



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

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

**USO DE PARÁMETROS INDIRECTOS EN LA
DETERMINACIÓN DE LA CONTAMINACIÓN DE
SUELOS POR ELEMENTOS POTENCIALMENTE
TÓXICOS EN ZONAS MINERO-METALÚRGICAS**

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE DOCTORA EN CIENCIAS
(GEOLOGÍA AMBIENTAL)

PRESENTA:

ISABEL PÉREZ MARTÍNEZ

ASESOR DE TESIS:

DR. FRANCISCO MARTÍN ROMERO
INSTITUTO DE GEOLOGÍA

COMITÉ TUTOR:

DRA. MA. AURORA ARMIENTA HERNÁNDEZ
INSTITUTO DE GEOFÍSICA

DR. JAIME URRUTIA FUCUGAUCHI
INSTITUTO DE GEOFÍSICA

México D.F. Febrero, 2014



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.

Gerardo, Montse y Sebastián
gracias por estar conmigo y ser parte de mi esencia.

Agradecimientos

Agradezco muy afablemente al Dr. Francisco Martín Romero por su valiosa dirección, orientación y comentarios a través de todo el proceso del proyecto y en la realización de esta tesis.

Al programa de excelencia del CONACyT y al Ing. Vidal Muhech de Industria Minera México por el apoyo brindado.

También agradezco al Dr. Jaime Urrutia Fucugauchi, al Dr. José Luz González, al Dr. Avto Gogichaisvili y al Dr. Carles Canet por sus valiosos comentarios y sugerencias que contribuyeron a la mejora de este trabajo.

Además quiero agradecer a la Dra., Ma. Aurora Armienta Hernández por sus valiosos comentarios; a la QFB Fabiola Vega y al QI Inés Ramos del Laboratorio de Geoquímica Ambiental (Instituto de Geología, UNAM), a la Dra. Olivia Zamora del Departamento de Edafología (Instituto de Geología, UNAM), al M. en C. Carlos Linares del Laboratorio Universitario de Petrología (Instituto de Geofísica, UNAM), al IQ Iván Puente Lee del Laboratorio de Microscopía Electrónica (Facultad de Química, UNAM) a la Dra. Gabriela L. Rueda Morales de la ESFM (IPN), a la Dra. Teresa Pi del Laboratorio de DRX (Instituto de Geología, UNAM) por su ayuda y colaboración en la realización de los análisis químicos y mineralógicos.

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

Tabla de contenido

RESUMEN	I
ABSTRACT	III
CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN	1
1.1 Objetivos Particulares:	3
CAPÍTULO 2. ASPECTOS FÍSICOS E HISTÓRICOS	4
2.1 Aspectos físicos	4
2.1.1 Zona minera	4
2.1.1.a Ubicación.	4
2.1.1.b Clima.	4
2.1.1.c Vientos predominantes.	7
2.1.1.d Fisiografía y geomorfología.	8
2.1.1.e Geología regional.	8
2.1.1.f Edafología.	14
2.1.1.g Hidrología.	14
2.1.2 Zona metalúrgica	17
2.1.2.a Ubicación.	17
2.1.2.b Clima.	17
2.1.2.c Vientos predominantes.	20
2.1.2.d Fisiografía y geomorfología	20
2.1.2.e Geología regional.	21
2.1.2.f Edafología.	25
2.1.2.g Hidrología	25
2.2 Antecedentes históricos.	28
2.2.1 Zona minera.	28
2.2.2 Zona metalúrgica.	29
CAPÍTULO 3. MARCO TEÓRICO	31
3.1 Generalidades	31
3.2 Procesos mineros.	31
3.2.1 Beneficio del mineral	32
3.2.1.a Flotación selectiva	32
3.2.2 Fundición y refinación.	33
3.2.2.a Proceso pirometalúrgico	33

3.3 Residuos minero-metalúrgicos	34
3.3.1 Jales mineros	34
3.3.1.a Mineralogía de jales mineros	35
3.3.1.b Geoquímica de jales mineros	37
3.3.2 Residuos metalúrgicos.	44
3.4 Contaminación de suelos.	45
3.4.1 Normatividad de residuos minero-metalúrgicos y suelos contaminados por EPT.	46
3.4.1.a Ámbito nacional	46
3.5 Metales pesados y elementos potencialmente tóxicos.	50
3.5.1 Fuentes de elementos potencialmente tóxicos (EPT).	51
3.5.1.a Fuentes naturales.	51
3.5.1.b Fuentes antropogénicas.	51
3.5.2 Movilidad de elementos potencialmente tóxicos en suelos.	53
3.5.2.a Procesos de disolución / precipitación.	53
3.5.2.b Procesos de sorción /desorción	56
3.5.3 Toxicidad de elementos potencialmente tóxicos (EPT).	58
3.5.3.a Comportamiento de algunos elementos potencialmente tóxicos (EPT).	59
3.6 Métodos indirectos para la evaluación ambiental de residuos y suelos contaminados	64
3.6.1 Magnetismo.	65
3.6.1.a Propiedades magnéticas básicas.	65
3.6.1.b Minerales magnéticos.	67
3.6.1.c Magnetismo ambiental.	68
3.6.1.d Minerales magnéticos y elementos potencialmente tóxicos.	70
3.6.2 Conductividad eléctrica (CE) y pH	71
CAPÍTULO 4. METODOLOGIA	73
4.1 Muestreo.	74
4.2 Análisis de laboratorio.	78
4.2.1 Análisis químicos.	78
4.2.1.a Conductividad eléctrica.	78
4.2.1.b pH.	79
4.2.1.c Concentraciones totales.	79
4.2.1.d Concentraciones geodisponibles.	80
4.2.1.e Concentración de iones mayores.	80
4.2.2 Análisis magnéticos.	81
4.2.2.a Susceptibilidad magnética.	81
4.2.3 Identificación de fases sólidas.	81
4.2.3.a Difracción de rayos X (DR).	81
4.2.3.b Microscopio electrónico de barrido (MEB) ambiental	81
4.2.3.c Microsonda electrónica (EPMA).	82
4.2.3.d Microscopio de Fuerza Magnética (MFM).	82

4.3 Análisis estadístico.	83
----------------------------------	-----------

CAPÍTULO 5. RESULTADOS **84**

5.1 Parámetros indirectos y concentración total de elementos potencialmente tóxicos **84**

5.1.1 Depósito de jales: Fuente de contaminación de la zona minera.	84
5.1.2 Suelos dentro de la zona de influencia del depósito de jales de la zona minera.	86
5.1.3 Residuos metalúrgicos: Fuente de contaminación de la zona metalúrgica.	87
5.1.4 Suelos dentro de la zona de influencia de los depósitos de residuos de la zona metalúrgica.	90

5.2 Análisis estadístico de los parámetros indirectos y concentración total de elementos potencialmente tóxicos. **91**

5.2.1 Análisis exploratorio de datos.	91
5.2.2 Análisis estadístico multivariado.	99
5.2.2.a Análisis de correlación.	99
5.2.2.b Análisis de agrupación jerárquica de variables y de componentes principales de la zona minera.	101
5.2.2.c Análisis de agrupación jerárquica de variables y de componentes principales de la zona metalúrgica.	104

5.3 Identificación de fases sólidas que permitan explicar la naturaleza de la correlación entre los parámetros indirectos y la concentración total de elementos potencialmente tóxicos. **107**

