TEÓRICO

2.1 DESCRIPCIÓN DEL ÁREA DE ESTUDIO

Los depósitos de jales “El Fraile” se localizan en la parte norte del Estado de Guerrero, a 10 km al suroeste de la ciudad de Taxco de Alarcón, en el poblado El Fraile, en el municipio de Taxco de Alarcón. Ubicados a 1490 m de altitud sobre el nivel del mar, los depósitos se encuentran entre los $18^{\circ}31'55''$ y $18^{\circ}31'04''$ de latitud Norte y entre los $99^{\circ}37'43''$ y $99^{\circ}38'48''$ de longitud Oeste. Las principales poblaciones que rodean el área en estudio son El Fraile, Santa Rosa, Dolores, Cacalotenango y Taxco de Alarcón.

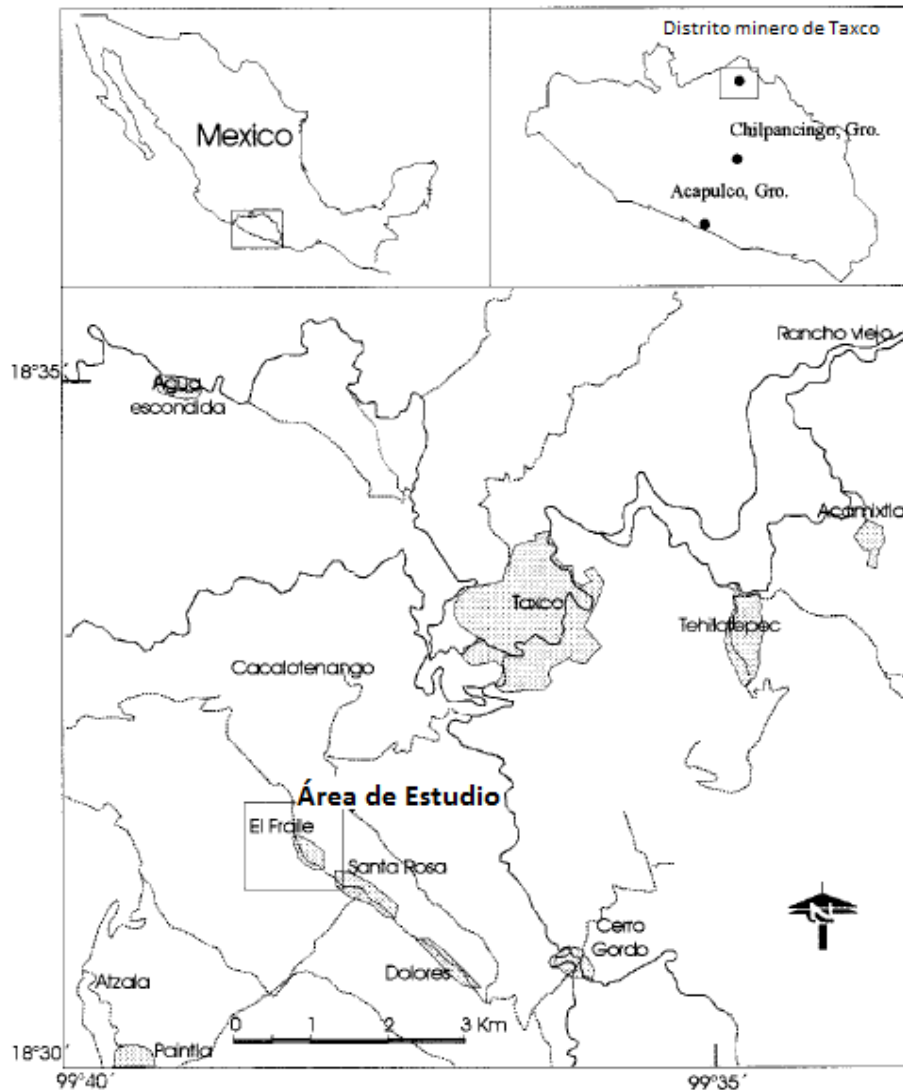


Fig. 2.1. Localización del área de estudio.

El acceso al área de estudio es a través de la Carretera Federal 95, que conecta a las ciudades de Taxco de Alarcón e Iguala, Guerrero. A una distancia aproximada de 10 km de Taxco, en dirección a Iguala, se encuentra la desviación que conduce a los poblados de Dolores, Santa Rosa, El Fraile y Cacalotenango.

Estos jales se encuentran conformados por dos grandes depósitos, el primero, que lleva el nombre de Fraile I, es un depósito que presenta un alto grado de oxidación, perceptible por la coloración amarilla y rojiza de las partículas que lo constituyen. A pesar del alto grado de oxidación, existen secciones en donde pueden apreciarse coloraciones grisáceas debajo de las costras color rojizo de la superficie, en donde la oxidación aun no es evidente. El segundo depósito, se ubica en la parte posterior del Fraile I y se denomina Fraile II. Este depósito se caracteriza por presentar una coloración amarillo–ocre con algunos tintes de color rojizo, es compacto y la humedad es baja, en este depósito no existen áreas sin oxidación superficial evidente.

2.2 JALES MINEROS

Los jales mineros son apilamientos de rocas molidas que quedan después de que los minerales de interés como el plomo, zinc, cobre, plata y otros han sido extraídos de las rocas que los contienen.

Una vez extraída la mena (mineral de interés del que se extrae un elemento) de las rocas molidas, la ganga (conjunto de minerales que carecen de interés económico) es despreciada y depositada en los jales.

Los procesos de recuperación de minerales son parcialmente eficientes y por tanto, un porcentaje de los minerales que se desea extraer, permanece en los jales mineros. Estos procesos de recuperación o extracción de minerales también pueden concentrar minerales no deseados en los jales mineros.

Como resultado de los procesos de molienda, las grandes rocas que contienen los minerales se convierten en las partículas pequeñas. Estas partículas de material fino a medio (limoso arenoso) de los jales mineros se suspenden fácilmente en la atmósfera mediante la acción del viento y se dispersan a través del ambiente en forma de partículas de polvo. Este polvo puede contener altas concentraciones de compuestos y elementos potencialmente peligrosos.

La composición de estos depósitos es altamente variable y depende fundamentalmente de la naturaleza del yacimiento explotado y del método de recuperación (Ritcey, 1989; Alloway, 1990). Los jales mineros producidos por la explotación de Cu, Pb, Ag, y Zn, están constituidos generalmente, por mezclas heterogéneas de:

- a. residuos de los minerales sulfurados explotados como son la piritita (FeS_2), arsenopiritita (FeAsS), calcopiritita (CuFeS_2), galena (PbS), esfalerita (ZnS) y argentita (Ag_2S), entre otros, y
- b. minerales de ganga despreciados, entre los que destacan carbonatos como la calcita (CaCO_3) y siderita (FeCO_3), y silicatos como el cuarzo (SiO_2).

Además de estos residuos que constituyen los depósitos mineros, muchos minerales contienen cantidades considerables metales y metaloides tóxicos como Cd, As, Hg, Sb, Bi, etc., que al ser acumulados en los jales mineros constituyen una fuente potencial de contaminación (Fergusson, 1990; Evangelou, 1998).

Por otra parte, la acidificación del medio en los jales producida por procesos de oxidación de los sulfuros, libera elementos potencialmente tóxicos (EPT) en periodos de tiempo de unos cuantos días. Este proceso, conocido como drenaje ácido de minas (DAM), representa un riesgo en la movilidad de EPT, que originalmente se encuentran inmóviles en la estructura cristalina de los sulfuros contenidos en los jales.

En el caso de los jales de la comunidad de El Fraile, donde está la mina San Antonio La Concha, de Minera México, los contenidos de metales solubles son elevados y reflejan un fuerte potencial para generar lixiviados ricos en metales, los cuales pueden afectar las reservas hídricas del entorno (Romero, 2004).

2.3 PROCESO DE FLOTACIÓN SELECTIVA

Los procesos de flotación son usados para separar o concentrar minerales y otras especies químicas. La separación por flotación es el resultado de muchos procesos fisicoquímicos complejos que ocurren en las interfases sólido/líquido, líquido/gas y sólido/gas. La flotación depende de la probabilidad de unión de la partícula a la burbuja en la celda de flotación, la cual es determinada por la hidrofobicidad de la superficie de la partícula. En la mayoría de los sistemas de flotación, la superficie de la partícula se torna hidrofóbica por la adsorción selectiva de agentes tensoactivos llamados colectores.

La flotación selectiva es una técnica de concentración que aprovecha la diferencia entre las propiedades superficiales o interfaciales del mineral o especies de valor y la ganga. Se basa en la adhesión de algunos sólidos a burbujas de gas generadas en la pulpa por algún medio externo, en la celda de flotación.

El proceso de concentrar los minerales valiosos por flotación selectiva comprende cinco etapas, comenzando con la trituración, y posteriormente la molienda, la flotación, el filtrado del concentrado y por último la disposición de colas o jales.

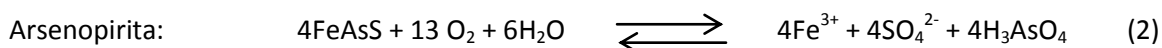
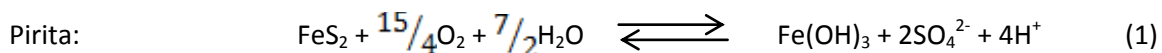
Las burbujas de aire transportan los sólidos de interés a la superficie donde se recolectan y recuperan como concentrado. La fracción que no se adhiere a las burbujas permanece en la pulpa y constituye la cola o relave.

El lodo o cola residual se transporta por bombeo formando una mezcla de sedimentos, ricos en sulfuros así como otros minerales que no son de interés, y agua. Se generan grandes volúmenes de desechos, los cuales se depositan en zonas cercanas a la planta de beneficio, donde adquieren el nombre de jales, y de no ser tratados adecuadamente pueden representar un problema grave para la salud de poblaciones aledañas y para el ambiente (Lizárraga, 2008).

2.4 DEPÓSITOS FORMADOS POR OXIDACIÓN DE SULFUROS

La meteorización e intemperismo de minerales de sulfuros de Fe – y de otros metales –procedentes de los jales mineros representan un problema de contaminación al ambiente en regiones con un historial de actividad minera.

Los procesos de oxidación de los sulfuros (pirita y arsenopirita), contenidos en los jales, ocurren mediante las siguientes reacciones (1) y (2), bajo condiciones normales de presión y temperatura:



Estas reacciones generan acidez y liberan grandes cantidades de sulfatos, hierro y otros metales que contienen los sulfuros (As, Cd, Co, Cu, Pb, Zn, etc.), produciendo lixiviados tóxicos. Estos lixiviados reaccionan con las rocas del entorno dando lugar a la hidrólisis de otros minerales y haciendo que se disuelvan otros elementos como Al, Ca, Mg, Mn, Na y Si, entre otros.

Los sulfuros metálicos en ausencia de oxígeno no representan un problema ya que no presentan procesos de oxidación. Sin embargo, los procesos de extracción asociados a la actividad minera incrementan el grado de estas reacciones químicas debido a la movilización de grandes volúmenes de materiales y al incremento del área de exposición de las rocas al aire y al agua.

2.5 DRENAJE ÁCIDO DE MINAS (DAM)

Los drenajes ácidos de mina son aguas con altos índices de acidez y carga de metales en disolución. Estos drenajes ácidos de minas son el resultado de la reacción del agua, tanto superficial como subterránea, con minerales sulfurados. El ácido es generado en las instalaciones mineras cuando los sulfuros metálicos minerales son oxidados. Los sulfuros minerales están presentes en el interior de las rocas asociados con diferentes metales. En forma natural, la oxidación de estos minerales y la formación de ácido sulfúrico corresponden a procesos de oxidación de los metales.

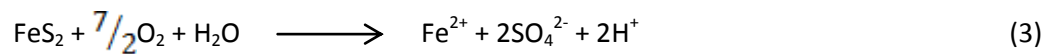
Los sulfatos son los aniones más comunes asociados con el drenaje ácido de minas, y es de esperarse que los sulfatos en solución jueguen un papel importante en definir patrones de especiación de minerales durante la formación de depósitos formados por la oxidación de sulfuros (Ritcey, 1989).

El potencial de una mina para generar acidez y producir contaminantes depende de varios factores. Estos factores pueden identificarse como primarios, secundarios y terciarios. Los factores primarios incluyen la

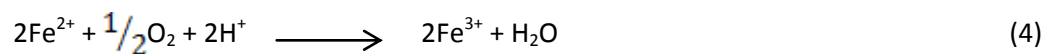
producción de acidez, como son las reacciones de oxidación de sulfuros. Los factores secundarios implican a reacciones de control de los productos de reacciones de oxidación, como reacciones con otros minerales (ej. Calcita) que consumen ácido o en donde se producen neutralizaciones. Los factores terciarios se refieren a factores físicos de la gestión de residuos en minas. Estos últimos influyen en las reacciones de oxidación, la producción de acidez y la movilidad de contaminantes.

La oxidación de los sulfuros metálicos, particularmente de la pirita (FeS_2), es la principal fuente de acidez así como de los metales disueltos característicos del DAM. La reacción de oxidación de la pirita (1) se lleva a cabo en 3 etapas, representadas a continuación por las siguientes reacciones (Ritcey, 1989; Evangelou, 1998).

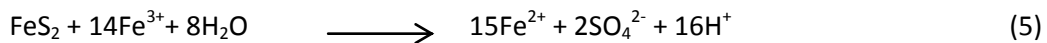
La reacción general que controla este proceso es la siguiente, en presencia de oxígeno y agua, la pirita produce la liberación de iones Fe^{2+} (3):



El ión ferroso es oxidado a Fe^{3+} en presencia de oxígeno (4),



El hierro férrico reacciona con agua promoviendo la liberación de más iones Fe^{2+} (reacción 5) o precipitando como hidróxido férrico y liberando iones hidronio adicionales (6).



El sulfato e hidronio producidos pueden combinarse generando ácido sulfúrico, reduciendo los valores de pH por debajo de 2.0 y valores de Eh < +0.08 V (Ritcey, 1989; Ferguson, 1990; Sanzalone, 1996).

Por el contrario, la presencia de minerales con alto contenido de carbonatos, como la calcita (CaCO_3), dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) o minerales silicatados como la anortita ($\text{CaAl}_2\text{SiO}_8$) tienen la capacidad de neutralizar la acidez producida por los sulfuros contenidos en los jales. (Ritcey, 1989; Lin, 1997). La disolución de CaCO_3 se lleva a cabo a $\text{pH} > 6.3$ consumiendo así un mol de H^+ por cada mol de calcita (7):



Estudios realizados por Armienta *et al.* (2003) sugieren que los jales el Fraile presentan un alto potencial de formación de drenaje ácido rico en metales, constituyendo un riesgo potencial al ambiente y a la misma comunidad de El Fraile.

2.6 PREDICCIÓN DE REACCIONES

Cuando en una disolución coexisten formas antagónicas de dos (o más) sistemas homólogos, puede tener lugar un reajuste entre ambos sistemas, dando lugar al *intercambio de una partícula característica*, este reajuste entre los sistemas es conocido como *reacción química*.

SISTEMA	DONADOR	ACEPTOR	PARTÍCULA CARACTERÍSTICA
Ácido/Base	Ácido	Base	Protón H^+
Base/Ácido	Base	Ácido	Hidroxilo OH^-
Complejo/Catión	Complejo	Catión	Ligando
Red/Ox	Reductor	Oxidante	Electrón e
Precipitado/Catión	Precipitado	Catión	Anión
Precipitado/Anión	Precipitado	Anión	Catión

Tabla 2.1. Tipos de Sistemas (Vicente Pérez, 1979).

Cuando se conoce la *fuerza* (donadora o receptora) de los sistemas en interacción, es posible predecir termodinámicamente la reacción que ocurrirá entre ellos. Esta predicción abarca dos aspectos, uno cualitativo y otro cuantitativo: el primero comprende la *posibilidad y el sentido de la reacción*; el segundo, la *cuantitatividad o rendimiento* de la misma.

Fuerza de un sistema

En los sistemas AX/A ó $\downarrow AX/A$ la *fuerza donadora* está dada por la *constante de donación de X o de disociación de AX*, también conocida como *producto de solubilidad K_s* , en el sistema $\downarrow AX/A$. El valor de estas constantes coincide con la concentración molar de la partícula característica X, cuando

$$(AX)=(A)=1M$$

De esta manera, el sistema HAc/Ac^- , con $pK_d=4.8$, es un donador de iones H^+ más fuerte que el sistema HBO_2/BO_2^- , con $pK_d=9.2$; lo que quiere decir que el ácido acético es más fuerte que el ácido bórico.

La *fuerza receptora* está dada por la *constante de captación de X o de formación de AX*. Así, el sistema HBO_2/BO_2^- , con $\log K_f=9.2$, es un receptor de H^+ más fuerte que el sistema HAc/Ac^- , con $\log K_f=4.8$; lo que quiere decir que el borato es una base más fuerte que el acetato.

En los sistemas red/ox la *fuerza receptora de electrones o fuerza oxidante* está dada por el *potencial normal*, que coincide con el potencial de equilibrio del sistema cuando $(Red)=(Ox)=1M$. De esta forma, el sistema Fe^{3+}/Fe^{2+} , con $E^\circ=0.77V$, es un *receptor de electrones* más potente (más oxidante) que el sistema Sn^{4+}/Sn^{2+} , con $E^\circ=0.15V$; esto significa que el ión férrico es más oxidante que el ión estánico y, a su vez, el ión estánico es más reductor que el ferroso.

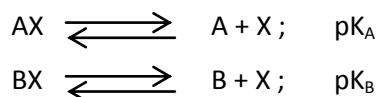
De los ejemplos anteriores puede deducirse, como *regla general*, que *cuanto más fuerte es un ácido, más débil será su base conjugada*; así mismo *cuanto más oxidante sea la forma oxidada de un sistema red/ox, menos reductora será la forma reducida conjugada*.

Generalizando, en un sistema cualquiera AX/A ó $\downarrow AX/A$, si el equilibrio está desplazado hacia la derecha (donador fuerte) no puede estarlo hacia la izquierda (receptor débil), en otras palabras: en *cualquier sistema químico, cuanto más fuerte sea el donador, más débil será el receptor conjugado*.

Possibilidad y sentido de una reacción

1. Sistemas AX/A

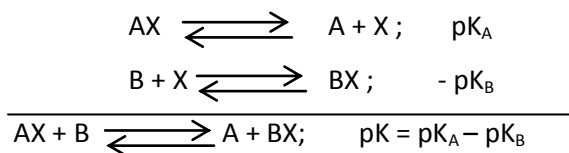
Considerando las distintas posibilidades de reacción entre dos sistemas AX/A, a continuación se estudian las interacciones entre los sistemas



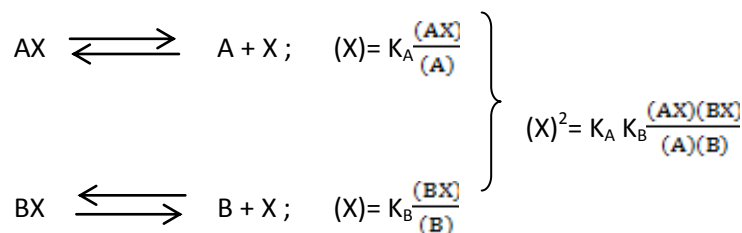
Suponiendo que $pK_A < pK_B$, es decir, que AX es un donador de X más fuerte que BX, se pueden presentar los siguientes casos:

a) Mezclas de AX y B

AX cederá partículas X a B:



La reacción progresará hasta que alcance una concentración característica o pX en equilibrio con ambos sistemas:



Tomando logaritmos y pasando a pX y pK , resulta la expresión

$$pX = \frac{1}{2} \left(pK_A + pK_B + \log \frac{(A)(B)}{(AX)(BX)} \right)$$

Cuando se mezclan cantidades equivalentes o estequiométricas de AX y B, en el equilibrio $(AX)=(B)$ y $(A)=(BX)$; este hecho permite calcular el valor del pX del *punto de equivalencia* de la reacción:

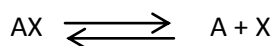
$$pX = \frac{1}{2} (pK_A + pK_B)$$

b) Mezclas de A y BX

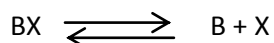
La reacción $A + BX \rightleftharpoons AX + B$ es inversa de la anterior, y su constante de equilibrio también lo será. Dado que AX es un donador de X más fuerte que BX, es evidente que la reacción $AX+B$, antes considerada, estará desplazada hacia la derecha, y la reacción $A+BX$, ahora considerada, apenas se llevará a cabo y será poco cuantitativa.

c) Mezclas de AX y BX

Al ser AX un donador de X más fuerte que BX, el equilibrio



influirá en la disociación de BX desplazando el siguiente equilibrio hacia la izquierda



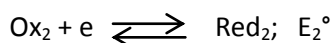
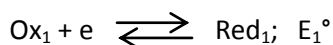
de forma tal que la presencia de AX previene la disociación de BX. Esta acción es conocida como el *efecto de ión común*.

d) Mezclas de Ay B

Ya que no existen partículas X en disolución, no existe posibilidad de intercambio de las mismas entre las formas receptoras puras de los sistemas, por lo que no tendrá lugar ninguna reacción. Esta afirmación, sin embargo, no comprende las mezclas de dos bases (receptores de H^+) en medio acuoso, dadas las propiedades ácido-base del agua como disolvente.

2. Sistemas Red/Ox

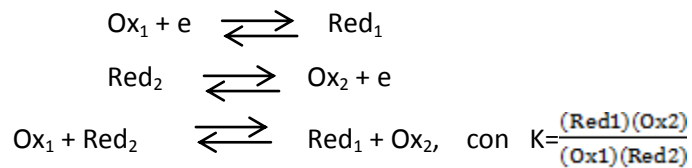
Considerando ahora las posibles interacciones entre los sistemas red/ox:



Suponiendo que Ox_1 es un oxidante más fuerte que Ox_2 ($E_1^\circ > E_2^\circ$) se presentan las siguientes posibles interacciones:

a) Mezclas de Ox_1 y Red_2

Ox_1 toma electrones de Red_2 según el esquema



dicha reacción transcurrirá hasta que el potencial redox de equilibrio, E , satisfaga a los dos sistemas:

$$\left. \begin{array}{l} E = E_1^\circ + 0.06 \frac{(Ox_1)}{(Red_1)} \\ E = E_2^\circ + 0.06 \frac{(Ox_2)}{(Red_2)} \end{array} \right\} 2E = E_1^\circ + E_2^\circ + 0.06 \log \frac{(Ox_1)(Ox_2)}{(Red_1)(Red_2)}$$

$$E = \frac{1}{2} \left(E_1^\circ + E_2^\circ + 0.06 \log \frac{(Ox_1)(Ox_2)}{(Red_1)(Red_2)} \right)$$

b) Mezclas de Red_1 y Ox_2

La reacción $Red_1 + Ox_2$ es inversa de la anterior y su constante de equilibrio también lo será. En el caso considerado (Ox_1 más oxidante que Ox_2) esta reacción será poco cuantitativa.

c) Mezclas de Ox_1 y Ox_2 o de Red_1 y Red_2

En un disolvente inerte, desde un punto de vista red/ox no se llevará a cabo ningún intercambio de electrones, por lo que no hay posibilidad de reacción. No obstante, debido a que el agua no es un disolvente totalmente inerte en reacciones redox, en medio acuoso puede haber intercambio de electrones.

Cuantitatividad

Cuando se conocen las concentraciones iniciales de los reactivos y la constante de reacción es posible calcular la *cuantitatividad termodinámica* que puede alcanzarse en el caso de que la reacción transcurra de acuerdo con las predicciones termodinámicas y una vez que se alcance el equilibrio.

Hay que tomar en cuenta que este cálculo corresponde a la realidad sólo en el caso de las reacciones que alcanzan el equilibrio termodinámico, no así en el caso de reacciones excesivamente lentas o que nunca llegan a alcanzar la situación de equilibrio termodinámico por impedimentos cinéticos.

2.7 FENÓMENO DE ADSORCIÓN

La adsorción y desorción de metales son procesos cruciales en la remediación de suelos, aguas superficiales y acuíferos contaminados. En la superficie de los minerales que conforman los suelos se llevan a cabo reacciones que regulan algunas de las características más importantes de los mismos, entre ellas, su capacidad de retención o sorción.

La modelación del transporte de contaminantes, que necesariamente incluye parámetros de adsorción, tiene como usos importantes como la predicción de dirección y velocidad de la migración de contaminantes en aguas superficiales y subterráneas. Es bien sabido que la adsorción es un proceso importante en la movilidad de metales en ríos y arroyos, sin embargo, el mecanismo y sus interacciones no es muy bien conocido.

La adsorción es un proceso mediante el cual una entidad química (átomos, moléculas o iones) es arrancada de una fase líquida o gaseosa y retenidos en la superficie de un sólido por enlaces químicos y/o físicos (Soil Science Society of America, 1996, p.2). La adsorción depende de la afinidad entre una sustancia (*adsorbato*) y una superficie (*adsorbente*). Se trata de un fenómeno espontáneo y exotérmico, por lo que, si el proceso de adsorción es favorable, el cambio de entalpía tiene que ser negativo.

La adsorción resulta de un equilibrio entre las fuerzas en la superficie del adsorbente y la energía cinética de las moléculas adsorbidas. Las fuerzas en la superficie del adsorbente son las encargadas de inmovilizar a las moléculas adsorbidas. Es común la clasificación de la adsorción, con base en la naturaleza de la interacción adsorbato/adsorbente, en adsorción física (*fisisorción*) y adsorción química (*quimisorción*).

La adsorción física es resultante de interacciones químicas secundarias o residuales (tipo Van der Waals), caracterizándose por un bajo calor de interacción, ninguna o casi ninguna acción de selección entre el adsorbente y el adsorbato, siendo posible la formación de multicapas. En estos casos, la molécula adsorbida no está fija en un lugar específico de la superficie, sino que se encuentra libre de trasladarse dentro de la interfase. La adsorción química se debe a interacciones químicas primarias (por ejemplo, covalentes) entre el adsorbente y el adsorbato. Existe selectividad, formándose compuestos de superficie. Apenas una camada puede ser adsorbida.

La adsorción puede caracterizarse en relación a la especificidad entre el adsorbato y el adsorbente. La adsorción no específica ocurre en respuesta a la atracción puramente electrostática. Es rápida y rápidamente reversible, no pudiendo revertir el signo de la carga original del adsorbente. En la adsorción específica, la

contribución electrostática puede ser irrelevante y especies adsorbidas específicamente pueden aumentar, reducir, anular o revertir la carga original del adsorbente. Es relativamente lenta e irreversible.

Varios factores pueden contribuir al proceso de adsorción, tales como, atracción electrostática, enlaces covalentes, puentes de hidrógeno, interacciones no polares entre el adsorbato y especies interfaciales, interacciones laterales entre las especies adsorbidas, etc.

Todos los sólidos que componen el material de un acuífero pueden actuar como adsorbentes, sin embargo aquellos que cuenten con una mayor área superficial adsorberán mayor cantidad de solutos disueltos en el agua debido a que el tamaño del sólido y su naturaleza determinan su capacidad adsorbente. Los minerales que presentan mayor área superficial son las arcillas y los oxi-hidróxidos (Appelo, 1993).

Los óxidos, en especial los de Si, Al, y Fe, son los compuestos más abundantes de la corteza terrestre. Son reconocidos como los adsorbentes dominantes en la naturaleza por su tendencia a ser dispersados finamente y su capacidad de sorber a la mayoría de las especies químicas. En presencia de agua, la superficie de estos óxidos es cubierta por grupos hidroxilo (OH). En la figura a continuación se esquematiza un óxido hipotético:

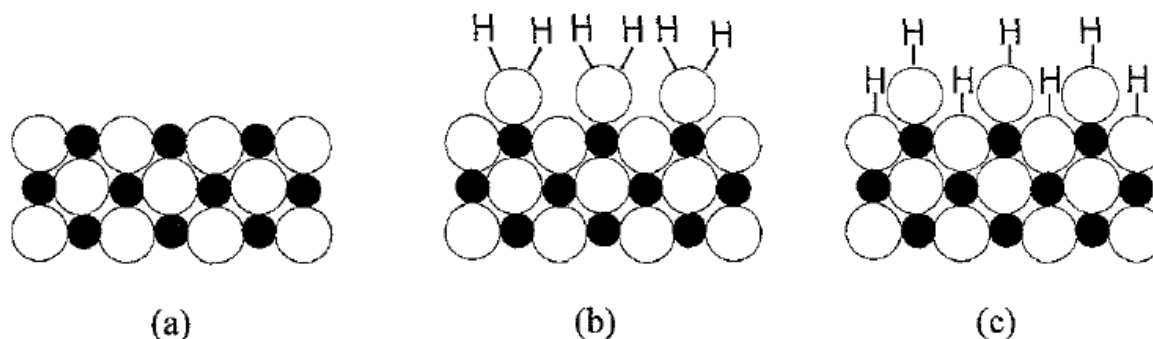


Fig.

2.2. Representación esquemática de una sección transversal de un óxido metálico (P. Schnidler, 1981).

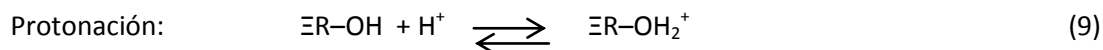
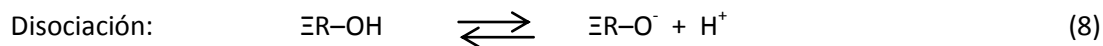


- (a) Los iones metálicos presentan vacantes en su esfera de coordinación en la superficie.
- (b) Estas vacantes son ocupadas por moléculas de agua.
- (c) Los protones presentan una redistribución de los grupos hidroxilo.

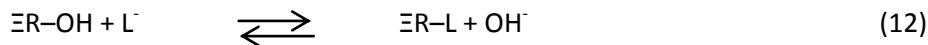
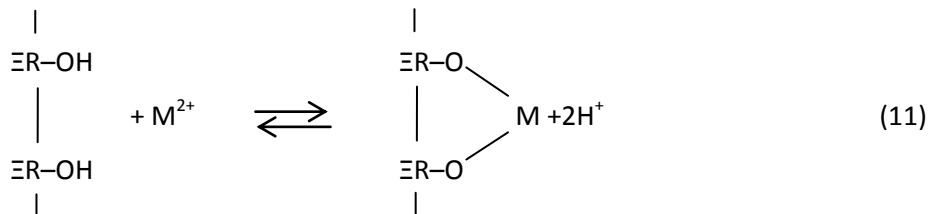
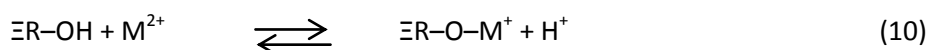
Este fenómeno se lleva a cabo en las superficies de óxidos metálicos, sin embargo, también puede ser atribuido a superficies de sulfuros, carbonatos y fosfatos (Stum, 1992).

Un estudio realizado por Stipp y Hochella (1991), demuestra que la calcita (CaCO_3) expuesta al agua, contiene grupos funcionales ECO_3H y ECaOH .

Los grupos hidroxilo presentes en la superficie de óxidos y carbonatos (representados por $\Xi\text{R-OH}$, donde ΞR puede ser el catión Fe, Al o Ca de la superficie) pueden protonarse o disociarse, según las condiciones del medio en que se encuentren.



Además de estas reacciones, los grupos OH en la superficie pueden formar también complejos con metales (cationes M^{2+}) de forma análoga a la formación de complejos en solución (Drever 1997) como se presenta en (10) y (11), o bien, puede tener lugar la adsorción de aniones a la superficie por intercambio de ligandos (12).



La intensidad con la que los iones presentes en una solución interactúan con la fase sólida de los suelos depende de varios factores:

- *La concentración del ión en la solución externa.* El ión diluido tenderá a ser más adsorbido que el concentrado, dado que la actividad de los iones aumenta con su dilución.
- *El grado de hidratación.* El ión menos hidratado es adsorbido preferentemente.
- *La valencia del ión.* Los iones polivalentes son adsorbidos con mayor facilidad que los monovalentes.
- *El pH.* La adsorción de metales se ve regulada por el pH. Pequeños cambios en el pH son causa de un aumento o decremento en la concentración de metales disueltos.

De esta manera, debido a la existencia de cargas, las superficies de los minerales muestran propiedades particulares que condicionan su estado en las soluciones o dispersiones del suelo o del medio en el que se encuentran. Así, los minerales pueden hallarse en estado disperso (partículas de igual carga se repelen) o floculado (cargas neutralizadas de distinto signo), en este último caso al aglomerarse las partículas con otras se forman agregados. En estado disperso, la nube iónica se relaja y las partículas de minerales sometidas a fuerzas de repulsión electrostática se rigen por un movimiento browniano. Esta agitación produce el desplazamiento del conjunto formado por la partícula y todos los iones que se hallan a su alrededor.

El movimiento de los iones periféricos resulta en un potencial electroquímico, que caracteriza la aptitud de los iones para reaccionar químicamente, dando lugar a los fenómenos de intercambio iónico.

Punto de carga cero (pzc)

El punto isoeléctrico (o punto de carga cero) describe la condición cuando la densidad de la carga eléctrica en una superficie es cero. Durante muchos años se pensó que los suelos y minerales de carga variable estaban caracterizados por un único punto de carga cero (PZC, *point of zero charge*) y que éste sólo era función del equilibrio de ionización de los protones de los ligandos agua en la superficie. En la actualidad, se consideran otros puntos de carga cero que involucran reacciones de intercambio catiónico, formación de complejos y disolución de otros metales (Parker et al., 1979).

Una superficie puede adquirir carga mediante un mecanismo que involucra un proceso de 2 etapas (Parks, 1962). En la primera etapa, la exposición al agua de los átomos en la superficie del mineral da lugar a la formación de una superficie hidratada sin carga. Posteriormente, en la segunda etapa, por medio de la protonación – disociación de los sitios de la superficie, se adquieren cargas positivas o negativas.

Los puntos de carga cero son valores de pH en los que algunos componentes de la carga superficial se hacen cero. Existen 3 puntos de carga cero (Parker et al., 1979):

- PZC Punto de carga cero, que describe la condición cuando la densidad de carga eléctrica en una superficie es igual a cero.
- PZNPC Punto de carga neta de protones cero, que describe la condición cuando la densidad de carga eléctrica debida a la ionización de protones de la superficie es igual a cero.
- PZNC Punto de carga neta cero, que describe la condición bajo la cual la concentración total de sitios de superficie aniónica igualan a la concentración total de sitios de superficie catiónica.

El PZC tiene un papel importante en la formación de agregados del suelo y en la retención de los iones adsorbidos, especialmente en suelos de carga variable.

Adsorción de aniones

Se puede considerar a la adsorción de aniones como una competencia por los sitios de superficie entre los aniones y los grupos OH⁻ presentes en una solución. A valores bajos de pH, la adsorción de aniones es máxima, mientras que a valores altos de pH es mínima. Lo anterior ocurre en superficies de óxidos de hierro (fig. 2.3) así como las superficies de calcita (fig. 2.4).

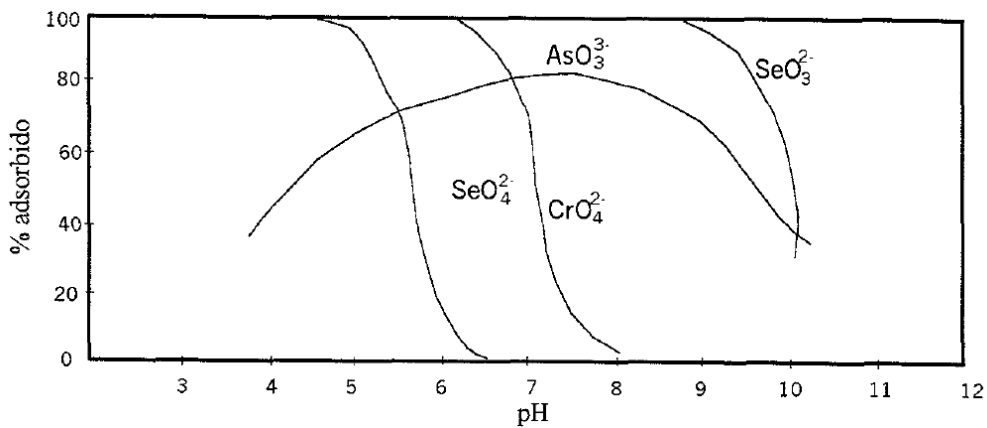


Fig. 2.3. Adsorción de algunos aniones en función del pH en superficies de oxi-hidróxidos de Fe.