5.3.1 Mineralogía de las zonas de estudio.	107
5.3.1.a Composición mineralógica de jales y suelos en la zona minera.	108
5.3.1.b Composición mineralógica de residuos y suelos en la zona metalúrgica.	108
5.3.2 Discusión sobre aspectos geoquímicos y mineralógicos que inciden directamente en la problemática ambiental de las dos zonas de estudio.	109
5.3.2.a Concentración total de elementos potencialmente tóxicos.	109
5.3.2.b Oxidación de sulfuros metálicos (generación de acidez) y neutralización (consumo de acidez).	115
5.3.2.c Precipitación de minerales secundarios y retención de elementos potencialmente tóxicos.	118
5.3.2.d Naturaleza de la relación entre la susceptibilidad magnética y las concentraciones totales de EPT en las dos zonas de estudio.	138
5.3.2.e. Naturaleza de la relación entre la conductividad eléctrica y las concentraciones totales de EPT definida previamente a través del análisis estadístico.	148

5.4 Parámetros indirectos (SM, CE y pH) como indicadores del índice de peligro en las dos zonas estudiadas. **154**

5.4.1 Índice de peligro	154
-------------------------	-----

5.5 Remediación de suelos contaminados por EPT a través de la separación magnética aprovechando la correlación entre la SM y las concentraciones totales de EPT. **162**

CAPÍTULO 6. CONCLUSIONES **168**

6.1 Recomendaciones:	171
-----------------------------	------------

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS:	172
ANEXO	183

Lista de figuras

Figura 2.1 Ubicación de las zonas de estudio (fotos tomadas de Google Earth).	5
Figura 2.2 Temperaturas promedio, máximas y mínimas normales, (para el periodo de 1951 a 2010) en la zona minera (datos tomados de SMN).	6
Figura 2.3 Precipitación y evaporación promedio (periodo de 1951 a 2010) en la zona minera (datos tomados del SMN).	7
Figura 2.4 Mapa Geológico de la zona minera (modificado de SGM, 2000)	12
Figura 2.5 Mapa edafológico de la zona de estudio (CETENAL, 1978).	15
Figura 2.6 Regiones hidrográficas de las zonas de estudio (mapa tomado de OE de SLP).	16
Figura 2.7 Temperaturas promedio, máximas y mínimas normales (para el periodo de 1951 a 2010) en la zona metalúrgica (datos tomados de SMN).	19
Figura 2.8 Precipitación y evaporación promedio (para el periodo de 1951 a 2010), en la zona metalúrgica (datos tomados de SMN).	19
Figura 2.9 Mapa geológico de la zona metalúrgica de muestreo (modificado de SGM, 2007).	24
Figura 3.1 Procesos de sorción y precipitación.	58
Figura 3.2 Susceptibilidad magnética (κ) en sustancias diamagnéticas y paramagnéticas. Magnetización inducida J_i contra campo magnético H . (Lanza-Meloni, 2006).	66
Figura 4.1 Diagrama de la metodología a seguir para los análisis de laboratorio.	73
Figura 4.2 Mapa de ubicación del muestreo de la zona minera.	74
Figura 4.3 Mapa de ubicación del muestreo de la zona metalúrgica.	75
Figura 4.4 Imágenes del muestreo de jales y suelos en la zona minera.	76
Figura 4.5 Imágenes del muestreo de residuos y suelos en la zona metalúrgica.	77
Figura 4.6 Principio del microscopio de fuerza magnética (MFM) (tomada de: Atomic_force_microscope_block_diagram_v2.svg)	83
Figura 5.1 Mapa de valores de SM, CE, pH y de las concentraciones de As, Cd y Pb de la zona minera.	89
Figura 5.2 Mapa de valores de SM, CE y pH y de las concentraciones de As, Cd y Pb de la zona metalúrgica.	92
Figura 5.3 Histogramas de las variables SM; CE y pH y del As, Cd y Pb, mostrando la línea de la distribución normal, para la zona minera.	95
Figura 5.4 Histogramas de las variables SM; CE y pH y del As, Cd y Pb, mostrando la línea de la distribución normal, para la zona metalúrgica.	96
Figura 5.5 Diagrama de caja de las variables medidas de suelos contaminados y jales mineros (EPT: mg/kg; SM: $\cdot 10^{-8}$ m ³ /kg; CE: μ S/cm).	98
Figura 5.6 Diagrama de caja de las variables medidas de suelos contaminados y residuos metalúrgicos (EPT: mg/kg; SM: $\cdot 10^{-8}$ m ³ /kg; CE: μ S/cm).	98
Figura 5.7 Dendograma para las muestras de la zona minera (jales y suelos contaminados).	102
Figura 5.8 Diagrama de factor 1 vs factor 2 de los datos de la zona minera.	104
Figura 5.9 Dendograma para las muestras de la zona metalúrgica (residuos y suelos contaminados).	105

Figura 5.10 Diagrama de factor 1 vs factor 2 de los datos de la zona metalúrgica.	107
Figura 5.11 Difractogramas representativos de jales y suelos contaminados de la zona minera (S05, J6).	112
Figura 5.12 Difractogramas representativos de residuos y suelos contaminados de la zona metalúrgica (R1, SM1).	113
Figura 5.13 Micrografías y espectro EDS de Fe-partículas con contenidos importantes de S, As, Pb, Cu y Zn, en la zona minera.	120
Figura 5.14 Contenido de EPT en Fe-partículas en muestras de jales oxidados de la zona minera.	121
Figura 5.15 Mapeo elemental en jales oxidados de la zona minera que se caracterizan por la abundancia de Fe-partículas con azufre (S).	122
Figura 5.16 Detalle del mapeo elemental en jales oxidados de la zona minera que se caracterizan por la abundancia de Fe-partículas con azufre (S).	123
Figura 5.17 Mapeo elemental en jales de la zona minera que se caracterizan por la abundancia de Fe-partículas sin azufre (S).	124
Figura 5.18 Micrografías y espectro EDS de partículas Zn-S con impurezas de Fe y Cu.	125
Figura 5.19 Mapeo elemental en jales que se caracterizan por la abundancia de partículas Zn-S-Fe.	126
Figura 5.20 Micrografías y espectro EDS de partículas Sr-Pb-S con impurezas de Fe y Zn.	127
Figura 5.21 Micrografías y espectro EDS de Fe-partículas con contenidos importantes de As, Cd, Pb, Cu y Zn.	128
Figura 5.22 Contenido de EPT en Fe-partículas en muestras de residuos en la zona metalúrgica.	129
Figura 5.23 Detalle del mapeo elemental en residuos metalúrgicos que se caracterizan por la abundancia de Fe-partículas y muy poco azufre (S).	130
Figura 5.24 Micrografías y espectro EDS de Fe – S - Pb partículas con contenidos importantes de As – Cu - Zn.	131
Figura 5.25 Mapeo elemental en muestras de residuos metalúrgicos que se caracterizan por la abundancia de Fe-Pb-S-partículas.	132
Figura 5.26 Detalle del mapeo elemental en muestras de residuos metalúrgicos que se caracterizan por la abundancia de Fe-Pb-S-partículas.	133
Figura 5.27 Micrografías y espectro EDS de Pb-S partículas con contenidos importantes de As, Cu y Zn.	135
Figura 5.28 Micrografías y espectros EDS de Fe-S partículas con contenidos importantes de Zn y Cu.	136
Figura 5.29 Micrografías y espectros EDS de Si-Al partículas con contenidos importantes de Ca y K.	137
Figura 5.30 Imágenes topográfica y de dominios magnéticos de minerales de Fe en la zona minera.	146
Figura 5.31 Imágenes topográfica y de dominios magnéticos de minerales de Fe en la zona metalúrgica.	147