(Dzombak y Morel, 1990; Drever, 1997; Romero, 2000)

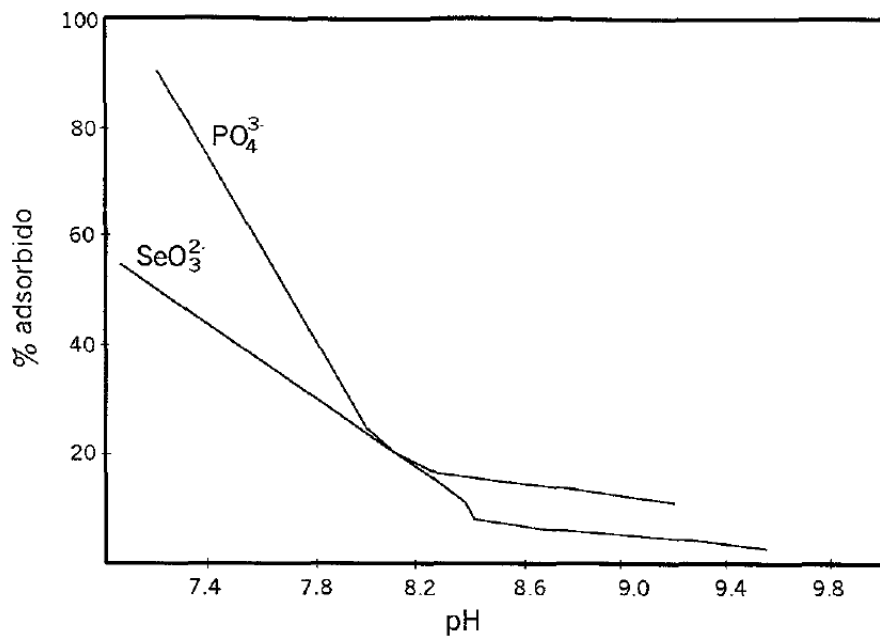


Fig. 2.4. Adsorción de algunos aniones en función del pH, en superficies de calcita.

(Zachara et al., 1993; Romero, 2000)

La observación más común es que la mayor adsorción aniónica se presenta a un pH igual al primer pK del anión, independientemente de la carga del sólido. La correlación entre los valores de pH y pK, y la forma de la curva de adsorción (Fig. 2.3) proporcionan un resumen del comportamiento de una amplia gama de aniones de ácido débil. Según progresa la adsorción, la superficie del mineral se va cargando más negativamente, lo que dificulta el enlace de aniones adicionales. Las mismas superficies difieren en la densidad de lugares de ligandos así como en el punto de carga cero y en la reactividad química de los puntos de intercambio. Dentro de los factores que participan en la interacción entre aniones y superficie se encuentran la concentración del ión en solución, el grado de hidratación del ión o la superficie así como el pH de la solución (Parker et al., 1979).

Adsorción de Arseniatos (As(V))

En el agua, los estados de oxidación más comunes del arsénico son As(V) o arseniato y As(III) o arsenito. Las especies de As(V) prevalecen en aguas superficiales y ambientes aerobios y dentro del intervalo de pH natural del agua se encuentran cargadas negativamente. Debido a estas propiedades eléctricas, las eficiencias de remoción de especies de As(V) son generalmente altas.

Los óxidos de hierro son excelentes adsorbentes de una gran variedad de especies químicas, incluyendo iones metálicos (Breeuwsma y Lykelma, 1973; Kinniburgh *et al.*, 1975), aniones inorgánicos (Hingston, 1981) y algunos compuestos orgánicos (Tipping, 1981). El inconveniente principal de utilizar óxidos de hierro puros en polvo para la remoción de arsénico radica en la dificultad de separar estos óxidos de hierro saturados con arsénico de la fase acuosa y la posterior disposición de los lodos resultantes.

La mayoría de los datos indican que los arseniatos se adsorben en las superficies de oxi-hidróxidos de Fe preferiblemente a pH ácido, mientras que a valores de pH > 6 -7, la adsorción decrece notablemente (Romero, 2000). Esto se debe a que bajo condiciones alcalinas, los oxi-hidróxidos tienen una carga variable, sin embargo, desarrollan cargas negativas en su superficie al pasar de valores de pH ácidos a alcalinos, limitando la adsorción de arseniatos entre otros aniones (Langmuir, 1997).

Por otro lado, el arsénico también es adsorbido en las superficies de arcillas como As(III) y As(V) (Manning y Goldberg, 1997), y en la superficie de carbonatos como la calcita, aunque la cantidad adsorbida es mucho menor que en el caso de los óxidos e oxihidróxidos de hierro (Goldberg y Glaubig, 1988). Las reacciones de adsorción y desorción entre arseniato y superficies en óxidos de hierro son particularmente importantes ya que esa fase mineral es muy común como recubrimiento de otras fases sólidas, y porque el arseniato se adsorbe fuertemente sobre las superficies de los óxidos de hierro en condiciones ácidas o con pH próximos a los valores neutros. Sin embargo, la desorción de arseniato de dichas superficies ocurrirá en el caso de pH con valores alcalinos. La desorción del arsénico adsorbido en la fase sólida está condicionada por los cambios en pH, la ocurrencia de reacciones redox, la presencia de iones competitivos y los cambios en la estructura cristalina de la fase sólida.

Adsorción de cationes

Al contrario que la adsorción de aniones, la adsorción de cationes puede considerarse como una competencia por los sitios de superficie entre los cationes y los iones hidronio presentes en la solución. Como puede observarse en las figuras a continuación, la adsorción de cationes es mínima a valores bajos de pH y máxima con valores altos, contrario al comportamiento de adsorción de aniones.

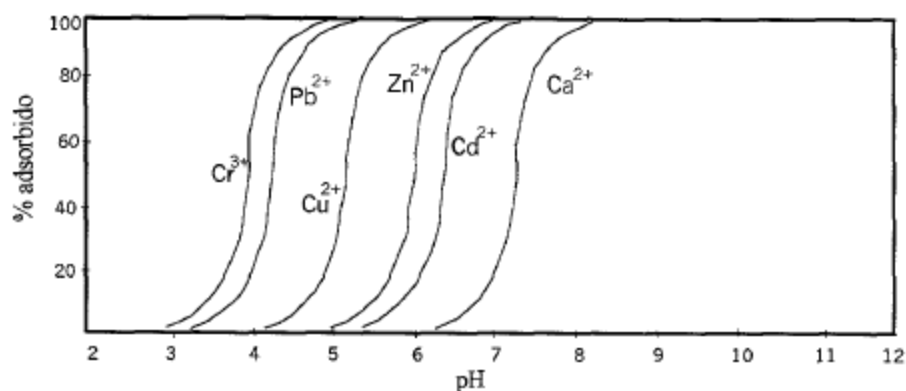


Fig. 2.5 Adsorción de cationes en función del pH en superficies de oxi-hidróxidos de Fe.

(Dzombak y Morel, 1990; Drever, 1997; Romero, 2000)

2.8 MOVILIDAD DE METALES

Existe una gran diversidad en los procesos que influyen sobre la movilización de los metales, llevando a éstos de la fase acuosa a la sólida y viceversa. La oxidación de minerales sulfurados provenientes de desechos mineros genera drenaje ácido de minas (DAM) y produce, a su vez, altas concentraciones de sulfuros y metales en solución (Ritcey, 1989; Salomons, 1995).

Bajo ciertas condiciones fisicoquímicas, algunos metales asociados a sedimentos y partículas suspendidas pueden ser liberados a un medio acuático a través de su movilización por difusión vertical (Connell y Miller 1984). Los principales factores que controlan la movilización de metales se describen a continuación:

- **Concentraciones elevadas de solutos.** Altas concentraciones de iones pueden competir por los sitios de adsorción sobre partículas sólidas, desplazando a los iones metálicos adsorbidos.
- **Cambios en las condiciones redox.** El decremento en el potencial de oxidación en los sedimentos provoca alteraciones en la especiación de los metales y, por lo tanto, cambios en su solubilidad en agua. Bajo condiciones reductoras, los metales traza pueden presentarse como: complejos sulfurosos de Cd, Hg y Pb; complejos orgánicos de Fe y Ni; complejos clorados para Mn; complejos hidróxidos para Cr. Bajo condiciones oxidantes la solubilidad de iones metálicos es influida por un cambio gradual de sulfuros metálicos a hidróxidos, carbonatos, oxihidróxidos, óxidos o silicatos.
- **Cambios de pH.** La reducción de pH permite la disolución de carbonatos e hidróxidos, así como el incremento en la desorción de cationes metálicos debido a la competencia con los iones hidrógeno.
- **Presencia de agentes complejantes.** Los metales y metaloides pueden formar complejos estables y/o solubles con algunas especies naturales y sintéticas, así como ser adsorbidos a partículas sólidas.
- **Transformación Bioquímica.** Las transformaciones bioquímicas permiten la transferencia de metales presentes en los sedimentos hacia la fase acuosa o su ingesta por organismos acuáticos y su posterior liberación vía productos de descomposición.

Según Rose (1990), la movilidad de los elementos As, Cu, Fe, Pb, S y Zn, así como de sus productos de alteración, puede resumirse en la siguiente tabla:

ELEMENTO	MOVILIDAD	PRODUCTOS DE ALTERACIÓN
Arsénico (As)	En ambientes donde predomina la oxidación está controlada por la coprecipitación con óxidos de Fe.	Óxidos de Fierro.
Cobre (Cu)	Moderada. Es controlada principalmente por la adsorción por óxidos de Fe, Mn y materia orgánica, así como por precipitación por hidrólisis a pH>5.	Sulfuros, óxidos, carbonatos básicos, sulfatos y silicatos.
Fierro (Fe)	Moderada para Fe ²⁺ . Muy baja para Fe ³⁺ .	Óxidos de Fierro.
Plomo (Pb)	Relativamente baja. Restringida por la tendencia a ser adsorbido por óxidos de Fe, Mn, así como por materia orgánica insoluble.	Anglesita, cerusita, piromorfita, plumbojarosita, sulfatos de plomo y óxidos de fierro y manganeso.
Azufre (S)	La movilidad de los sulfatos es extremadamente alta, es limitada únicamente por el potencial de oxidación que al disminuir provoca la reducción de sulfatos a sulfuros.	Jarosita, sulfatos de Ca, y complejos de azufre solubles.
Zinc (Zn)	La movilidad del zinc es alta y se encuentra limitada por la tendencia a ser adsorbido por MnO ₂ y materia orgánica insoluble.	Sulfatos de Zn, carbonatos y óxidos de fierro y manganeso.

Tabla 2.2. Movilidad de As, Cu, Fe, S y Zn en ambientes acuosos.

El drenaje ácido de mina (DAM) juega un papel primordial en la solubilización, transporte y liberación de metales al entorno. Estudios realizados por Simms *et al.* (2000) comprueban el incremento en la liberación y movilización de metales en jales previamente oxidados al momento de ser inundados, tal es el caso de los jales El Fraile en época de lluvias.

Arsénico

En aguas naturales, las especies importantes del arsénico son As⁰, H₃AsO₃, H₂AsO₄⁻, HAsO₄²⁻, con estados de oxidación 0, III, V y V, respectivamente. La presencia de arsénico en el agua depende principalmente de la disponibilidad del arsénico en los materiales geológicos en contacto con el agua o de la existencia de fuentes de contaminación (Cherry *et al.*, 1979).

3. METODOLOGÍA

3.1. RECOLECCIÓN Y PROCESAMIENTO DE LAS MUESTRAS

Con la finalidad de evaluar la liberación de metales y metaloides tóxicos de los jales al entorno, se recolectaron muestras sólidas de jales así como lixiviados naturales y muestras de agua de las salidas de drenaje de las presas. La zona donde se realizó el muestreo de agua superficial se dividió en tres áreas debido a que la topografía de la presa de jales permite identificar la dirección de algunos escurrimientos superficiales.

Muestras de Agua

La obtención de muestras de agua se realizó durante la época de lluvias, tomando en cuenta los protocolos de muestreo ambientales. Se emplearon botellas de polietileno para su recolección, previamente lavadas en el laboratorio con HCl al 10% y posteriormente enjuagadas con agua desionizada, en el momento del muestreo se enjuagaron tres veces con el agua a muestrear y después se procedió a tomar la muestra. Se recolectaron un total de cinco muestras de las cuales tres fueron de lixiviados naturales y las otras dos correspondientes a las salidas de agua del drenaje de las presas. Cada una de las muestras consistió en la toma de una cantidad de 1L para el análisis de iones; y una de 0.5 L acidificada con ácido nítrico (HNO_3) concentrado, hasta un $\text{pH} \leq 2$ para realizar el análisis de metales. Las botellas fueron almacenadas en un recipiente térmico con hielo para mantener una temperatura cercana a los 4°C , y posteriormente refrigeradas hasta su análisis. Antes de ser analizadas se realizó una filtración de las muestras al vacío utilizando un filtro de $0.45\mu\text{m}$

Muestras de Jales

Se recolectaron seis muestras de jales empleando bolsas plásticas para su recolección y una pala previamente enjuagada con agua desionizada antes de tomar cada una de las muestras. Una vez recolectada una muestra, cada bolsa fue sellada y marcada para su identificación. La preparación mecánica de las muestras consistió en el tamizado y cuarteado de la muestra sólida para su posterior extracción y análisis.

Procedimiento de extracción para la obtención de lixiviados sintéticos

La extracción de las muestras de jales tomadas se realizó conforme lo indica el protocolo de la NOM-141-SEMARNAT-2003. Dicha norma indica que la proporción de agua : sólido durante el proceso de extracción debe ser de 20 : 1. Partiendo de esta base, a 10g de cada muestra se añadieron 200 mL de agua desionizada; los matraces se agitaron durante 18 horas a una velocidad de 30 rpm. Posteriormente se realizó una filtración de las muestras al vacío utilizando un filtro de $0.45\mu\text{m}$. El filtrado se recolectó en botellas de polietileno previamente lavadas con HCl al 10% y enjuagadas con agua desionizada; de cada muestra 100 mL del filtrado se destinaron al análisis de iones y los otros 100 mL fueron acidificados con ácido nítrico (HNO_3) concentrado hasta un valor de $\text{pH} \leq 2$ para realizar el análisis de metales en solución.

De manera paralela, con el fin de evaluar si la extracción de los jales realizada conforme lo indica la NOM-141-SEMARNAT-2003 es comparable con aquella que se da al transcurrir un mayor tiempo de interacción y llegar a condiciones de equilibrio (mayor similitud con los procesos naturales), se realizó otra extracción de las muestras de jales. Para estas extracciones se manejaron las mismas condiciones descritas por la NOM-141-SEMARNAT-2003, modificando únicamente el tiempo de agitación, en donde las muestras se agitaron durante 8 días, hasta alcanzar condiciones de equilibrio.

Experimentos de adsorción

Con el fin de estudiar las rocas de la zona y evaluar su eficacia para llevar a cabo el tratamiento pasivo de los lixiviados, se realizaron experimentos de adsorción utilizando las muestras de lixiviados naturales y rocas de la zona en estudio. Dichos experimentos consistieron en la interacción de los lixiviados naturales con terreros y rocas de la zona. Las diferentes rocas utilizadas fueron lutita calcárea y roca caliza, recolectadas de los alrededores de los jales en estudio y terreros de la mina “La Concha”, ubicada a menos de 10 km de los jales “El Fraile”.

Los lixiviados se colocaron en agitación durante 8 días, tiempo durante el cual interactuaron con los tres tipos diferentes de roca escogidos.

Preparación de las muestras para experimentos de adsorción

Según los trabajos de investigación realizados por Griffin et al. (1986), la relación óptima de lixiviado: material para la realización de experimentos de adsorción es de 20 : 1. Tomando en cuenta esta relación óptima y la alta heterogeneidad de las muestras de roca del área de estudio, se establecieron los siguientes escenarios de interacción con la misma relación de lixiviado: material para llevar a cabo los experimentos de adsorción, pero variando el tipo de material utilizado como adsorbente:

Tipos de Adsorbente	Relación Lixiviado : Material
Terreros	200 mL de lixiviado : 10.0 g de material
Lutita	200 mL de lixiviado : 10.0 g de material
Caliza	200 mL de lixiviado : 10.0 g de material

Tabla 3.1 Escenarios de interacción. Relación lixiviado-material en experimentos de adsorción

Tras la interacción de los lixiviados con los diferentes tipos de superficie de adsorción, los lixiviados tratados se analizaron siguiendo la metodología descrita anteriormente.

Tamaño de las partículas del material utilizado como adsorbente

En la naturaleza, de acuerdo a Schnoor (1996), no existe una referencia sobre el tamaño de las partículas que interaccionan con las aguas subterráneas y superficiales. Debido a procesos de meteorización e intemperismo físico y químico de las rocas, el tamaño de partícula puede variar desde los 4 μm hasta 1 mm de diámetro. Partiendo de este hecho de heterogeneidad, se decidió arbitrariamente utilizar partículas con diámetro entre los 63 y 125 μm .

3.2. MÉTODOS ANALÍTICOS

3.2.1. ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN ATÓMICA (AAS)

Esta técnica se utilizó para determinar la cantidad de cadmio y arsénico (en este último caso por generación de hidruros) disueltos en las muestras de lixiviados naturales y en los lixiviados resultantes de los experimentos de adsorción. Las determinaciones fueron realizadas en el Laboratorio de Química Analítica del Instituto de Geofísica y el equipo utilizado fue un espectrofotómetro de absorción atómica Perkin Elmer AAnalyst 200.

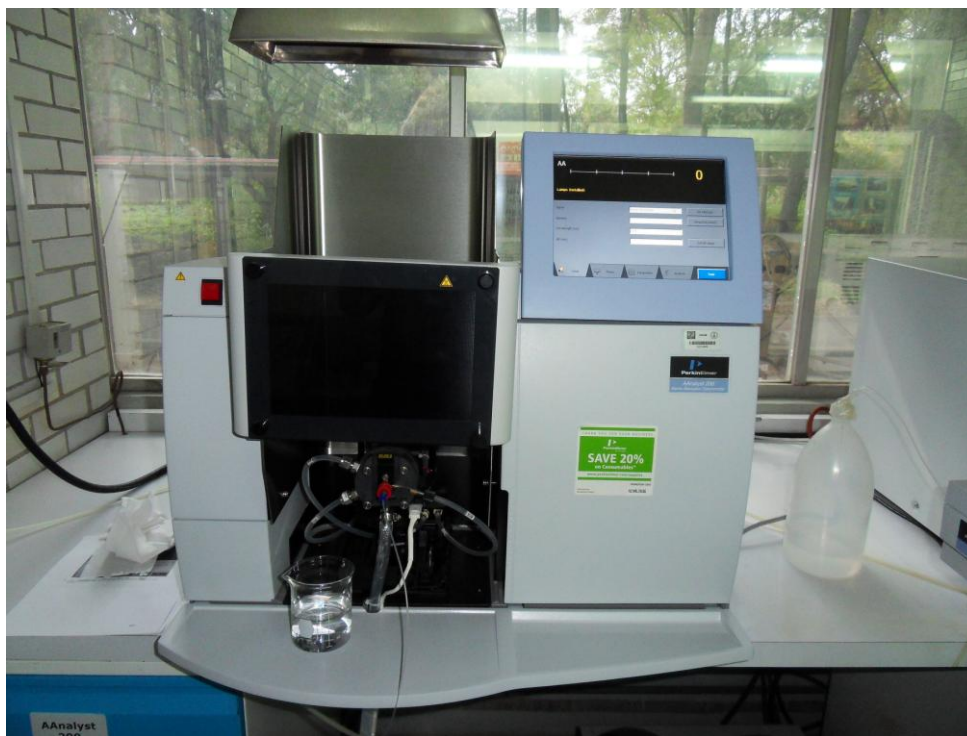


Fig. 3.1 Espectrofotómetro de Absorción Atómica Perkin Elmer AAnalyst 200.

Principio del método:

Cada elemento tiene un número específico de electrones, que junto con su núcleo atómico dan una estructura orbital al átomo, también única para cada elemento. La configuración orbital normal para cada átomo es la de más bajo contenido energético y se conoce como estado fundamental.

En el análisis de una muestra por espectroscopía de absorción atómica la muestra es atomizada y disparada a través de una llama; utilizando una lámpara cuyo cátodo contiene al analito, un haz de luz es lanzado a través

de la llama donde se dispersa la muestra, posteriormente, mediante un monocromador se selecciona y transmite la longitud de onda deseada hacia un detector, que mide la cantidad de luz que no fue absorbida por la muestra.

La absorción depende de la presencia de átomos libres no excitados y, en general, la relación entre átomos no excitados y átomos excitados, en un momento determinado, es muy alta. Debido a que la longitud de onda del haz de luz es característica de cada elemento a determinar, la energía luminosa absorbida por los átomos no excitados presentes en la muestra es una medida de la concentración del analito en la muestra. Cuando a un átomo se le suministra energía suficiente para que sus electrones de la capa externa pasen a un nivel de mayor energía, se produce una absorción de luz que le permite permanecer en estado excitado.



Una vez que el electrón alcanza un nivel superior de energía – permitiendo la existencia del átomo excitado – puede regresar a la capa externa original, o sea, a su nivel original de energía, emitiendo una energía igual a la absorbida cuando fue excitado.



La atomización de la solución sobre una llama permite eliminar sustancias interferentes que podrían acompañar a los iones que se pretende analizar. La fuente de luz permite irradiar los átomos con luz de longitud de onda igual a la requerida para excitarlos. De esta manera, la luz absorbida es proporcional a la concentración del metal en la muestra analizada.

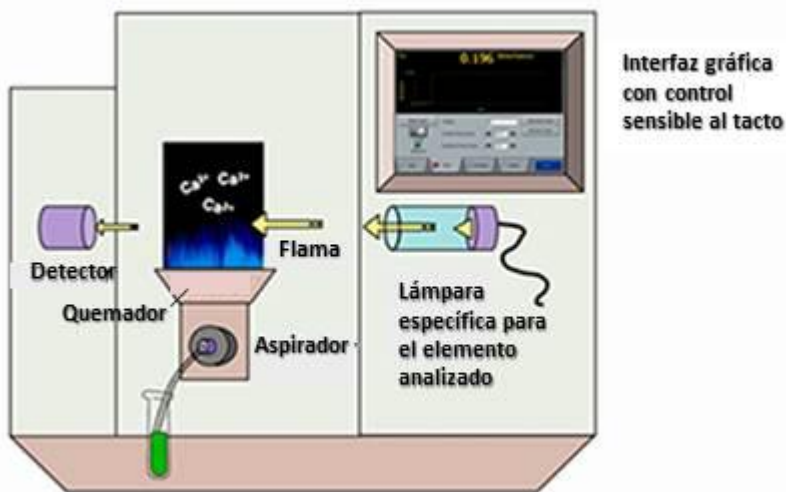


Fig. 3.2 Representación esquemática de un espectrofotómetro de absorción atómica AAnalyst 200.

Inicialmente se hace pasar el rayo de luz a través de la llama sin muestra y posteriormente con muestra. Como la absorción de luz es proporcional a la concentración del metal, la disminución en intensidad registrada por el detector permite medir la concentración del metal en la muestra, comparando la absorción de luz de la muestra con curvas de calibración realizadas previamente (Douglas, A., 2008).

Cuantificación

La absorbancia “A” es el término más conveniente para caracterizar la absorción de luz en la espectrofotometría de absorción, esto debido a que guarda una relación lineal con la concentración que se encuentra definida por la ley de Beer:

$$A=\epsilon lc$$

donde “ ϵ ” es el coeficiente absorptividad, característico para cada especie que actúa como absorbente; “l” es la longitud del paso de luz ocupado por la celda de absorción y “c” es la concentración de las especies absorbentes en la celda.

Utilizando esta relación lineal entre concentración y absorbancia es posible determinar concentraciones de las muestras de interés, para lo cual se construyen curvas de calibración con estándares de concentraciones conocidas.

Determinación de Arsénico por Espectrofotometría de Absorción Atómica –Generación de Hidruros

Con el fin de eliminar la interferencia matriz y disminuir el límite de detección se utiliza el Sistema de Generación de Hidruros. En esta técnica, se generan hidruros gaseosos de algunos metales (incluido el arsénico) por adición de borohidruro de sodio.

Fundamento: Este método es aplicable para la determinación de arsénico por la conversión a trihidruro de arsénico utilizando borohidruro de sodio. El ácido arsenioso (H_3AsO_3) reacciona con borohidruro de sodio para producir, casi instantáneamente, trihidruro de arsénico que es arrastrado continuamente por el argón a una celda de cuarzo calentada por la flama del espectrofotómetro de absorción atómica.

A temperatura ambiente y a valores de pH=1 o menos, el ácido arsénico (H_3AsO_4) es reducido relativamente lento por el borohidruro de sodio a ácido arsenioso, que reacciona inmediatamente produciendo arsina. Durante la determinación de As(V), la absorbancia de la arsina se reduce a un tercio de la absorbancia obtenida durante la determinación de As(III).

3.2.2. ESPECTROFOTOMETRÍA DE EMISIÓN ATÓMICA CON PLASMA DE ACOPLAMIENTO INDUCTIVO (ICP-AES)

Los análisis de determinación de cobre, plomo, hierro y zinc disueltos en las muestras fueron realizados por esta técnica en el Laboratorio de Análisis Físicos y Químicos del Ambiente del instituto de Geografía (LAFQA–IGg UNAM).

La espectroscopía de emisión atómica con plasma inductivamente acoplado (ICP-AES) es un método utilizado para la determinación de metales traza disueltos. Los metales son determinados en muestras filtradas y acidificadas. El plasma acoplado inductivamente produce iones y átomos excitados que emiten radiación electromagnética a longitudes de onda características de cada elemento.

Principio del método

Cuando un gas es calentado a varios miles de grados, los átomos de un mismo elemento colisionan unos con otros con fuerza suficiente para producir átomos cargados positivamente y electrones libres. Cuando una porción elevada de estos átomos se encuentran ionizados se conoce como plasma.

Todos los átomos emiten energía a longitudes de onda específicas para cada elemento. A pesar de que cada elemento emite energía a múltiples longitudes de onda, en esta técnica es común seleccionar una longitud de onda para cada elemento. La intensidad de energía emitida a la longitud de onda elegida es proporcional a la concentración de dicho elemento en la muestra analizada.

Durante esta técnica la muestra es introducida al sistema a través del nebulizador. El nebulizador genera un aerosol de la muestra e inyecta argón humidificado a la llama junto con la muestra. Entonces, la muestra es excitada, emitiendo radiación a una longitud de onda característica de cada elemento. Posteriormente, se selecciona la longitud de onda deseada para que llegue al detector. La intensidad de la radiación que incide sobre el detector es directamente proporcional a la concentración de analito en la muestra.

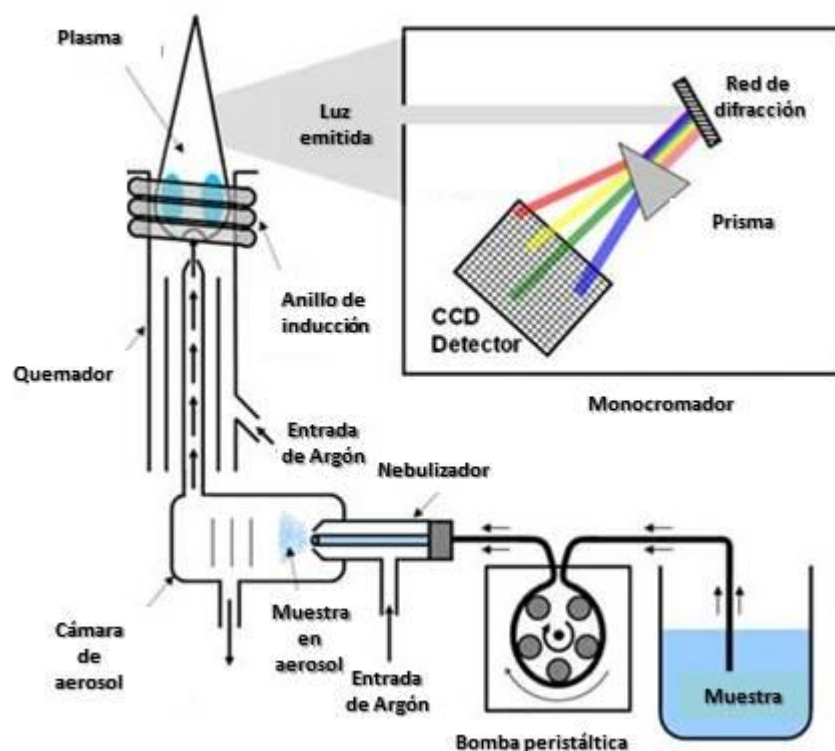


Fig. 3.3 Representación esquemática de un espectrofotómetro de emisión atómica con plasma inductivamente acoplado (ICP-AES)

3.2.3. CROMATOGRAFÍA IÓNICA PARA LA DETECCIÓN DE IONES MAYORES

La cromatografía iónica es una variante de la cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC), en la que los analitos (específicamente iones) son separados en sitios aniónicos o catiónicos en la fase estacionaria por competencia y afinidad de dichos iones por sitios de intercambio entre los iones presentes en una fase móvil y los iones del analito, dependiendo de la fuerza iónica del buffer (fase móvil). A su vez, la fase móvil determina la migración de los iones dependiendo del tipo y concentración de la misma.

Por lo regular, y debido a las ventajas que proporciona, el detector empleado para la cromatografía iónica es un conductímetro, pues todos los iones tienen la característica de ser conductores. El conductímetro, con su alta sensibilidad, responde a los cambios de concentración de los analitos.

Principio del método

El principio de este detector es la medición de la conductancia de la fase móvil, antes y durante la elución del ion analito. La respuesta del detector depende de la concentración del analito, grado de ionización de la fase móvil y analito y de las conductancias equivalentes (Douglas, A., 2008).

Las determinaciones fueron realizadas en el Laboratorio de Geoquímica Analítica del Instituto de Geología, utilizando un equipo de la marca Metrohm modelo 800 basic, con un rizo de inyección de 20 µL. Las condiciones de análisis se resumen en la siguiente tabla:

Especie	Columna	Modo	Fase móvil	Flujo (mL/min)
Aniones	Metrosep A4	Isocrático	1.9 mM Na ₂ CO ₃ + 1.8 mM NaHCO ₃	1
Cationes	Metrosep C4	Isocrático	1.9 mM HNO ₃ + 0.8 mM ácido dipicolínico	0.9

Tabla 3.2. Condiciones cromatográficas para la determinación de aniones y cationes.

El análisis bajo esta técnica se utilizó para la cuantificación de iones mayores. Entre los aniones analizados se encuentran fluoruros, cloruros, nitratos, sulfatos y carbonatos, mientras que el análisis de cationes se enfocó en sodio, potasio, calcio, magnesio, manganeso, cadmio y zinc. Por razones prácticas, en el presente trabajo únicamente se reportan los resultados para la cuantificación de sulfatos.

4. RESULTADOS

4.1 CARACTERIZACIÓN GEOQUÍMICA DE LOS LIXIVIADOS SINTÉTICOS DE LOS JALES “EL FRAILE”

Características fisicoquímicas de los lixiviados sintéticos

El pH, la conductividad eléctrica y el contenido de iones SO_4^{2-} en lixiviados, son parámetros indicativos del potencial de los jales para producir DAM y disolver cantidades significativas de metales y metaloides tóxicos. Las muestras de lixiviados sintéticos JFN1, JFN2, JFN3, JFN4 se caracterizan por presentar valores de pH cercanos a 2.0, de conductividad eléctrica mayores a 2615 $\mu\Omega\text{s/cm}$, y concentración de iones SO_4^{2-} mayores a 1700 mg/L; por otro lado, las muestras JFN5 y JFNC, presentan valores de pH de 3.07 y 6.05, conductividad eléctrica de 2430 y 2310 $\mu\Omega\text{s/cm}$, y concentraciones de iones SO_4^{2-} de 1694 y 1599mg/L respectivamente. La presencia de dos grupos con estas características ha sido reportada por Dótor et al. (2000), en los jales La Concha, y por Barrera (2001) en los jales el Fraile.

Tabla 4.1. Características fisicoquímicas de lixiviados sintéticos.

Muestra	pH	$\mu\Omega\text{s/cm}$	SO_4^{2-} (mg/L)
JFN1	2.82	3680	2265
JFN2	2.45	3110	1938
JFN3	2.99	2790	1834
JFN4	2.82	2570	1714
JFN5	3.07	2430	1694
JFNC	6.05	2310	1599

Los valores bajos de pH en las primeras cuatro muestras, ligados a las altas conductancias y altos contenidos de SO_4^{2-} , son parámetros indicativos de que las zonas donde fueron recolectadas dichas muestras, presentan un alto potencial de generación de DAM y una alta capacidad de disolución de metales y metaloides tóxicos. Por otro lado, los parámetros fisicoquímicos observados en las muestras JFN5 y JFNC, así como sus contenidos, ligeramente menores de SO_4^{2-} , sugieren que en dichas zonas los jales presentan una leve capacidad de neutralización de soluciones ácidas. Esta capacidad de neutralización puede deberse a la presencia de calcita en dichas zonas. No obstante, los altos valores de conductancia y concentración de iones SO_4^{2-} , sugieren que la generación de DAM se desarrolló y, posteriormente, la solución de las zonas de muestreo fue neutralizada.

Contenidos de As, Cd, Cu, Fe y Zn

Las concentraciones de la fracción soluble de los elementos analizados en los lixiviados sintéticos se presentan en las tablas 4.2 y 4.3, junto con los valores de referencia establecidos por la NOAA para aguas superficiales en 1999 y los valores de referencia establecidos por la NOM-127-SSA1-1994 para agua de consumo humano.

Con la finalidad de facilitar la lectura, las muestras de lixiviados sintéticos obtenidas conforme lo indica la NOM-141-SEMARNAT-2003, se identifican a continuación como Grupo A; de igual forma, las muestras de lixiviados sintéticos obtenidos al equilibrio después de la interacción con los jales durante 8 días, se identifican como Grupo B.

Tabla 4.2. Concentración (mg/L) de la fracción soluble de los elementos analizados en lixiviados sintéticos obtenidos según la NOM-141-SEMARNAT-2003 (Grupo A).

Muestra	As	Cd	Cu	Fe	Zn
JFN1	0.009	0.31	0.48	7.66	27.48
JFN2	0.043	0.42	0.56	16.09	39.15
JFN3	0.005	0.17	0.29	4.27	16.42
JFN4	<L.D.	0.59	0.89	13.27	53.01
JFNC	<L.D.	0.09	<L.D.	0.01	15.46
JFN5	<L.D.	0.12	0.37	3.37	9.54
Media	0.019	0.28	0.52	7.45	26.84
DE	0.017	0.19	0.30	6.18	16.58
VF NOAA	0.01	0.004 [†]	0.013 [†]	1	0.120 [†]
NOM-127-SSA1-1994	0.05	0.005	2.00	0.30	5

[†]Criterio dependiente de dureza.

Tabla 4.3. Concentración (mg/L) de la fracción soluble de los elementos analizados en lixiviados sintéticos obtenidos al equilibrio después de 8 días (Grupo B).