Figura 5.32 Diagramas de dispersión entre los parámetros indirectos (pH, CE y SM) y el índice de peligro (IP), de las zonas de estudio; (A) zona minera, (B) zona metalúrgica.	157
Figura 5.33 Dendograma para las muestras de la zona minera y metalúrgica que muestra la relación entre Índice de Peligro (IP) con los parámetros indirectos (SM, CE y pH).	158
Figura 5.34 Mapa de distribución del índice de peligro (IP) y los parámetros indirectos SM, CE y pH en la zona minera.	160
Figura 5.35 Mapa de distribución del índice de peligro (IP) y los parámetros indirectos SM, CE y pH en la zona metalúrgica.	161
Figura 5.36 Concentración porcentual de los EPT de interés en las fases magnética y no magnética en la muestra compuesta C1 de la zona metalúrgica.	167
Figura 5.37 Concentración porcentual de los EPT de interés en las fases magnética y no magnética en la muestra compuesta C2 de la zona metalúrgica.	167

Lista de tablas

Tabla 3.1	Minerales secundarios encontrados en jales mineros (Vaughan y Wogelius, 2000).	36
Tabla 3.2	Pruebas para la caracterización de residuos mineros de acuerdo con la NOM-157-SEMARNAT-2009.	48
Tabla 3.3	Pruebas para identificar la peligrosidad de los jales mineros de acuerdo con la NOM-141.SEMARNAT-2003.	49
Tabla 3.4	Concentraciones de referencia totales por tipo de uso de suelo.	49
Tabla 3.5	Concentraciones de referencia solubles.	50
Tabla 3.6	Niveles promedio de elementos potencialmente tóxicos en rocas y suelos (en $\mu\text{g/g}$) (Fergusson, 1990).	52
Tabla 3.7	Algunas fuentes antropogénicas de elementos potencialmente tóxicos (Fergusson, 1990).	52
Tabla 3.8	Movilidades relativas de algunos elementos traza en suelos (Kabata-Pendias y Kabata, 2007).	55
Tabla 5.1	Estadística descriptiva de los parámetros indirectos (pH, CE y SM) y de las concentraciones totales de los elementos potencialmente tóxicos analizados en los jales de estudio.	85
Tabla 5.2	Estadística descriptiva de los parámetros indirectos (pH, CE y SM) y de las concentraciones totales de los elementos potencialmente tóxicos analizados en los suelos afectados por la dispersión de los jales de estudio.	87
Tabla 5.3	Estadística descriptiva de los parámetros indirectos (pH, CE y SM) y de las concentraciones totales de los elementos potencialmente tóxicos analizados en los residuos de la zona metalúrgica.	88
Tabla 5.4	Estadística descriptiva de los parámetros indirectos (pH, CE y SM) y de las concentraciones totales de los elementos potencialmente tóxicos analizados en suelos de zona metalúrgica.	90
Tabla 5.5	Estadística descriptiva de los jales mineros y suelos contaminados.	93
Tabla 5.6	Estadística descriptiva de los residuos metalúrgicos y suelos contaminados.	94
Tabla 5.7	Matriz de correlación entre los parámetros indirectos (pH, CE y SM) y las concentraciones totales de los elementos potencialmente tóxicos analizados en la zona minera.	100
Tabla 5.8	Matriz de correlación entre los parámetros indirectos (pH, CE y SM) y las concentraciones totales de los elementos potencialmente tóxicos analizados en la zona metalúrgica.	100
Tabla 5.9	Análisis de factores por componentes principales de los datos de la zona minera.	103
Tabla 5.10	Análisis de Factores por componentes principales de los datos de la zona metalúrgica.	106
Tabla 5.11	Mineralogía de jales y suelos de la zona minera (xx – muy abundante, x – poco abundante).	110

Tabla 5.12 Mineralogía de residuos y suelos de la zona metalúrgica, (xx – muy abundante, x-poco abundante	111
Tabla 5.13 Concentración de iones mayores en lixiviados acuosos de la zona minera.	149
Tabla 5.14 Concentración disuelta de los elementos potencialmente tóxicos de interés en lixiviados acuosos de la zona minera.	149
Tabla 5.15 Concentración de iones mayores en lixiviados acuosos de la zona metalúrgica.	150
Tabla 5.16 Concentración disuelta de los elementos potencialmente tóxicos de interés en lixiviados acuosos de la zona metalúrgica.	150
Tabla 5.17 Matriz de correlación entre los iones mayores y la CE en la zona minera.	152
Tabla 5.18 Matriz de correlación entre la concentración de iones mayores y la CE para la zona metalúrgica.	152
Tabla 5.19 Matriz de correlación entre la concentración disuelta de elementos potencialmente tóxicos (EPT) y la CE para la zona metalúrgica.	153
Tabla 5. 20 Concentración total y valores de SM en las muestras compuestas de la zona metalúrgica, donde el método de separación magnética resulta ser efectivo como alternativa de remediación.	163
Tabla 5.21. Eficiencia de la separación magnética en las muestras compuestas de la zona metalúrgica.	164
Tabla 5.22. Concentración total absoluta y porcentual de los EPT de interés en las fases magnética y no magnética en la muestra compuesta C1 de la zona metalúrgica.	165
Tabla 5.23 Concentración total absoluta y porcentual de los EPT de interés en las fases magnética y no magnéticas n la muestra compuesta C2 de la zona metalúrgica.	166

RESUMEN

Los residuos mineros y metalúrgicos son una fuente importante de elementos potencialmente tóxicos (EPT), que al estar sujetos a la dispersión eólica e hídrica, pueden ser la causa de la contaminación de suelos en grandes superficies de terreno. En este trabajo, se seleccionó una zona minera y otra metalúrgica en el estado de San Luis Potosí, México con el objetivo de evaluar el uso de la susceptibilidad magnética (SM), la conductividad eléctrica (CE) y el pH como parámetros indirectos para la delimitación de la distribución espacial de los tres EPT de mayor interés ambiental (As, Cd y Pb), en los residuos y suelos afectados por su dispersión.

Los resultados indican que los valores más altos de SM, CE y concentraciones totales de los elementos químicos estudiados (As, Cd, Cu, Fe, Pb y Zn), así como los valores de pH más bajos, se determinaron en los residuos mineros y metalúrgicos confirmando que son fuente de contaminación de los suelos. Así mismo, en los suelos colindantes con los residuos, se determinaron valores relativamente altos de concentraciones totales EPT, SM y CE, indicando que están contaminados debido a la dispersión de los residuos en las dos zonas de estudio.

El análisis estadístico de los datos permite afirmar que las concentraciones totales de los EPT de interés están relacionados con los tres parámetros considerados (SM, CE y pH). La interpretación de los resultados indica que la mineralogía y los procesos geoquímicos que han ocurrido en los residuos mineros y metalúrgicos explican razonablemente la naturaleza de la relación que se identificó entre los parámetros (SM, CE y pH) y las concentraciones totales de los EPT, tanto en los residuos como en los suelos afectados por la dispersión de éstos.