Muestra	As	Cd	Cu	Fe	Zn
JFN1	<L.D.	0.32	0.51	9.36	13.27
JFN2	<L.D.	0.47	0.84	42.04	62.26
JFN3	<L.D.	0.15	0.37	4.39	18.47
JFN4	<L.D.	0.41	0.73	15.73	22.62
JFNC	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
JFN5	<L.D.	0.08	0.39	2.28	9.30
Media	0	0.29	0.57	14.76	25.19
DE	0	0.19	0.30	15.61	21.68
VF NOAA	0.01	0.004 [†]	0.013 [†]	1	0.120 [†]
NOM-127-SSA1-1994	0.05	0.005	2.00	0.300	5

[†]Criterio dependiente de dureza.

Las fracciones solubles de As determinadas en los lixiviados sintéticos obtenidos según la NOM-141-SEMARNAT-2003 oscilan entre los 0.005 y 0.043 mg/L, con una media aritmética de 0.019 mg/L y una desviación estándar de 0.017 mg/L. Las concentraciones de As obtenidas para las fracciones solubles se encuentran por encima de los valores de referencia establecidos por la NOAA para aguas superficiales, es de notar que únicamente fue posible determinar concentraciones de As en las muestras del grupo A, con valores de pH bajos (<3). La concentración soluble de As en las muestras de lixiviados obtenidos al equilibrio resultaron no detectables.

Las concentraciones de las fracciones solubles de Cd y Cu resultaron igualmente variables tanto en las muestras del Grupo A como en las muestras del Grupo B. Las fracciones solubles de Cd en lixiviados sintéticos del Grupo A oscilaron entre 0.093 y 0.589 mg/L con una media aritmética de 0.282 mg/L y una desviación estándar de 0.194 mg/L. De forma parecida, las fracciones solubles de Cd en los lixiviados sintéticos del Grupo B oscilaron entre 0.080 y 0.410 mg/L, con una media aritmética de 0.286 mg/L y una desviación estándar de 0.189 mg/L. En el caso del Cu, las concentraciones encontradas en las fracciones solubles resultaron por debajo de los valores de referencia que establece la NOM-127-SSA1-1994 y por encima del valor establecido por la NOAA. No así para las concentraciones de las fracciones solubles de Cd, que resultaron muy por encima de los valores de referencia establecidos por ambas agencias.

Las concentraciones solubles de Fe y Zn se encuentran, tanto en lixiviados del Grupo A como del Grupo B, muy por encima de los valores de referencia establecidos por la NOAA para aguas superficiales en 1999 y de los límites permisibles en agua para uso humano establecidos por la NOM-127-SSA1-1994. Las concentraciones de Fe en lixiviados sintéticos del Grupo A, oscilan entre 0.013 y 16.09 mg/L, con una media de 7.44 mg/L y una desviación estándar de 6.175 mg/L. Para los lixiviados del Grupo B, las concentraciones oscilan entre valores por debajo del límite de detección y 42.04 mg/L, con una media de 14.761 mg/L y una desviación estándar de 15.614 mg/L. Con excepción de la muestras JFNC y JFN5, las muestras del Grupo B, mostraron una concentración más elevada de Fe soluble.

Finalmente, las concentraciones de la fracción soluble de Zn en lixiviados del Grupo A, se encuentran entre 9.54 mg/L y 39.15mg/L con una media aritmética de 26.84 mg/L y una desviación estándar de 16.58 mg/L. En los lixiviados del Grupo B, las concentraciones solubles de Zn oscilaron entre valores por debajo del límite de detección y 62.26 mg/L, con una media aritmética de 25.19 mg/L y una desviación estándar de 21.68 mg/L.

Como es de apreciarse, las concentraciones solubles de los EPT en estudio, con excepción del As y Cu, se encuentran muy por encima de los límites permisibles establecidos por la NOM-127-SSA1-1994 para agua de consumo humano, así como de los valores de referencia establecidos por la NOAA en 1999 para aguas

superficiales. Las siglas VF mostradas en las gráficas corresponden a los valores de fondo establecidos por la NOAA.

FIGURA 4.1. Concentración de Arsénico en Lixiviados Sintéticos obtenidos según la NOM-141- SEMARNAT-2003

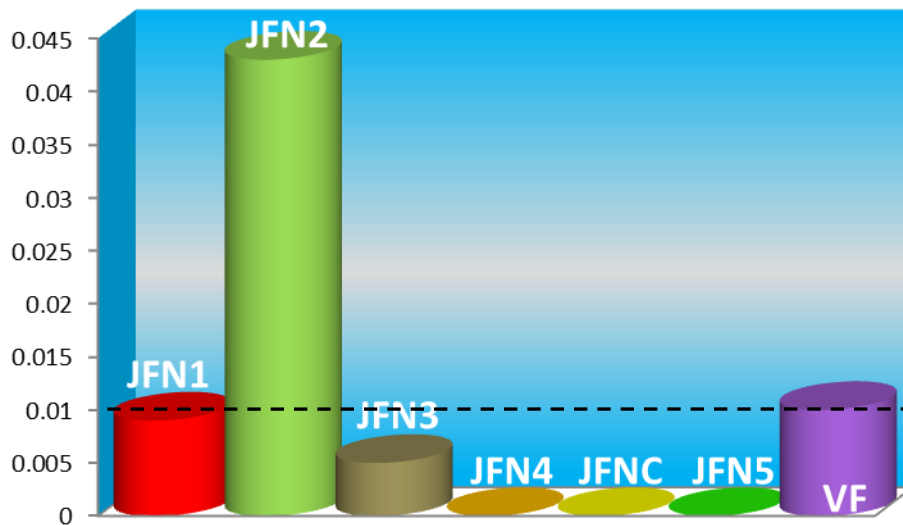


FIGURA 4.2. Concentración de Arsénico en Lixiviados Sintéticos obtenidos al equilibrio.

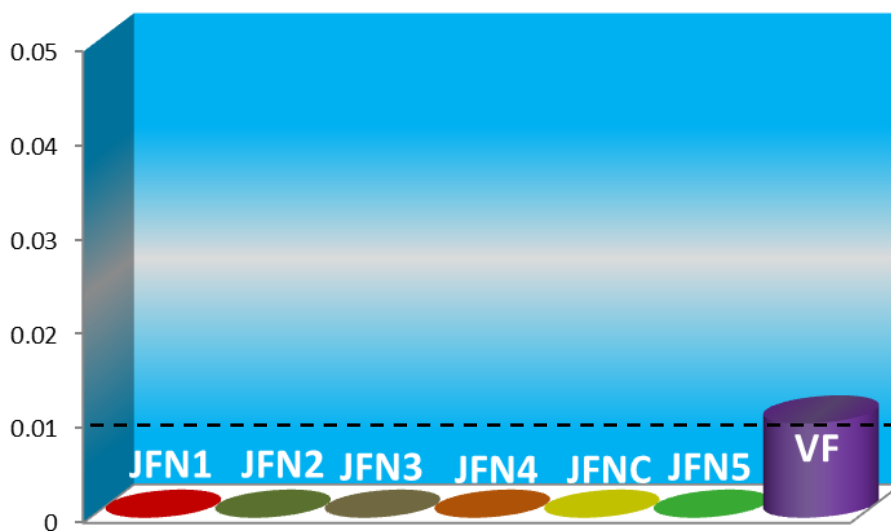


FIGURA 4.3. Concentración de Cadmio en Lixiviados Sintéticos obtenidos según la NOM-141- SEMARNAT-2003

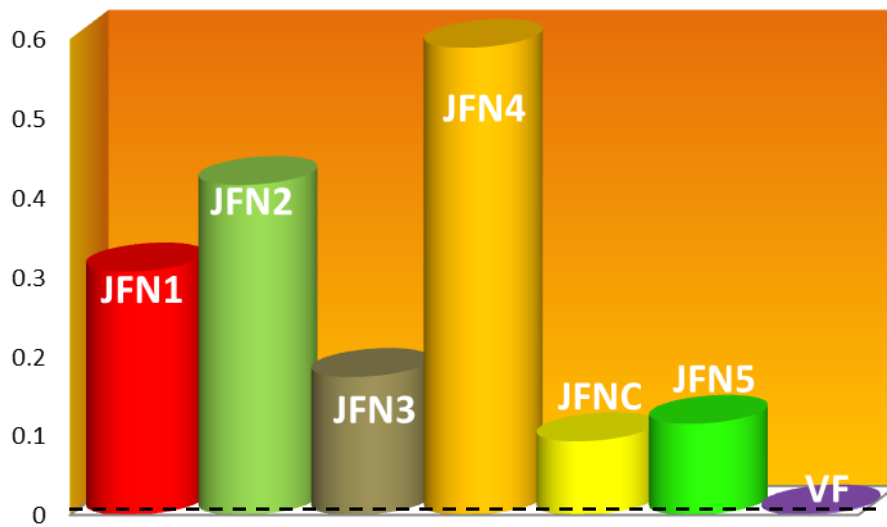


FIGURA 4.4. Concentración de Cadmio en Lixiviados Sintéticos obtenidos al equilibrio

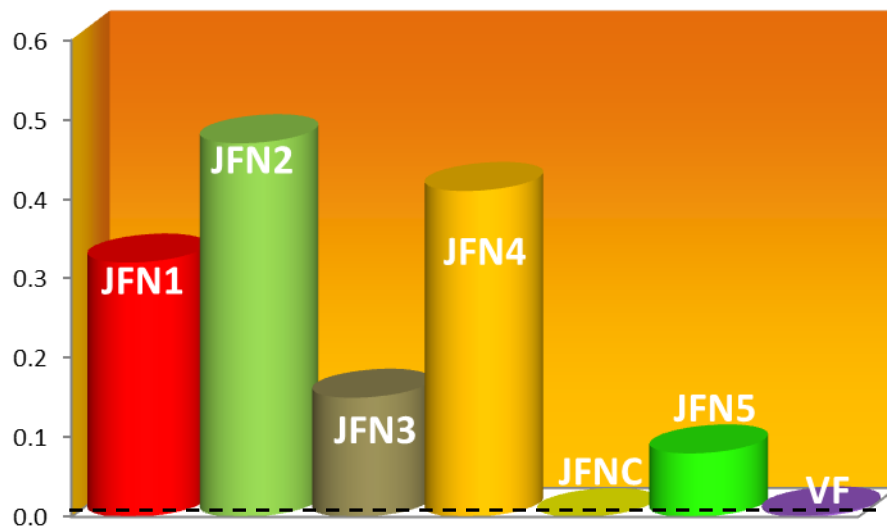


FIGURA 4.5. Concentración de Cobre en Lixiviados Sintéticos obtenidos según la NOM-141- SEMARNAT-2003

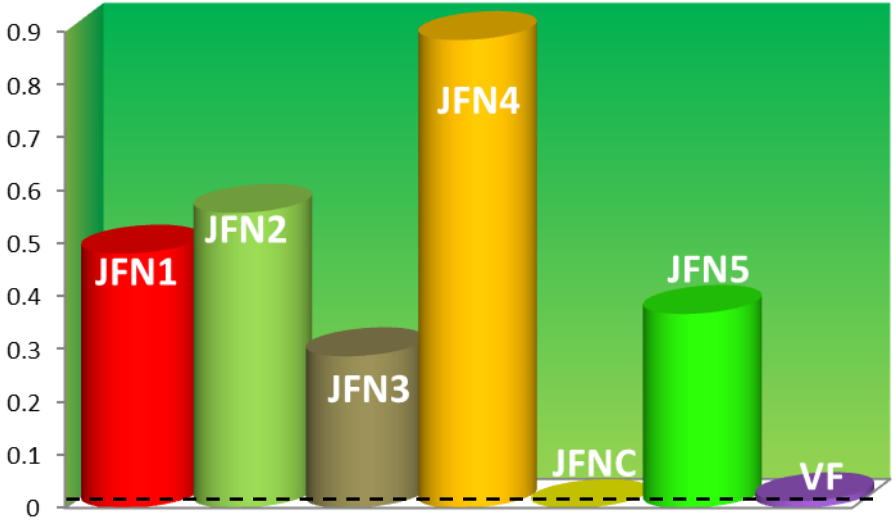


FIGURA 4.6. Concentración de Cobre en Lixiviados Sintéticos obtenidos al equilibrio

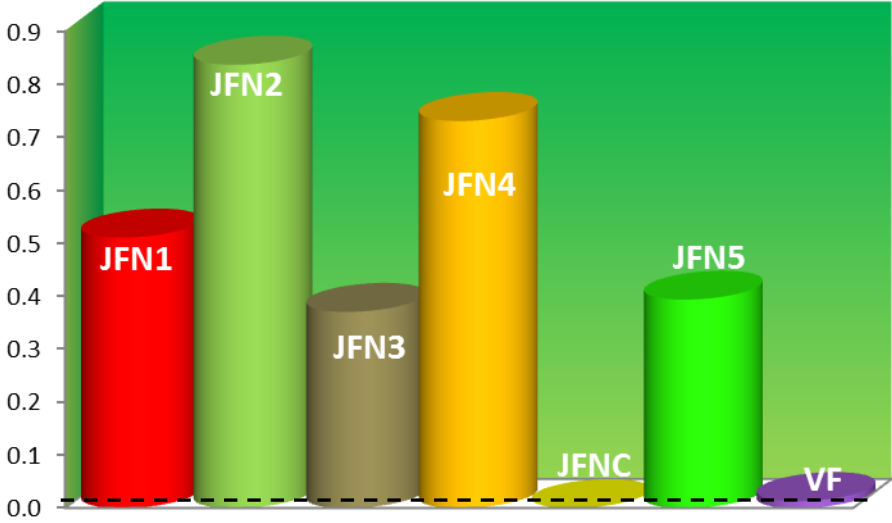


FIGURA 4.7. Concentración de Hierro en Lixiviados Sintéticos obtenidos según la NOM-141- SEMARNAT-2003

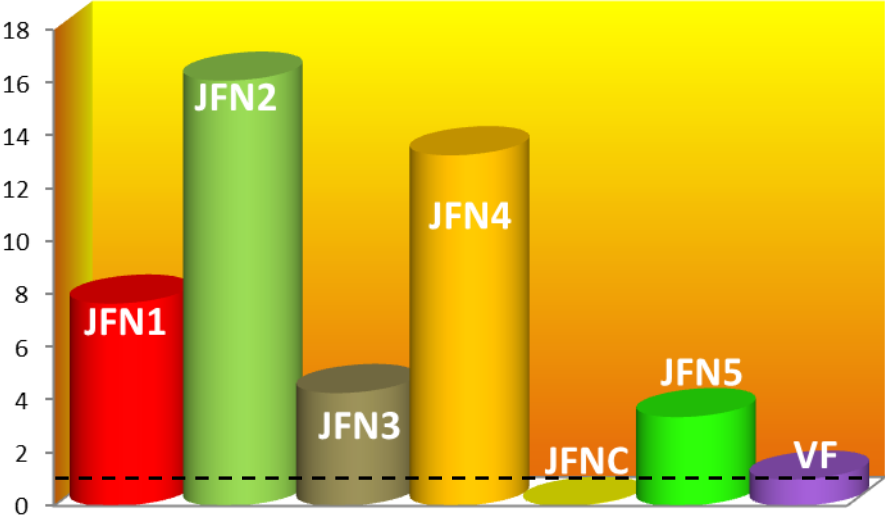


FIGURA 4.8. Concentración de Hierro en Lixiviados Sintéticos obtenidos al equilibrio

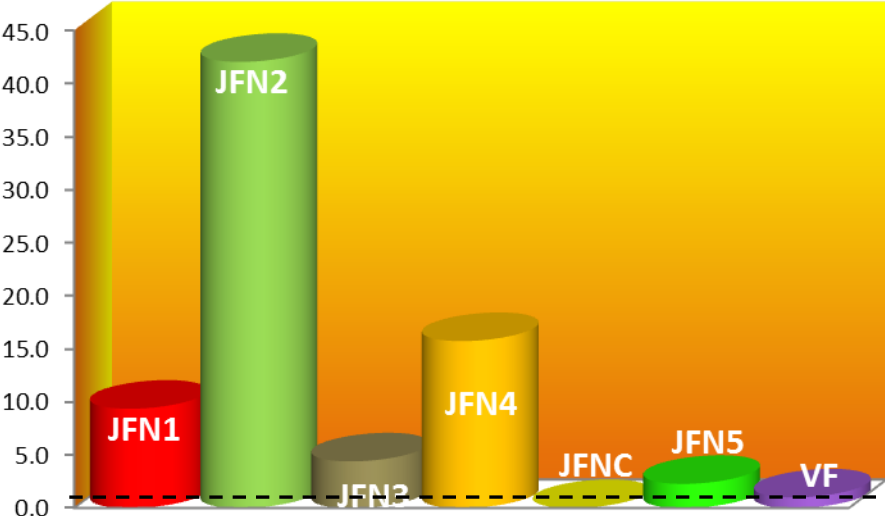


FIGURA 4.9. Concentración de Zinc en Lixiviados Sintéticos obtenidos según la NOM-141- SEMARNAT-2003

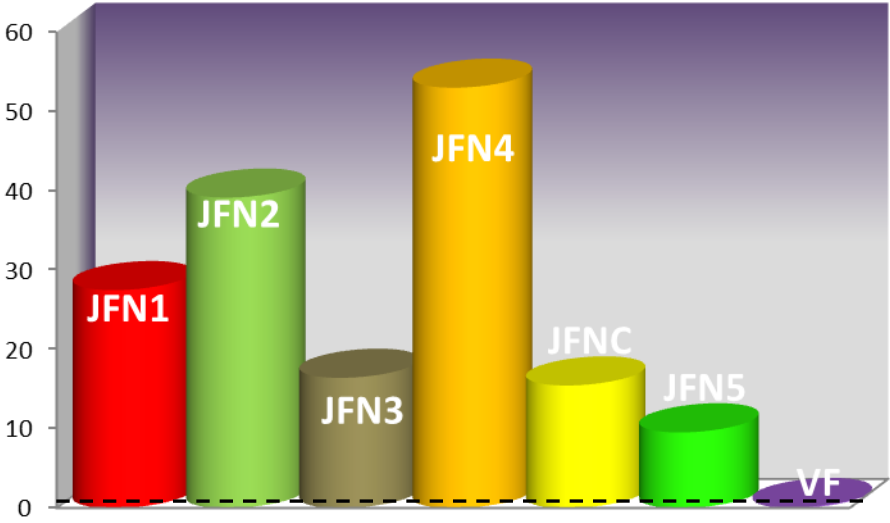
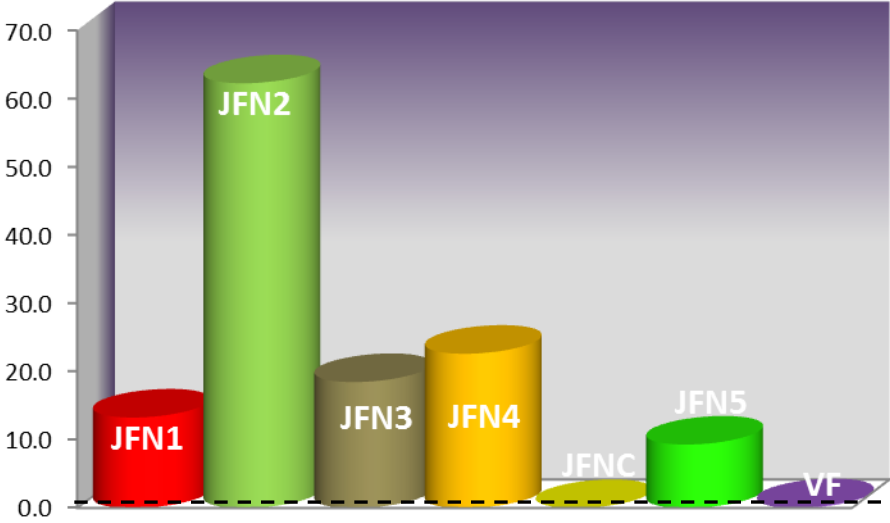


FIGURA 4.10. Concentración de Zinc en Lixiviados Sintéticos obtenidos al equilibrio



4.2 CARACTERIZACIÓN GEOQUÍMICA DE LOS LIXIVIADOS NATURALES DE LOS JALES “EL FRAILE”

A continuación se muestran los resultados de la caracterización hidrogeoquímica de las muestras de lixiviados naturales, así como de las muestras de agua tomadas de las bocas de agua norte y sur de los jales. En la tabla 4.4, se muestran los parámetros y las concentraciones de la fracción soluble de As, Cu, Cd Fe y Zn en los lixiviados naturales; adicionalmente se presentan los resultados obtenidos después de los experimentos de adsorción.