En este estudio se aporta evidencia que demuestra que la relación entre la SM- EPT y CE-EPT, está determinada por la presencia de los minerales primarios y secundarios en los que están contenidos los EPT y que son, en mayor o menor grado, magnéticos y conductores eléctricos; lo que explicaría la relación entre las concentraciones de EPT y los valores de SM y CE en los residuos y suelos afectados por su dispersión.

Por otro lado, este estudio demuestra que los procesos geoquímicos de oxidación y neutralización han derivado en el aumento de la composición iónica y en la variación del

pH en la solución de poro de los residuos. La presencia de especies iónicas en la solución de poro es otra explicación de los altos valores de CE determinados en los residuos mineros; que junto con las variaciones de pH, debido a las diferencias de eficiencia del proceso de neutralización, explican la relación entre estos parámetros (CE y pH) y las concentraciones de los EPT en los residuos y suelos afectados por su dispersión.

Además de lo anterior, se calculó el índice de peligrosidad (IP), que permite valorar la contribución simultánea del As, Cd y Pb. El análisis estadístico del índice indica que está relacionado con los parámetros indirectos (SM, CE y pH); lo que sugiere que éstos podrían ser utilizados para delimitación de áreas con diferente grado de peligrosidad en las dos zonas de estudio.

Finalmente es destacable que la fracción magnética de los suelos contaminados (36 – 37 %) concentra del 65 al 85 % de los contaminantes y que su separación, y disposición final adecuada, podría ser un método novedoso de tratamiento de suelos contaminados donde la SM y los EPT estén altamente correlacionados.

ABSTRACT

Mining and metallurgical wastes are an important source of potentially toxic elements (PTE), which being subject to wind and water dispersion, can be the cause of the contamination of soils in large areas of land. In this work, was selected a mining and metallurgical zone in state of San Luis Potosi, Mexico, with the objective to evaluate the use of magnetic susceptibility (MS), electrical conductivity (EC) and pH as indirect parameters for delimitation of the spatial distribution of the three most interesting environmental EPT (As, Cd and Pb), in residues and soils affected by dispersion.

The results indicate that the highest values of MS , EC and total concentrations of the studied chemical elements (As, Cd, Cu, Fe , Pb and Zn) , and the lower pH values were determined in mining and metallurgical waste confirming that they are a source of contamination of soils. Likewise, in the soil bordering the residues were determined relatively high total concentrations of PTE, MS and EC, indicating that are contaminated due to the dispersion of the residues in the two study sites.

Statistical analysis of the data to suggest that the total concentrations of the PTE of interest are related to the three parameters considered (MS, EC and pH). The interpretation of the results indicates that the mineralogy and geochemical processes that have occurred in the mining and metallurgical wastes, reasonably explain the nature of the relationship between the parameters identified (MS, EC and pH) and the total concentrations of the PTE, both residues as in soils affected by the dispersion of it.

This study provide evidence to show that the relationship of MS – PTE and EC - EPT, is determined by the presence of primary and secondary minerals which are contained the PTE, and are to a greater or lesser degree, magnetic and electrical conductors, which would explain the relationship between the concentrations of PTE and the MS and EC values in waste and soils affected by dispersion.

Furthermore, this study shows that the geochemical processes of oxidation and neutralization have resulted in increased ionic composition and pH variation in the pore solution of the waste. The presence of ionic species in the pore solution is another explanation of the high values of EC determined in mining waste, which together with the pH variations due to differences in efficiency of the neutralization process, explaining the

relationship between these indirect parameters (EC and pH) and the PTE concentrations in waste and soils affected by dispersion.

Besides the above, was calculated the hazard index (HI), which allows assess the simultaneous contribution of As, Cd and Pb. Statistical analysis of the index indicates that it is related to indirect parameters (MS , EC and pH), suggesting that these could be used for delimitation of areas with different degrees of danger in the two study areas.

Finally, it is noteworthy that the magnetic fraction of contaminated soils (36-37 %) concentrates of 65 to 85 % of contaminants, and their separation and final disposal, could be a novel method of treatment of contaminated soils where the MS and the PTE are highly correlated.

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

Los procesos minero-metalúrgicos, utilizados para la obtención de metales con valor comercial, generan grandes cantidades de residuos que constituyen una de las principales causas de la contaminación de los suelos (Selim y Sparks 2001). Los residuos minero-metalúrgicos contienen metales pesados y otros elementos tóxicos como el arsénico, a los que denominaremos genéricamente como elementos potencialmente tóxicos (EPT) y debido a fallas de operación, desastres naturales y a la dispersión por el intemperismo eólico e hídrico, se pueden diseminar al entorno con la subsecuente afectación de suelos en grandes superficies de terrenos. En las zonas áridas y semiáridas la dispersión eólica de los residuos minero-metalúrgicos ha provocado la contaminación de suelos con diferentes usos en superficies mayores a 1000 hectáreas (Gutiérrez et al. 2007); en zonas lluviosas la dispersión hídrica ha ocasionado la contaminación de los sedimentos en el lecho de ríos y quebradas hasta una distancia de más de 15 – 20 km a partir de la ubicación de los depósitos de estos residuos (Romero et al. 2006).

La contaminación del suelo con EPT es un problema urgente a nivel mundial, ya que puede representar un riesgo para la salud humana y para los ecosistemas en general. Por lo tanto, el conocimiento de la distribución espacial de los contaminantes en el suelo es fundamental para la gestión ambiental y toma de decisiones. Con el fin de tomar las medidas de protección necesarias para minimizar el riesgo al ambiente y a la salud, derivados de la contaminación de suelos, se realizan estudios de evaluación ambiental a través de la caracterización geoquímica de muestras del suelo afectado. La calidad de esta evaluación ambiental depende de la cantidad y distribución de las muestras que se colecten.

Los estudios geoquímicos realizados para la evaluación ambiental son laboriosos, requieren de mucho tiempo y son económicamente caros en términos de la toma, preparación y análisis químicos de las muestras. Por lo tanto, cualquier método indirecto, aunque aproximado pero rápido, puede ser útil en la zonificación de los suelos con diferente grado de contaminación, que sirva como una guía objetiva para la realización de estudios geoquímicos convencionales en áreas específicas más pequeñas, con lo cual se

2 reduce la cantidad de muestras para la caracterización química y asegura la calidad del estudio de valoración ambiental en estas zonas.

Ha sido reportado que los residuos que genera la industria minero-metalúrgica, contienen una cantidad variable de minerales magnéticos y conductores de electricidad, principalmente asociados a los sulfuros metálicos y óxidos de hierro (Blowes 1997, Campbell y Fitterman et al. 2000). Así mismo, la generación de drenaje ácido en este tipo de residuos, es la causa de que sus lixiviados acuosos se caractericen por valores bajos de pH y altas concentraciones de iones disueltos como SO_4^{2-} , Fe^{2+} , Fe^{3+} y Ca^{2+} , lo que explicaría los altos valores de conductividad eléctrica en estos materiales (Campbell y Fitterman et al. 2000, Romero et al. 2007).

Por otro lado, varios autores han reportado que los sulfuros metálicos presentes en residuos minero-metalúrgicos inalterados son la fuente de los EPT como As, Cd, Pb, Cu, Zn, Fe, etc. (Lin 1997, Romero et al. 2007 y 2008, Bea et al. 2010). Bajo condiciones de intemperismo, los residuos minero-metalúrgicos se oxidan con la subsecuente liberación de los EPT, que por lo general son retenidos, vía sorción, por óxidos de Fe que son minerales secundarios característicos de residuos minero-metalúrgicos oxidados (Levy et al. 1997, Holmstrom y Ohlander 2001, Romero et al. 2007). Engelhardt-Lumsden (2005) han señalado que los óxidos de Fe y algunos sulfuros metálicos como la bornita, marmatita, esfalerita, pirrotita, que provienen de las actividades minero-metalúrgicas, al depositarse en suelos y sedimentos, promueven su aumento magnético, que es un fenómeno que puede ser medido y utilizado como indicador indirecto de la contaminación, ya que como se dijo, estos minerales pueden contener EPT en su estructura cristalina.

Aunque ha sido ampliamente demostrado que la medición de la susceptibilidad magnética en los suelos contaminados es eficiente para evaluar la distribución espacial de los metales pesados y por lo tanto para delimitar las zonas con diferente grado de contaminación en áreas industriales urbanas (Fialova et al. 2006, Lu y Bai 2006, Morton-Bermea et al. 2008), su uso en zonas minero-metalúrgicas no ha sido reportado. Así mismo, de acuerdo con nuestra revisión bibliográfica, la conductividad eléctrica y el pH no han sido utilizados como indicadores indirectos de la contaminación del suelo en estas mismas zonas.

Se seleccionaron dos zonas de México: Una zona minera y una metalúrgica para realizar la presente investigación cuyo **objetivo general** es demostrar que el uso combinado de la susceptibilidad magnética, conductividad eléctrica y pH puede ser utilizado como medida indirecta para la identificación de residuos minero-metalúrgicos como fuentes de contaminación y para la delimitación de suelos contaminados debido a la dispersión de estos residuos y sus elementos potencialmente tóxicos asociados como arsénico (As), cadmio (Cd) y plomo (Pb).

1.1 Objetivos Particulares:

- Identificar la naturaleza de la relación entre susceptibilidad magnética (SM), conductividad eléctrica (CE) y pH con las concentraciones totales de elementos potencialmente tóxicos en residuos minero-metalúrgicos y suelos contaminados
- Identificar los procesos geoquímicos que gobiernan la liberación y retención de los elementos potencialmente tóxicos en residuos mineros y suelos contaminados por EPT en zonas minero-metalúrgicas y su relación con el comportamiento de la SM, CE y pH
- Evaluar la dependencia entre las propiedades eléctricas de los residuos y suelos contaminados con la geodisponibilidad de los elementos potencialmente tóxicos (EPT), con el fin de valorar preliminarmente el peligro.

CAPÍTULO 2. ASPECTOS FÍSICOS E HISTÓRICOS

Se estudiaron dos zonas (una minera y otra metalúrgica) localizadas en el centro de México (**figura 2.1**). En la zona minera se llevan a cabo los procesos de extracción y concentración de minerales económicos; mientras que en la zona metalúrgica, se llevan a cabo los procesos de refinación de los concentrados de minerales económicos, que se producen en las minas, para la obtención de metales (Zn, Cu y Pb).

2.1 Aspectos físicos

2.1.1 Zona minera

2.1.1.a Ubicación.

La zona minera se localiza a unos 120 km al norte de la ciudad de San Luis Potosí, situada entre las coordenadas geográficas 23° 08' 09" latitud norte y 101° 09' 15" latitud oeste (**figura 2.1**). Está comunicada con la capital del estado por una carretera pavimentada de 130 km de longitud.

2.1.1.b Clima.

El clima en la región se clasifica como: seco templado, semiseco templado y seco semicálido. De acuerdo con la clasificación de Köppen modificada por E. García, en la zona de estudio el tipo de clima es BS0kw que por la cantidad de humedad se clasifica dentro de los climas áridos y por su temperatura en los templados con temperaturas medias anuales entre los 12 y 18 °C, con régimen de lluvias en verano (ANM, Instituto de Geografía, 2007). Las estaciones meteorológicas que influyen dentro de la región son Caña Verde, Coyotillos, Charcas (DGE) y Charcas (SMN); por su ubicación, las estaciones más cercanas a la zona de estudio son las dos últimas, sin embargo, se tomaron los datos sólo de la estación Charcas (SMN), ya que es la que se encuentra en operación.

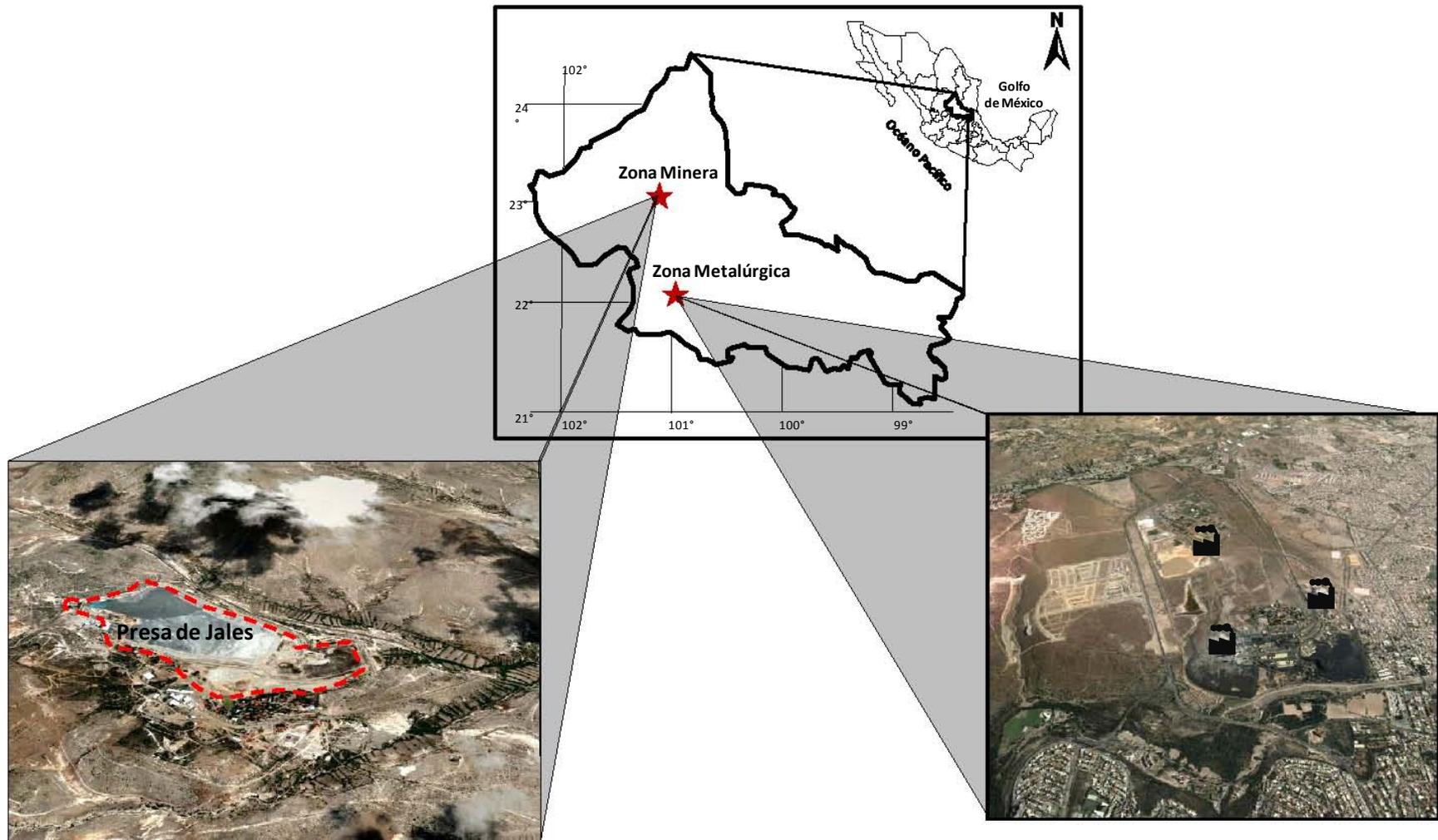


Figura 2.1 Ubicación de las zonas de estudio (fotos tomadas de Google Earth).