Tabla 4.4. Características fisicoquímicas y contenidos de EPT analizados en lixiviados naturales.

Muestra	pH	As (mg/L)	Cd (mg/L)	Cu (mg/L)	Fe (mg/L)	Zn (mg/L)	SO ₄ ²⁻ (mg/L)
Boca de agua norte	7.1	0.0031	<L.D.	<L.D.	<L.D.	1.48	155.1
Boca de agua sur	7.7	0.0028	<L.D.	<L.D.	<L.D.	0.570	153.4
LNFN1	2.2	0.6923	13.28	18.56	1374.82	1544.06	12248.9
LNFN2	2.5	0.7115	2.50	4.38	345.00	301.32	3509.3
LNFS1	2.5	1.3029	4.72	10.93	525.38	526.21	6388.1
VF NOAA		0.01	0.004†	0.013†	1	0.120†	N.R.
NOM-127-SSA1-1994		0.340	0.005	2.00	0.300	5	400.00

†Criterio dependiente de dureza.

N.R. No Reportado

Las siglas B.N. y B.S. mostradas en las gráficas representan a las muestras tomadas en la boca de agua norte y en la boca de agua sur, respectivamente.

Las siglas LNFN1, LNFN2 y LNFS1 son correspondientes a las muestras de Lixiviados Naturales Norte 1 y 2 y Sur 1.

Las concentraciones de los EPT analizados en los lixiviados naturales fueron mayores a las determinadas para los lixiviados sintéticos, tanto al equilibrio como aquellos obtenidos conforme lo indica la NOM-141-SEMARNAT-2003, y rebasan los límites establecidos por la NOAA 1999 para aguas superficiales y la NOM-127-SSA1-1994 para agua de consumo humano en al menos un orden de magnitud.

La concentración más elevada que presentaron los lixiviados naturales fue la de iones sulfato, con valores hasta 12248.9 mg/L, la concentración mínima de iones sulfato encontrada en los lixiviados naturales fue de 3509.3 mg/L, ésta fue aproximadamente 10 veces más alta que el límite establecido por la NOM-127-SSA1-1994 para agua de consumo, fijado en 400 mg/L.

Figura 4.11 Concentración de Arsénico en Lixiviados Naturales

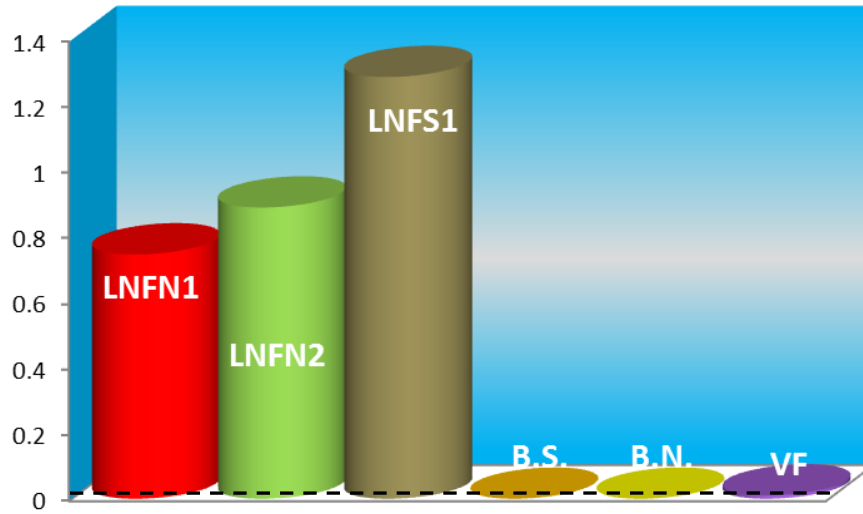


Figura 4.12 Concentración de Cadmio en Lixiviados Naturales

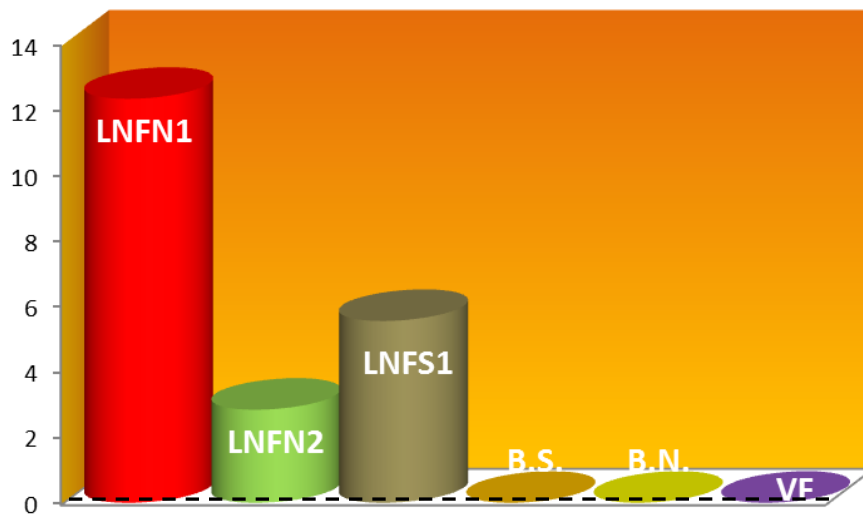


Figura 4.13 Concentración de Cobre en Lixiviados Naturales.

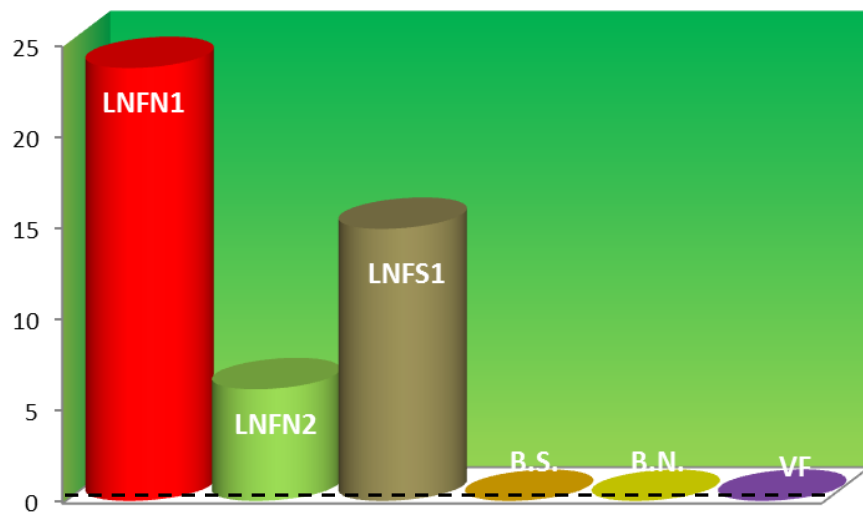


Figura 4.14 Concentración de Fierro o en Lixiviados Naturales

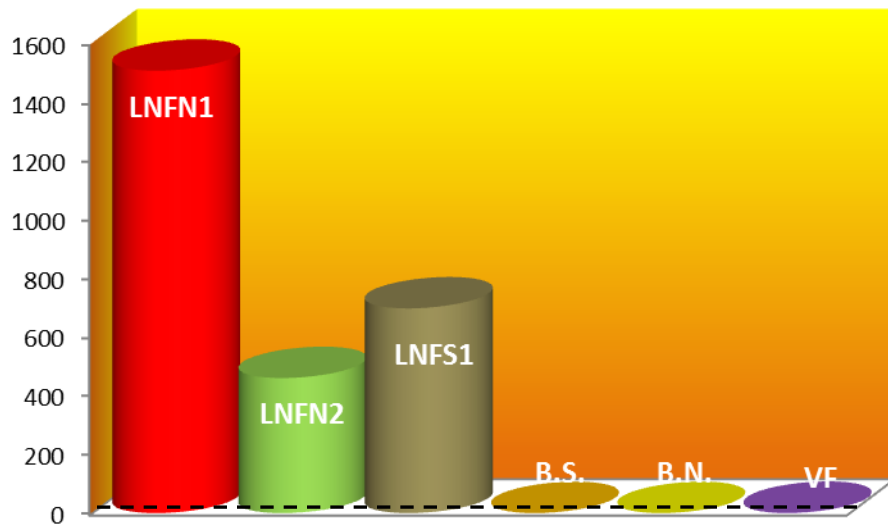
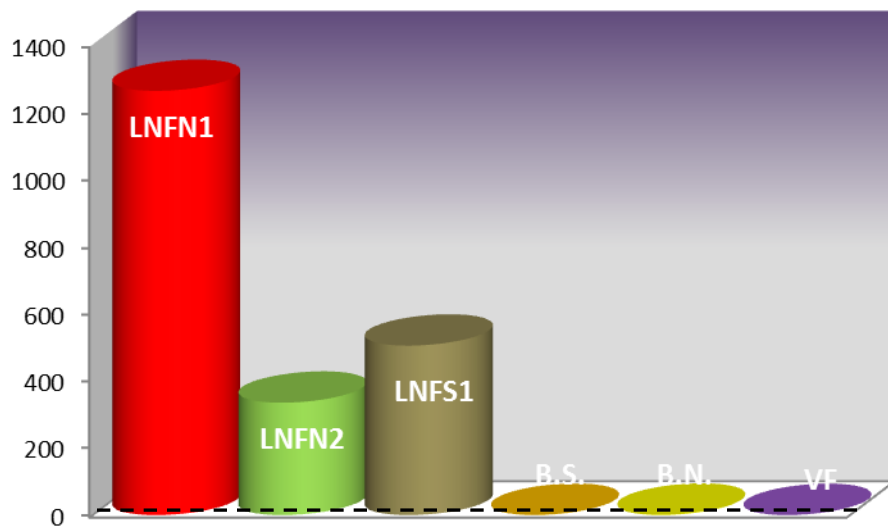


Figura 4.15. Concentración de Zinc en Lixiviados Naturales



4.3 RESULTADOS DE LOS EXPERIMENTOS DE ADSORCIÓN CON LIXIVIADOS NATURALES

Los resultados mostrados a continuación son referentes a los experimentos de adsorción realizados con los tres diferentes lixiviados naturales recolectados, LNFN1, LNFN2 y LNFS1, una vez que interaccionaron con rocas y terreros de la zona en estudio. La tabla 4.5 muestra los parámetros y las concentraciones de la fracción soluble de As, Cu, Cd Fe y Zn en los lixiviados naturales, seguidos de los resultados obtenidos después de los experimentos de adsorción. Las muestras de lixiviados naturales que se utilizaron para dichos experimentos se identifican con tres prefijos diferentes:

- “Cal-“ para aquellas muestras que interaccionaron con calcita,
- “LC-“ para las muestras que interaccionaron con lutita calcárea, y
- “TC-“ para aquellas muestras que interaccionaron con terreros de la mina “La Concha”.

Tabla 4.5. Características fisicoquímicas y contenidos de EPT analizados en las muestras de lixiviados naturales antes y después de su tratamiento.

Muestra	pH	As (mg/L)	Cd (mg/L)	Cu (mg/L)	Fe (mg/L)	Zn (mg/L)	SO ₄ ²⁻ (mg/L)
LNFN1	2.2	0.692	13.28	18.56	1374.82	1544.06	12248.9
Cal-LNFN1	6.4	<L.D.	6.04	<L.D.	<L.D.	574.33	2083.8
LC-LNFN1	6.1	<L.D.	8.56	<L.D.	<L.D.	610.37	3305.0
TC-LNFN1	6.1	<L.D.	8.19	<L.D.	<L.D.	706.01	4109.0
LNFN2	2.5	0.712	2.50	4.38	345.00	301.32	3509.3
Cal-LNFN2	7.0	<L.D.	0.25	<L.D.	<L.D.	47.62	2002.9
LC-LNFN2	6.4	<L.D.	0.49	<L.D.	<L.D.	89.60	2121.7
TC-LNFN2	6.8	<L.D.	0.49	<L.D.	<L.D.	109.05	1824.4
LNFS1	2.5	1.303	4.72	10.93	525.38	526.21	6388.1
Cal-LNFS1	6.6	<L.D.	1.20	<L.D.	<L.D.	242.48	2463.2
LC-LNFS1	6.3	<L.D.	1.64	<L.D.	<L.D.	191.82	2131.2
TC-LNFS1	6.4	<L.D.	1.65	<L.D.	<L.D.	296.26	2187.0

4.4 REMOCIÓN DE CONTAMINANTES SEGÚN TRATAMIENTO

A continuación se presentan los resultados en porcentaje de la remoción de contaminantes tras los experimentos de adsorción. Los porcentajes se obtuvieron comparando la concentración de la muestra tratada con la concentración de la muestra sin tratar. Para calcular el porcentaje de remoción de contaminantes de los resultados por debajo del límite de detección, se utilizó el valor del límite de detección. En relación a la retención de arsénico y hierro, después de los tres diferentes tipos de tratamiento la concentración de dichos contaminantes fue menor al 99% respecto a la inicial para los tres casos.

Tabla 4.6. Reducción de contaminantes en porcentaje tras tratamiento con roca caliza

Reducción en la concentración de contaminantes (%)	As	Cd	Cu	Fe	Zn	SO ₄ ²⁻
LNFN1	99.86	54.52	97.31	99.96	62.80	82.99
LNFN2	99.86	90.00	88.58	99.86	84.20	42.93
LNFS1	99.92	74.58	95.43	99.90	53.92	61.44
Promedio	99.88	73.03	93.77	99.91	66.97	62.45
DE	0.038	17.791	4.590	0.05	15.56	20.05
DER (%)	0.038	24.361	4.895	0.05	23.24	32.11

Tabla 4.7. Reducción de contaminantes en porcentaje tras tratamiento con lutita calcárea

Reducción en la concentración de contaminantes (%)	As	Cd	Cu	Fe	Zn	SO ₄ ²⁻
LNFN1	99.86	35.54	97.31	99.96	60.47	73.02
LNFN2	99.86	80.40	88.58	99.86	70.26	39.54
LNFS1	99.92	65.25	95.43	99.91	63.55	66.64
Promedio	99.88	60.40	93.77	99.91	64.76	59.73
DE	0.038	22.820	4.590	0.05	5.01	17.78
DER (%)	0.038	37.782	4.895	0.05	7.73	29.76

Tabla 4.8. Reducción de contaminantes en porcentaje tras tratamiento con terreros de la mina "La Concha"

Reducción en la concentración de contaminantes (%)	As	Cd	Cu	Fe	Zn	SO ₄ ²⁻
LNFN1	99.86	38.33	97.31	99.96	54.28	66.45
LNFN2	99.86	80.40	88.58	99.86	63.81	48.01
LNFS1	99.92	65.04	95.43	99.90	43.70	65.76
Promedio	99.88	61.26	93.77	99.91	53.93	60.08
DE	0.038	21.29	4.590	0.05	10.06	10.45
DER (%)	0.038	34.75	4.895	0.05	18.65	17.40

Figura 4.16. Porcentaje de remoción de contaminantes tras tratamiento con roca caliza.