La estación Charcas (SMN) cuya clave es 000241598, se encuentra localizada en las coordenadas 23° 07'50" de latitud norte y 101° 06' 37" de longitud oeste a una altura de 2 021 msnm; los datos climatológicos tomados de dicha estación, comprenden el periodo de 1951 a 2010 (SMN, 2013).

2.1.1.b.1 Temperatura.

La temperatura promedio anual es de 17.6 °C, mientras que la máxima anual es 25.5 °C y la mínima es de 9.7 °C (para el periodo de 1951-2010); mientras que la temperatura mensual extrema alcanza los 35.1 °C. Los meses más calurosos son Abril, Mayo y Junio con temperaturas mayores a los 29 °C, y los más fríos Diciembre, Enero y Febrero con temperaturas menores a 14 °C (**figura 2.2**).

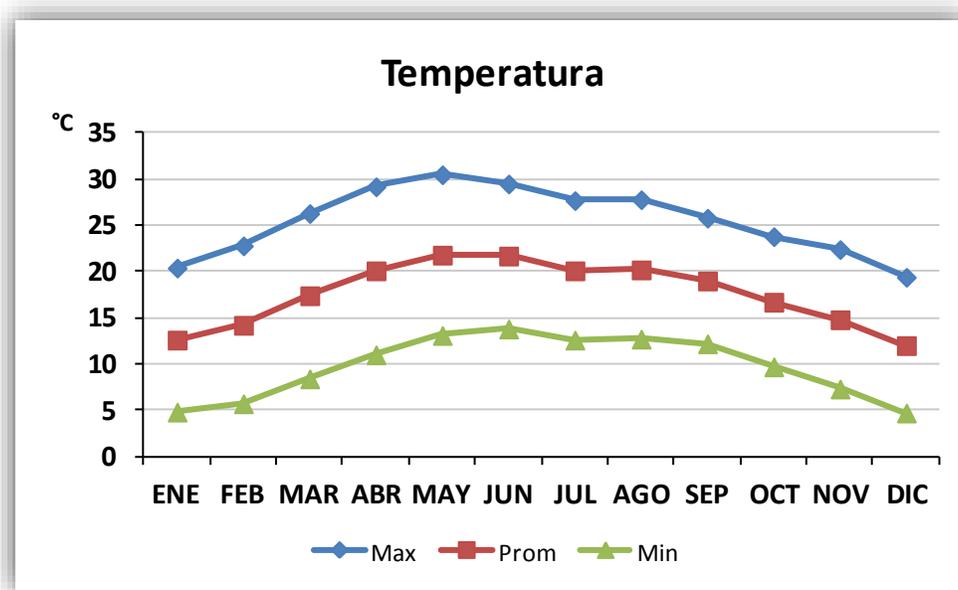


Figura 2.2 Temperaturas promedio, máximas y mínimas normales, (para el periodo de 1951 a 2010) en la zona minera (datos tomados de SMN).

2.1.1.b.2 Precipitación y evaporación.

La precipitación normal anual es de 440.2 mm, los meses más lluviosos van de Junio a Septiembre, con una precipitación máxima mensual de 276 mm para el mes de Junio. La evaporación normal anual para la zona es de 1 991.6 mm, siendo los meses de mayor sequía Abril y Mayo. De acuerdo con los datos de la zona, la evaporación es aproximadamente siete veces mayor a la precipitación (**figura 2.3**) por lo cual se clasifica a la región dentro de los climas áridos.

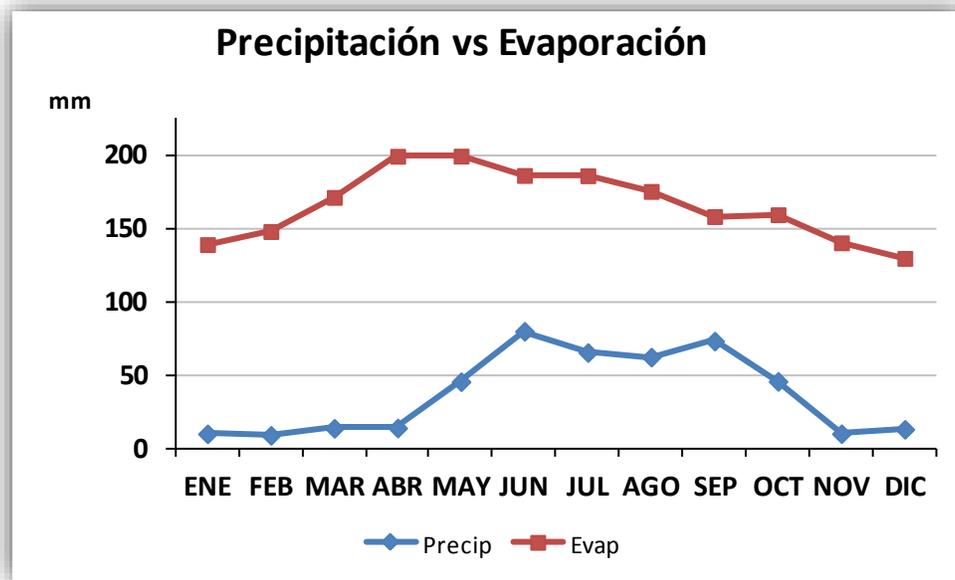


Figura 2.3 Precipitación y evaporación promedio (periodo de 1951 a 2010) en la zona minera (datos tomados del SMN).

2.1.1.c Vientos predominantes.

La dirección de los vientos predominantes, de acuerdo con observaciones en campo, es de SW a NE y de NW a SE.

2.1.1.d Fisiografía y geomorfología.

La zona minera se encuentra ubicada en la porción centro-oriental de la Provincia Fisiográfica denominada Mesa Central, constituida por sierras y valles intermontanos de origen tectónico; también pertenece a la Provincia Metalogenética de la Sierra Madre Oriental. Es considerada como parte de las subprovincias Llanos y Sierras Potosino-Zacatecano y Sierras y Lomeríos de Aldama y Rio Grande. La subprovincia de Llanos y Sierras Potosino-Zacatecanos, son terrenos extensos áridos con lomeríos al noroeste, quedando algunos otros dispersos en las zonas planas. La subprovincia de Sierras y Lomeríos de Aldama y Rio Grande, está constituida por sierra, mesetas y lomeríos que rodean una llanura central muy amplia, presentan condiciones de clima seco, suelos muy someros con pedregosidad.

En la zona, existen dos regiones montañosas: la Sierra de los Picachos del Tunalillo, Cerro Blanco y El Borrego con una orientación de Sur a Norte atravesando la parte central del municipio, dicha región es de suma importancia ya que contiene la principal zona minera. La segunda región está conformada por la Sierra de Charcas-Coronado.

2.1.1.e Geología regional.

El basamento del área lo constituye una secuencia de lutitas y areniscas con lentes de calizas, filitas y conglomerados, pertenecientes a la Formación Zacatecas del Triásico Superior. En esta formación se encuentra alojada mineralización de relleno de fisuras y fallas con valores de Ag, Pb, Cu y Zn. Sobre esta unidad se depositó en discordancia angular la Formación La Joya constituida por lutitas, tobas y conglomerados de color rojizo, en ella se conoce la existencia de vetillas mineralizadas angostas.

Suprayaciendo discordantemente a la Formación La Joya, desde el Jurásico Superior hasta el Cretácico Superior, se depositó una secuencia arcillo-calcárea que comprende las Formaciones Caliza Zuloaga, La Caja, Taraíses, Cupido, La Peña y Cuesta

del Cura. Esta secuencia se encuentra afectada por un cuerpo ígneo intrusivo de composición granito-granodiorita, cuya edad ha sido determinada en 46 m.a.

Su emplazamiento ocasionó un intenso fracturamiento con rumbo predominante noroeste-sureste, que posteriormente fue rellenado de mineral por procesos hidrotermales generados probablemente por el mismo evento magmático que dio origen al intrusivo, formando vetas tanto en los sedimentos carbonatados del Jurásico y Cretácico, como en el propio intrusivo y a partir de éstos se originaron mantos mineralizados (tipo skarn), al reemplazar horizontes favorables de las rocas carbonatadas en o cerca del contacto de éstas con el intrusivo o con las vetas (COREMI, 1992).

Ocasionalmente las rocas anteriormente descritas son cubiertas discordantemente por un conglomerado calcáreo del reciente así como aluvión y caliche.

2.1.1.e.1 Geología local

Formación Zacatecas: Esta formación está constituida por lutitas, areniscas y filitas, en ciertas zonas predominan las lutitas o las areniscas y en otras el tipo flysch, en ella se encuentran depósitos de relleno de fisura con valores de Ag, Pb, Cu y Zn. Su espesor ha sido estimado en 1 500 m y aflora en el Valle de San Rafael. Su edad es del Triásico superior.

Formación Nazas: Está constituida por rocas piroclásticas y flujos de lava de composición intermedia a félsica y en menor proporción rocas máficas y diques de composición andesítico-basáltico a dacitas; en ciertos afloramientos la parte inferior de la sucesión volcánica se encuentra estratificada con capas de areniscas y litarenita conglomeráticas y con limonitas a lutitas con concreciones de carbonatos y glauconita. Se le asigna una edad del Jurásico Inferior-Medio.

Formación Zuloaga: La caliza Zuloaga tiene un espesor de 600 m, dividida en dos unidades; la primera con un espesor de 450 m, consiste de capas de 1m de caliza cristalina. La unidad superior con 160 m de espesor, está compuesta de caliza microcristalina densa en capas gruesas con lentes de pedernal. Su edad es del Jurásico Superior.

Formación La Caja: Se ha dividido a esta formación en cuatro unidades, la inferior la forma una caliza arcillosa de color gris con concreciones calcáreas negras, sobreyaciendo a ésta se presenta una caliza finamente cristalina que gradúa hacia arriba a una caliza muy arcillosa color gris crema en capas laminares y en la cima se tiene una caliza gris azulado con bandas de pedernal negro. Se le asigna una edad del Jurásico Medio-Superior.

Formación Taraises y Cupido: En la zona no se observa una distinción entre ambas formaciones. Están constituidas por caliza arcillosa muy densa en estratos medios a gruesos, conteniendo nódulos de hierro que le imparten una coloración gris claro amarillento. Estas formaciones son las que contienen mayor número de cuerpos mineralizados.

Formación La Peña: Ocurre como un delgado cuerpo arcilloso compuesto de lutitas calcáreas y calizas arcillosas de color rosado y gris con bandas de pedernal negro. Su edad es del Cretácico Inferior.

Formación Cuesta del Cura: Está constituida por calizas en estratos delgados a medios con intercalaciones de horizontes arcillosos y abundantes bandas de pedernal negro. En esta formación ocurren vetas y cuerpos de remplazamiento.

Formación Caracol: Secuencia de lutitas de carácter calcáreo y areniscas, los afloramientos de esta formación están restringidos a 40 m. Se le asigna una edad del Cretácico Superior.

Conglomerado Polimítico: Compuesto por fragmentos calcáreos hacia la base y volcánicos hacia la cima, con una edad del Terciario.

2.1.1.e.2 Rocas ígneas.

El tronco “El Temeroso” es un cuerpo intrusivo de composición granodiorítica a cuarzomonzonítica de forma irregular y es el más importante del área. También aflora un cuerpo hipabisal de composición riolítica emplazado en la secuencia sedimentaria cretácica y en zonas de debilidad tectónica (SGM, 2000).

Existe la presencia de derrames de andesitas y dacitas del Oligoceno, constituido por tres episodios: tobas de caída libre, brechas volcánicas y flujos de composición riolítica.

En el pliocuaternario se depositó un conglomerado polimíctico con niveles de areniscas conglomeráticas, que cubre parcialmente y discordantemente a todas las unidades anteriores. Finalmente en el Holoceno se depositaron aluviones (**figura 2.4**).

2.1.1.e.3 Aspectos estructurales.

Localmente la estructura principal es un anticlinal asimétrico recumbente llamado San Rafael, que tiene aproximadamente 20 km de longitud y un rumbo norte-sur. El fallamiento en bloques del Jurásico, renovado en el Terciario, dividió a la región minera en cuatro áreas con diferentes rasgos estructurales, la más importante es la que aloja al intrusivo “El Temeroso”, la aureola de metamorfismo y los principales criaderos minerales, está limitada al norte por la Falla del Pozo y al sur por la Falla del Flojo. La secuencia estratigráfica es normal con echados entre 20° y 60° hacia el oriente (Salas, 1988).

2.1.1.e.4 Yacimientos minerales.

Los depósitos minerales de mayor importancia económica en el área son los de relleno de fisuras (vetiformes), encajonados en rocas triásicas y en las carbonatadas del Cretácico Medio y los estratiformes (de remplazamiento tipo skarn) (COREMI, 1992).

Estratiformes (remplazamiento): Adoptan la forma de mantos en rocas calcáreas, siendo los más importantes por los volúmenes de mineral encontrado. La mineralización económica alojada en zonas de remplazamiento, se extiende hacia el poniente del intrusivo hasta el contacto de las rocas Jurásicas con las Triásicas, comprendiendo zonas de metasomatismo.