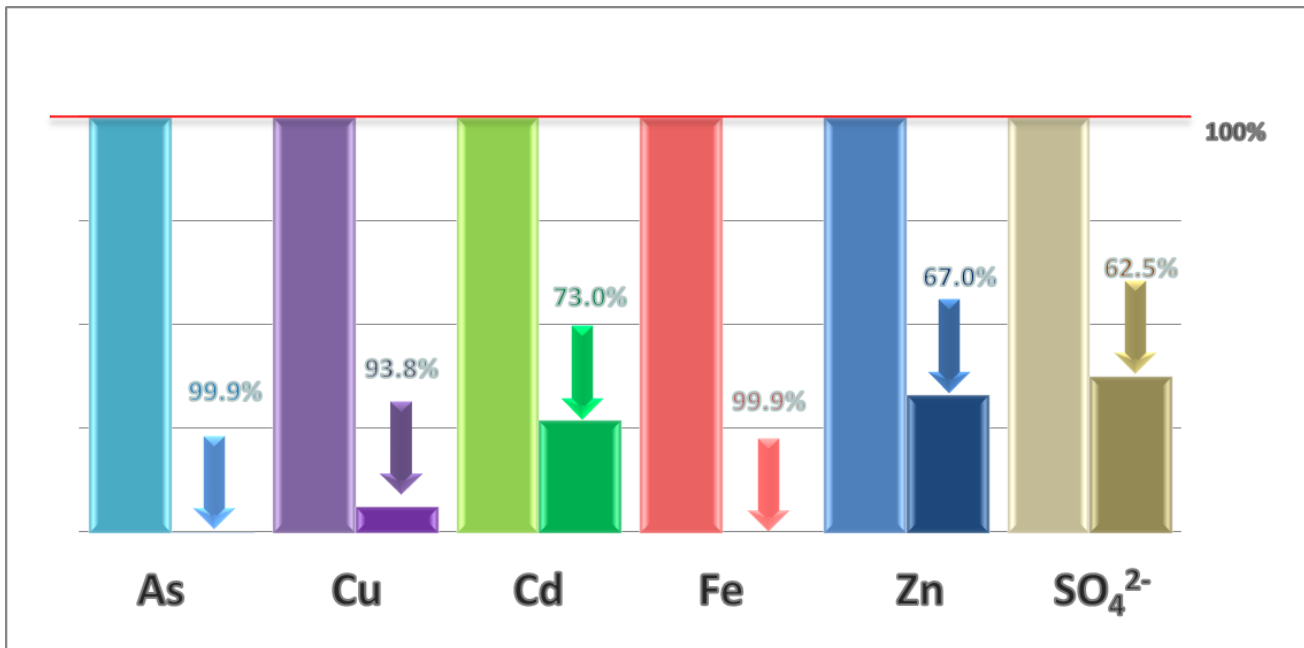


Figura 4.17. Porcentaje de remoción de contaminantes tras tratamiento con lutita calcárea.

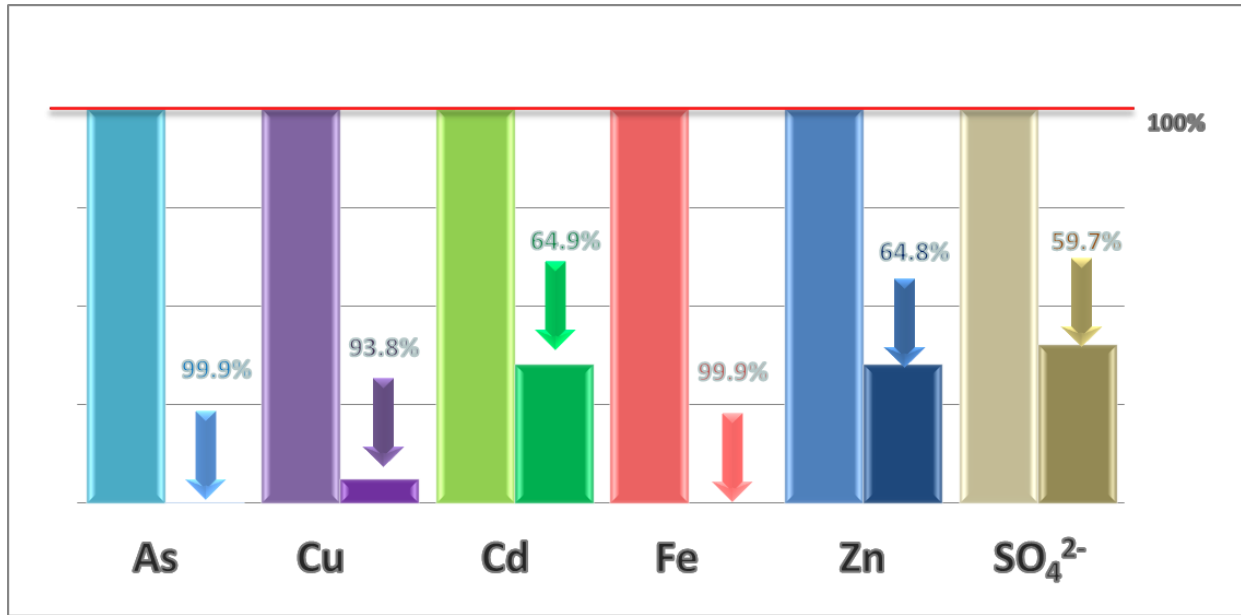
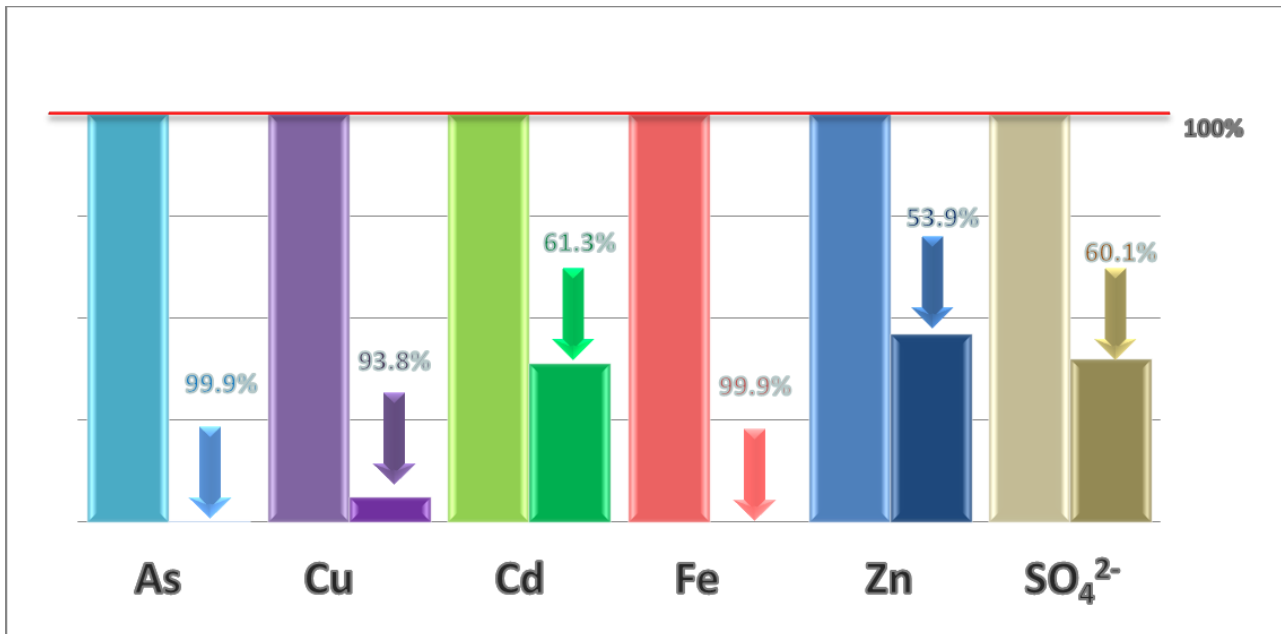


Figura 4.18. Porcentaje de remoción de contaminantes tras tratamiento con terreros de la mina "La Concha".



4.5 MODELACIÓN QUÍMICA DE RESULTADOS

La remoción de contaminantes presentes en los lixiviados naturales tras su tratamiento con los diferentes tipos de roca estudiados puede explicarse a grandes rasgos por medio de dos fenómenos: adsorción y precipitación. La modelación química de los resultados tuvo como finalidad ayudar a comprender a través de cual de estos dos procesos se lograba la retención de los metales analizados.

Esta modelación consistió principalmente en dos corridas o fases. Durante la primera fase o corrida de la modelación se determinaron las especies y metales que teóricamente precipitan, o permanecen en solución, bajo las condiciones de pH alcanzadas, tras la neutralización de los lixiviados con calcita. La segunda fase o corrida de la modelación, consistió en determinar cuales especies eran retenidas en la superficie de aquellas que en un principio precipitaron. Debido a que los oxihidróxidos de hierro son reconocidos como los adsorbentes dominantes en la naturaleza, durante la modelación se planteó al hierro como la superficie de adsorción predominante del problema.

Las concentraciones de metales utilizadas en las corridas de la modelación fueron las determinadas en las muestras de los lixiviados naturales LNFN1, LNFN2 y LNFS1 sin tratamiento. Mientras que el valor de pH utilizado fue el alcanzado por dichas muestras tras su tratamiento con calcita. Se decidió realizar la modelación utilizando las condiciones de la muestra tratada con calcita debido a que fue el tratamiento que mostró una mayor efectividad en la reducción de concentración de contaminantes.

Las características y resultados de la modelación se muestran a continuación:

Muestra: LNFN1

pH alcanzado tras su interacción con calcita = 6.4

TABLA 4.9. RESULTADOS OBTENIDOS TRAS LA PRIMERA CORRIDA DE LA MODELACIÓN QUÍMICA DE LNFN1

Componente modelado	Concentración inicial (mg/L)	Total disuelto (mg/L)	% disuelto	Total precipitado (mg/L)	% precipitado
As ⁵⁺	0.692	0.692	100	0	0
Cd ²⁺	13.28	13.28	100	0	0
Cu ²⁺	18.56	2.31	12.43	16.25	87.57
Fe ³⁺	1374.82	0.01	0	1374.82	100
Zn ²⁺	1544.06	1544.06	100	0	0
SO ₄ ²⁻	12248.9	11872.8	96.93	376.1	3.07

Concentración de hierro precipitado disponible como adsorbente: 1374.82 mg/L

TABLA 4.10. RESULTADOS OBTENIDOS TRAS LA SEGUNDA CORRIDA DE LA MODELACIÓN QUÍMICA DE LNFN1.

Componente modelado	Concentración inicial (mg/L)	Total disuelto (mg/L)	% disuelto	Total adsorbido (mg/L)	% adsorbido	Total precipitado (mg/L)	% precipitado
As ⁵⁺	0.692	2.28 x 10 ⁻⁵	0.01	0.692	99.99	0	0
Cd ²⁺	13.28	13.18	99.22	0.10	0.78	0	0
Cu ²⁺	2.31	0.06	2.45	2.25	97.55	0	0
Zn ²⁺	1544.06	1437.18	93.066	107.08	6.93	0	0
SO ₄ ²⁻	11872.8	11770.5	99.15	97.6	0.82	3.8	0.03

TABLA 4.11. COMPARACIÓN DE PORCENTAJES DE RETENCIÓN OBTENIDOS TRAS LA SEGUNDA CORRIDA DE LA MODELACIÓN QUÍMICA DE LNFN1 VS. LOS PORCENTAJES DE RETENCIÓN OBTENIDOS TRAS LOS EXPERIMENTOS DE ADSORCIÓN.

Componente modelado	% Retención modelado	% Retención real	Principal mecanismo de retención
As ⁵⁺	99.99	99.86	Sorción
Cd ²⁺	0.75	54.52	¿?
Cu ²⁺	99.68	97.31	Precipitación
Fe ³⁺	100.00	99.96	Precipitación
Zn ²⁺	6.92	62.80	¿?
SO ₄ ²⁻	3.91	82.99	Precipitación

¿? El principal mecanismo de retención no pudo ser determinado a través de la modelación.

Muestra: LNFN2

pH alcanzado tras su interacción con calcita = 7.0

TABLA 4.12. RESULTADOS OBTENIDOS TRAS LA PRIMERA CORRIDA DE LA MODELACIÓN QUÍMICA DE LNFN2

Componente modelado	Concentración inicial (mg/L)	Total disuelto (mg/L)	% disuelto	Total precipitado (mg/L)	% precipitado
As ⁵⁺	0.712	0.712	100.00	0	0
Cd ²⁺	2.50	2.50	100.00	0	0
Cu ²⁺	4.38	0.084	1.94	4.296	98.06
Fe ³⁺	345.00	0	0	345.00	100
Zn ²⁺	301.32	301.32	100.00	0	0
SO ₄ ²⁻	3509.3	3509.3	100.00	0	0

Concentración de hierro precipitado disponible como adsorbente: 345.00 mg/L

TABLA 4.13. RESULTADOS OBTENIDOS TRAS LA SEGUNDA CORRIDA DE LA MODELACIÓN QUÍMICA DE LNFN2.

Componente modelado	Concentración inicial (mg/L)	Total disuelto (mg/L)	% disuelto	Total adsorbido (mg/L)	% adsorbido	Total precipitado (mg/L)	% precipitado
As ⁵⁺	0.712	5.765 x 10 ⁻⁶	0.01	0.712	99.99	0	0
Cd ²⁺	2.50	2.46	98.59	0.04	1.41	0	0
Cu ²⁺	0.08	0.002	2.14	0.078	97.86	0	0
Zn ²⁺	301.32	268.78	89.20	32.54	10.80	0	0
SO ₄ ²⁻	3509.3	3488.24	99.40	21.05	0.60	0	0

TABLA 4.14. COMPARACIÓN DE PORCENTAJES DE RETENCIÓN OBTENIDOS TRAS LA SEGUNDA CORRIDA DE LA MODELACIÓN QUÍMICA DE LNFN2 VS. LOS PORCENTAJES DE RETENCIÓN OBTENIDOS TRAS LOS EXPERIMENTOS DE ADSORCIÓN.

Componente modelado	% Retención modelado	% Retención real	Principal mecanismo de retención
As ⁵⁺	100.00	99.86	Sorción
Cd ²⁺	1.60	90.00	¿?
Cu ²⁺	99.95	88.58	Precipitación
Fe ³⁺	100.00	99.86	Precipitación
Zn ²⁺	10.80	84.20	¿?
SO ₄ ²⁻	0.60	42.93	Precipitación

¿? El principal mecanismo de retención no pudo ser determinado a través de la modelación.

Muestra: LNFS1

pH alcanzado tras su interacción con calcita = 6.6

TABLA 4.15. RESULTADOS OBTENIDOS TRAS LA PRIMERA CORRIDA DE LA MODELACIÓN QUÍMICA DE LNFS1

Componente modelado	Concentración inicial (mg/L)	Total disuelto (mg/L)	% disuelto	Total precipitado (mg/L)	% precipitado
As ⁵⁺	1.303	1.303	100	0	0
Cd ²⁺	4.72	4.72	100	0	0
Cu ²⁺	10.93	0.69	1.94	10.24	93.71
Fe ³⁺	525.38	0	0	525.38	100
Zn ²⁺	526.21	526.21	100	0	0
SO ₄ ²⁻	6388.1	6098.73	95.47	289.74	4.53

Concentración de hierro precipitado disponible como adsorbente: 525.38 mg/L

TABLA 4.16. RESULTADOS OBTENIDOS TRAS LA SEGUNDA CORRIDA DE LA MODELACIÓN QUÍMICA DE LNFS1.

Componente modelado	Concentración inicial (mg/L)	Total disuelto (mg/L)	% disuelto	Total adsorbido (mg/L)	% adsorbido	Total precipitado (mg/L)	% precipitado
As ⁵⁺	1.303	4.07x10 ⁻⁵	0.003	1.303	99.997	0	0
Cd ²⁺	4.72	4.67	99.01	0.05	0.99	0	0
Cu ²⁺	0.69	0.02	2.50	0.67	97.50	0	0
Zn ²⁺	526.21	483.60	91.88	42.69	8.11	0	0
SO ₄ ²⁻	6098.73	6062.03	99.40	33.71	0.55	3.04	0.05

TABLA 4.17. COMPARACIÓN DE PORCENTAJES DE RETENCIÓN OBTENIDOS TRAS LA SEGUNDA CORRIDA DE LA MODELACIÓN QUÍMICA DE LNFS1 VS. LOS PORCENTAJES DE RETENCIÓN OBTENIDOS TRAS LOS EXPERIMENTOS DE ADSORCIÓN.

Componente modelado	% Retención modelado	% Retención real	Principal mecanismo de retención
As ⁵⁺	100.00	99.92	Sorción
Cd ²⁺	1.06	74.58	¿?
Cu ²⁺	99.82	95.43	Precipitación
Fe ³⁺	100.00	99.90	Precipitación
Zn ²⁺	8.10	53.92	¿?
SO ₄ ²⁻	5.10	61.44	Precipitación

¿? El principal mecanismo de retención no pudo ser determinado a través de la modelación.

5. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

De los resultados obtenidos en los análisis realizados a las distintas muestras se observan variaciones en las concentraciones de los analitos. Como posible fuente de estas variaciones pueden listarse los siguientes factores: primero, la ubicación topográfica de los puntos de muestreo respecto a la presa de jales; segundo, la dirección de los flujos de agua y tercero, el área sobre la que ocurren las posibles filtraciones es particular de cada punto de muestreo.

Como se mencionó anteriormente, la metodología utilizada cuantifica los metales disueltos provenientes de los jales (en el caso de los lixiviados sintéticos), así como aquellos que pueden lixiviarse de las rocas y sedimentos sobre los que fluyen los escurrimientos superficiales muestreados (lixiviados naturales). Debido a esto, los resultados representan a los metales en solución que son producto del DAM, así como aquellos que son liberados de las rocas y sedimentos sobre las que fluye un escurrimiento contaminado por DAM en medio ácido.

Las altas concentraciones de iones sulfato, tanto en lixiviados sintéticos como naturales, evidencian la posible afectación por DAM para la zona de estudio. De igual forma, la presencia y alta concentración de los elementos determinados indica que los jales son una fuente potencial de afectación ambiental al entorno.

En relación con la concentración de EPT en lixiviados sintéticos vs la concentración de EPT en lixiviados naturales, es evidente que las concentraciones de EPT encontradas en los lixiviados naturales se encuentran muy por encima de las encontradas en las muestras de lixiviados sintéticos.

En los lixiviados sintéticos, las concentraciones encontradas para los EPT en estudio, resultaron por encima de los valores de referencia establecidos por la NOAA para aguas superficiales. Al comparar estos resultados con los valores de referencia establecidos por la NOM-127-SSA1-1994 para agua de consumo humano, las concentraciones de cadmio, hierro y zinc rebasaron los límites. Sin embargo, las concentraciones de arsénico y de cobre se encuentran, en cada una de las muestras, por debajo de los límites establecidos en la norma.

En contraste, las concentraciones determinadas en los lixiviados naturales, se encuentran, en todos los casos, muy por encima de los límites establecidos por la NOAA y la NOM-127-SSA1-1994 para cada uno de los EPT analizados. Aunado a esto, se encontraron concentraciones elevadas de iones sulfato en estos mismos lixiviados.

Estas altas concentraciones de iones sulfato son producto de reacciones de oxidación que también liberan protones lo que genera una mayor disolución de los metales analizados. Este resultado es de esperarse debido

a que la interacción del agua de lluvia con los jales es constante y la concentración de contaminantes disueltos aumenta conforme el agua recorre una mayor superficie. Debido a que las concentraciones de iones sulfato son significativamente mayores en los lixiviados naturales que en los sintéticos, es de esperarse que las concentraciones de los demás EPT analizados sean también mayores en los naturales.

En forma natural, la oxidación de los minerales sulfurados da lugar a la generación de iones sulfato y de ácido sulfúrico, lo que a su vez deriva en una mayor disolución y movilidad de contaminantes.

Esta comparativa pone en evidencia que, además de que las concentraciones totales de metales y metaloides tóxicos presentes en los lixiviados de jales se encuentran muy por encima de los niveles de referencia, las concentraciones de EPT en lixiviados sintéticos obtenidos según el método indicado por la NOM-141-SEMARNAT-2003 difieren significativamente de los encontrados en lixiviados naturales. Esta diferencia puede relacionarse principalmente con los siguientes factores:

- *Relación agua : sólido.* En la norma mencionada se establece que la proporción de agua : sólido durante el proceso de extracción debe ser de 20 : 1. Puede suponerse que existan variaciones debido a este factor ya que las proporciones de agua : sólido en un entorno natural son en extremo variables. Por otra parte, la interacción del agua de lluvia con los jales es constante y la concentración de metales disueltos puede aumentar conforme el agua recorre nuevas superficies.
- *Heterogeneidad de los jales.* Si bien se realiza un cuarteado de las muestras para asegurar su homogeneidad, es de esperar que las concentraciones de un lixiviado extraído de una muestra puntual sean diferentes a las de una muestra de agua que ha recorrido una gran superficie de jales.
- *El tiempo de interacción.* En este estudio se presentan dos tipos de lixiviados sintéticos obtenidos bajo diferentes tiempos de interacción, y aunque los diferentes tiempos reflejan pequeñas variaciones en las concentraciones de los EPT analizados, puede ser un factor importante si se consideran los factores arriba mencionados como posibles variables.

Por último, en cuanto al tratamiento de las muestras con rocas de la zona, fue posible lograr una reducción significativa en la concentración disuelta de cada uno de los EPT analizados. De igual forma, la concentración de iones sulfato fue significativamente menor en cada una de las muestras analizadas posteriores al tratamiento.

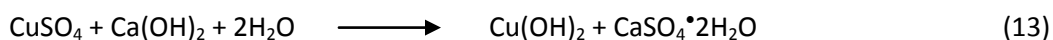
En el caso del arsénico y hierro, fue posible reducir la concentración disuelta de estos metales en más del 99%, independientemente del tratamiento aplicado.

Considerando los demás metales disueltos así como los iones sulfato presentes en los lixiviados tratados, podemos decir que el tratamiento que mostró una mayor efectividad en la reducción de la concentración de contaminantes fue el realizado con roca caliza.

La modelación química realizada con el programa Visual MINTEQ muestra que los principales EPT que son retenidos de la muestras de lixiviados naturales tratadas con calcita son: Cu, Fe y As, los tres con un porcentaje de retención superior al 99.0% según la modelación.

De acuerdo con los resultados obtenidos tras la primera corrida de la modelación, el principal mecanismo de retención de hierro es a través de su precipitación. Puede presumirse, en primera instancia, que los carbonatos presentes en la calcita neutralizan el pH de los lixiviados, favoreciendo la formación y precipitación de hidróxido de hierro (III). Adicionalmente, la formación y precipitación de FeCO_3 y de hidróxidos de Fe se ve favorecida por las condiciones de pH, lo que explica la disminución de iones Fe^{3+} en solución. Una vez precipitado el hierro, este forma una costra alrededor de la calcita, convirtiéndose en una superficie de sorción, capaz de retener otros metales. Aunado a esto también la calcita intercambia cationes en su superficie (Stum, 1992), reteniendo a iones Fe^{+2} y liberando iones Ca^{+2} a la solución.

Al igual que el hierro, la principal vía de retención del cobre, según la modelación, fue su precipitación. Al igual que en el caso anterior, el aumento en el pH de los lixiviados tras su tratamiento con calcita favorece la formación de sales de cobre como $\text{Cu}(\text{OH})_2$ y CuSO_4 , lo que a su vez promueve su precipitación según la reacción (13).



Con lo que respecta al arsénico, debido a que se encuentra en un entorno donde predomina la oxidación, su movilidad se ve limitada debido a la previa precipitación de hidróxidos de hierro, los cuales lo retienen en su superficie vía fenómenos de sorción.

Al comparar los resultados de la modelación química con los resultados obtenidos tras los experimentos de sorción es posible observar una retención similar para estos tres contaminantes. Tanto para el arsénico como para el hierro, el porcentaje de retención tras la modelación fue de 100%, comparado con un 99.9% obtenido de manera experimental; en el caso del cobre el porcentaje de retención tras la modelación fue cercano al 99.9%, mientras que el obtenido de manera experimental fue, en promedio, de 93.8%.

Las retenciones modeladas obtenidas para cadmio y zinc, difirieron de aquellas obtenidas experimentalmente. El porcentaje de retención modelado para zinc fue en promedio de 8.6%, cuando experimentalmente se logró una retención promedio del 67%. Por su lado, el porcentaje de retención modelado para el cadmio fue de 1.1% en promedio, en contraste con un porcentaje del 73.0% obtenido de forma experimental. A pesar de estas diferencias, tanto el zinc como el cadmio no pudieron ser removidos en su totalidad tras los experimentos de sorción.

Dentro de las razones por las que estos metales no lograron removerse por completo de los lixiviados tratados, se encuentra el que ambos metales forman complejos solubles de carga cero (CdSO_4 , Zn(OH)_2 y ZnSO_4), los cuales no pueden ser removidos vía sorción. Por otro lado, estos metales precipitan a valores de pH mayores a 8, los cuales no fueron alcanzados después del tratamiento.

6. CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos en las pruebas de lixiviación ponen de manifiesto la capacidad de los depósitos de jales para liberar metales con la simple interacción con agua de lluvia. Las concentraciones detectadas para los cinco elementos analizados demuestran que los lixiviados representan una fuente de contaminación importante de los recursos hídricos superficiales del entorno. Estas pruebas revisten especial importancia, ya que los pobladores de la comunidad de El Fraile se abastecen de agua para riego y ocasionalmente para consumo doméstico, ya sea directamente de los lixiviados naturales o del río Cacalotenango. Durante épocas de estiaje, el volumen del río y de las norias disminuye drásticamente y obliga a muchos pobladores a abastecerse de agua directamente de los lixiviados tal y como lo demuestra la presencia de mangueras conectadas directamente a los canales de extracción de drenaje o a los tubos de ventilación. Debido a los altos contenidos de metales tóxicos, el consumo de estas aguas representa un riesgo potencial a la salud de los pobladores que la consumen.

Por otro lado, durante las épocas de lluvias, las corrientes son lo suficientemente fuertes para arrastrar particulados ricos en metales hacia el Río Cacalotenango, los cuales son depositados cuando la energía del flujo disminuye, aumentando de esta forma la carga contaminante en los sedimentos del cauce.

Las concentraciones de EPT en lixiviados sintéticos obtenidos según el método indicado por la NOM-141-SEMARNAT-2003 difieren significativamente de las encontradas en lixiviados naturales. Es necesario el estudio de los factores que modifican directamente la concentración de EPT en los lixiviados naturales con la finalidad de obtener un método de obtención de lixiviados sintéticos que se aproximen más a las condiciones de los lixiviados naturales.

El potencial de los Jales “El Fraile” para generar acidez y producir contaminantes es muy alto y depende de tres factores. Como factor primario, la producción de acidez debido a reacciones de oxidación de sulfuros es alta debido a la naturaleza de los jales y su alto contenido de minerales sulfurados de fierro. Los factores secundarios implican reacciones de control de los productos de reacciones de oxidación, como reacciones con otros minerales (ej. Calcita) que consumen ácido o en donde se producen reacciones de neutralización. Dichas reacciones se llevan a cabo en los jales pero de manera muy localizada, no llegando a consumir todo el ácido que se genera por los jales. Como factor terciario, la gestión de residuos depositados en los jales durante y después de la actividad de la mina no ha sido adecuada. Los jales se encuentran intemperizados, y se aprecian con un alto grado de oxidación. Este último factor influye en las reacciones de oxidación, la producción de acidez y la alta movilidad de contaminantes al entorno.

Los resultados de las pruebas de adsorción muestran que es posible y viable la reducción en las concentraciones de los EPT analizados. Los tres tratamientos evaluados mostraron resultados similares, sin embargo, las muestras tratadas con calcita mostraron una ligera pero mayor eficacia en la retención de contaminantes.

Es necesario implementar y monitorear tratamientos de los lixiviados in situ, así como realizar estudios sobre otros tipos de tratamientos, con la finalidad de reducir la carga contaminante proveniente de los jales.

7. BIBLIOGRAFÍA

- Alloway, B.J. Heavy metals in soils. Glasgow: Blackie Academic & Professional. 1990. pp. 339.
- Armienta, M.A. Arsénico en el valle de Zimapán (México). Problemática ambiental. Instituto de Geofísica. UNAM. 1996.
- Armienta, M.A., Rodríguez, R., Morton, O., Cruz, O., Ceniceros, N., Aguayo, A. Health risk and sources of arsenic in the potable water of a mining area. IAHS Publ. no. 260. 2000.
- Armienta, M.A., Rodríguez, R., Villaseñor, G. Estudio de reconocimiento de la contaminación por As en la zona de Zimapán, Hidalgo. Rep. Tec., Instituto de Geofísica. UNAM. 1993.
- Armienta, M.A., Talavera, O., Morton, O., Barrera, M. Geochemistry of Metals from Mine Tailings in Taxco, Mexico. *Environmental Contamination and Toxicology*. 2003. 71:387–393.
- Barrera, M. Geoquímica de metales pesados en los jales de El Fraile, municipio de Taxco, Guerrero. Tesis de Maestría. Posgrado en Ciencias de la Tierra. UNAM. 2001.
- Castañeda, E. Experimentos de laboratorio para evaluar los solutos lixiviables en jales del distrito minero Pachuca-Real del Monte. Tesis de Maestría, Posgrado en Ciencias de la Tierra, UNAM. 2002.
- Coll-Hurtado, Sánchez-Salazar, M.T., Morales, J. La minería en México, Geografía, Historia, Economía y Medio Ambiente. Instituto de Geografía. UNAM. pp 25–47.
- Douglas, A., Skoog, R., Crouch, F., James H. *Principios de Análisis Instrumental*. Cengage Learning Editores, 2008.
- Drever, J.L. The geochemistry of natural waters. Prentice Hall, New Jersey. 1990.
- Dzombak, D.A., Morel, F.M. Surface complexation modeling (hydrous ferric oxide). Wiley Interscience publications, N.Y. 1990.
- Espinosa, E. Especiación y movilidad de metales pesados en sedimentos del Río Taxco. Tesis de Maestría, Posgrado en Ciencias del Mar y Limnología, UNAM. 2003.
- Espinosa, M.A., Arteaga, E.A., Zambrano, R.M., González, L. Cinética de oxidación de la pirita, subproducto ácido del drenaje de la mina La Guitarra. Área de Ciencias Básicas e Ingenierías. Universidad Autónoma de Nayarit. 2010.
- Evangelou, V.P., *Environmental soil and water chemistry*. A Willey-Interscience publication. 1998.
- Everett, A.J. Adsorption of metals by geomedia: Data analysis, modeling, controlling factors and related issues. Academic Press. 1998
- Fergusson, J.E. The heavy elements: chemistry, environmental impact and health effects. Pergamon Press. Oxford, England, pp. 57–63, 143–166. 1990.
- Griffin, R.A., Sack, W.A., Roy, W.R., Ainsworth, C.C., Krapac, I.G. Batch type 24-h distribution ratio for contaminant adsorption by soil materials. Hazardous and industrial solid waste testing and disposal: Sixth volume, ASTM publication. 1986.

- Gutiérrez-Ruiz, M., Romero, F.M. Suelos y sedimentos afectados por la dispersión de jales inactivos de sulfuros metálicos en la zona minera de Santa Bárbara. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*. Vol. 24, Num. 02, pp. 170–184. 2007
- Kosmulski M. (2009). *Surface Charging and Points of Zero Charge*. CRC Press; 1st edition (Hardcover).
- Langmuir, D. (1996), *Aqueous Environmental Geochemistry*, Prentice Hall; ISBN: 0023674121.
- Lin, J., Chen, S. The relationship between adsorption of heavy metal and organic matter in river sediments. *Environment International*, Vol. 24, No. 3, 1998. pp. 345–352.
- Lizárraga, L. Afectación de una presa de jales de sulfuros masivos a la hidrogeoquímica de los escurrimientos superficiales aledaños. Tesis Doctoral. Posgrado en Ciencias de la Tierra. UNAM, 2008.
- López Pamo, E., Aduvire, O., Baretino, D. Tratamientos pasivos de drenajes ácidos de mina: estado actual y perspectivas de futuro. *Boletín Geológico y Minero*, 113 (1): 3–21. 2002.
- Manning, B.A., Goldberg, N. Adsorption and stability of arsenic (III) at the clay mineral-water interface. *Environmental science and Technology*. Vol. 31, No. 7, pp. 2005-2011. 1997.
- NOAA. Screening quick reference tables. National Oceanic and Atmospheric Administration. 1999.
- Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994, “Salud ambiental, agua para uso y consumo humano – Límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización.
- Norma Oficial Mexicana NOM-141-SEMARNAT-2003, Que establece el procedimiento para caracterizar los jales, así como las especificaciones y criterios para la caracterización y preparación del sitio, proyecto, construcción, operación y postoperación de presas de jales.
- Nuttall, C., Younger, P. Zinc removal from hard, circum-neutral mine waters using a novel closed-bed limestone reactor. *Wat. Res.* Vol. 34, No. 4, pp. 1262-1268, 2000.
- Papadoyannis, I., Samanidou V. Ion Chromatography principles: suppressed and nonsuppressed. *Encyclopedia of chromatography*. 2nd edition, Vol. 1., 2005, pp.859-867.
- Parks, G.A., De Bruyn, P.L. The zero point of charge of oxides. *The journal of physical chemistry*. Vol. 66, pp. 967-973. 1962.
- Pérez, V. Química de las disoluciones. Diagramas, cálculos y gráficos. Alambra. 1979
- Perkin Elmer. 1996. Analytical methods: Atomic absorption spectroscopy. Perkin Elmer. USA. pp. 76, 93 y 125.
- Ritcey, G. Tailings Management Problems and solutions in the mining industry. Elsevier publications. New York, USA. pp. 970. 1989.
- Romero, F. Interacción de aguas contaminadas con arsénico con rocas calizas de Zimapán, Hidalgo. Tesis de Maestría. Posgrado en Ciencias de la Tierra. UNAM. 2000.
- Romero, F. Procesos Geoquímicos que controlan la movilidad de metales y metaloides en jales de sulfuros metálicos “El Fraile”, Taxco-Guerrero. Tesis de Doctorado, Posgrado en Ciencias de la Tierra, UNAM. 2004.

- Romero, F., Armienta, M.A., Gutiérrez, M.E., Villaseñor, G. Factores geológicos y climáticos que determinan la peligrosidad y el impacto ambiental de jales mineros. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*. Vol. 24, No. 002, pp. 43–54. 2008.
- Romero, M., Gutiérrez, M. Estudio comparativo de la peligrosidad de jales en dos zonas mineras localizadas en el sur y centro de México. *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana*. Vol. 62, No. 1. 2010. pp. 4 –53.
- Saavedra, E., Sánchez, M. Mining and space in the Pachuca–Real del Monte mining district during the nineteenth century. *Invest. Geog* n.65 México abr. 2008.
- Schnoor, J.L. Modeling trace metals. *Environmental modeling. Fate and transport of pollutants in water, air and soil*. A. Wiley. Interscience publication. John Wiley & sons. Inc. pp. 381–453. 1996.
- Snow, D.T. Water resources problems related to mining. *American Water Resources*. 1974.
- Talavera, O., Yta, M., Moreno, R., Dótor, A., Flores, N., Duarte, C. Mineralogy and geochemistry of sulfide-bearing tailings from silver mines in Taxco, México area to evaluate their potential environmental impact. *Geophysics International*. Vol. 44, No. 1, pp. 49 – 54. 2005.
- Talavera Mendoza O., Armienta Hernández M.A., García Abundis J., Flores Mundo N., Geochemistry of leachates from the El Fraile sulfide tailings piles in Taxco, Guerrero, southern Mexico, *Environmental Geochemistry and Health*, Vol. 28, pp 243-255, 2006.
- VISUAL MINTEQ ver 3.0. Software libre para modelar y calcular equilibrios químicos de especiación de metales, equilibrios, sorción, etc., para sistemas naturales de aguas superficiales.
- Zachara, J.M., Cowan, C.E., Resch, C.T. Metal cation/anion adsorption on calcium carbonate: Implications to metal ion concentrations in groundwater. *Metals in groundwater*. Herbert E. Allen E. Michael Persue, David S. Brown, editors. pp. 39–71. 1993.