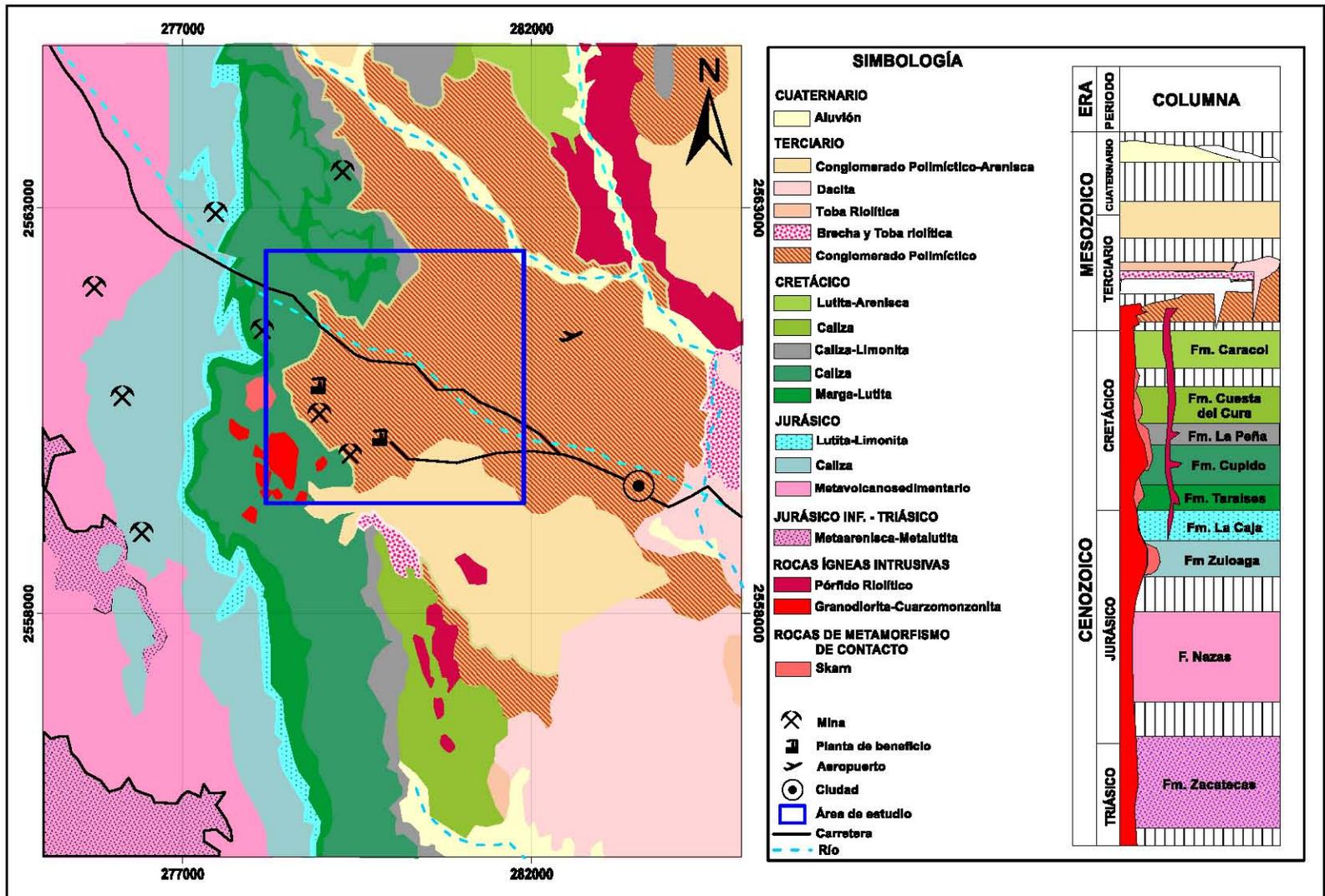


Figura 2.4 Mapa Geológico de la zona minera (modificado de SGM, 2000)

Relleno de fisuras (vetiformes): Los principales criaderos minerales se encuentran asociados a un fracturamiento local y regional con rumbo general entre N65°W y N80°E. La mineralogía de las vetas es similar a la de los cuerpos de remplazamiento, que en ocasiones está conectada a tales cuerpos. En estos yacimientos, existe un marcado zoneamiento tanto vertical como horizontal.

La mineralogía está constituida por minerales de mena como: esfalerita (ZnS), galena argentífera (PbS), calcopirita (FeCuS₂), bornita (Cu₅FeS₄), covelita (CuS), crisocola ((CuAl)₄H₄(OH)₈Si₄O₁₀·nH₂O) malaquita (Cu₂CO₃(OH)₂), smithsonita (ZnCO₃), tetraedrita ((CuFe)₁₂Sb₄S₁₃), cobre y oro nativo en muy pequeñas cantidades y pirita (FeS₂), arsenopirita (FeAsS), calcita (CaCO₃), danburita (CaB₂(SiO₄)₂) y cuarzo (SiO₂) como ganga.

Origen del depósito.

El fisuramiento resultante del fallamiento regional y posteriormente del enfriamiento del magma intrusivo se extendió tanto a las calizas como al mismo tronco, propiciando el emplazamiento de cuerpos mineralizados en ambas rocas, por lo que el cuerpo intrusivo tuvo que estar solidificado cuando ocurrió la mineralización. Las vetas y los reemplazamientos contienen las mismas especies mineralógicas, coexistiendo cerca de zonas muy permeables, lo que hace suponer un origen común.

La mineralogía y la paragénesis de los cuerpos son típicas de los yacimientos de Pb-Zn-Cu-Ag en rocas carbonatadas (skarn); la secuencia de depósito de los minerales en general siguió el orden de estabilidad de los sulfuros complejos. La mineralización se realizó en dos etapas diferentes, la primera rica en Ag-Pb-Zn con calcita y borosilicatos como ganga principal; en la segunda predominan Cu-Ag con alto contenido de cuarzo en la ganga.

Dado lo anterior, se puede decir que los depósitos minerales, probablemente se originaron a partir de fluidos con sulfuros complejos derivados de un magma profundo. Los minerales fueron transportados hacia arriba en solución, a través de zonas altamente permeables de las fallas regionales y a lo largo de las márgenes del tronco intrusivo “El Temeroso”. La precipitación de dichos minerales ocurrió en el orden de estabilidad relativa

de los sulfuros complejos, resultando de ellos el zoneamiento. La edad de la mineralización se dató en 38.6 m. a. (Salas, 1988).

2.1.1.f Edafología.

EL suelo en el área se clasifica como Litosol Eútrico Calcárico (Ie) con textura media y Fluvisol Calcárico (Jk); el primero se caracteriza por ser un suelo poco desarrollado que no presenta horizontes, el segundo está constituido de material de origen fluvial (**figura 2.5**). El espesor del suelo en la zona de estudio varía entre 20 y 60 cm, bajo el cual subyacen rocas de tipo calcáreo (CETENAL, 1978). La topografía de la zona es plana con pendientes menores al 8 % (enciclopedia de los municipios).

2.1.1.g Hidrología.

La zona pertenece a la región hidrológica No 37 “El Salado” (RH-37), ubicada en la porción central y norte del estado; donde las corrientes de agua son intermitentes, escasas y de poco caudal, presenta un patrón hidrográfico de tipo dendrítico y endorreico que sólo fluye dentro de la época de lluvias en verano y ocasionalmente en invierno (**figura 2.6**); en ella se encuentran parte de siete cuencas hidrológicas.

La cuenca hidrológica, que pertenece a la zona de estudio es la que corresponde con la Presa San José- Los Pilares y otras.

2.1.1.g.1 Hidrología superficial.

La zona de estudio presenta pocos escurrimientos superficiales, sólo existen arroyos intermitentes que en épocas de lluvias arrastran gran cantidad de guijarros y arenas. Los principales son: San Pedro, Laguna de los Codornices, Los Mireles y las Cuevas. (enciclopedia de los municipios).

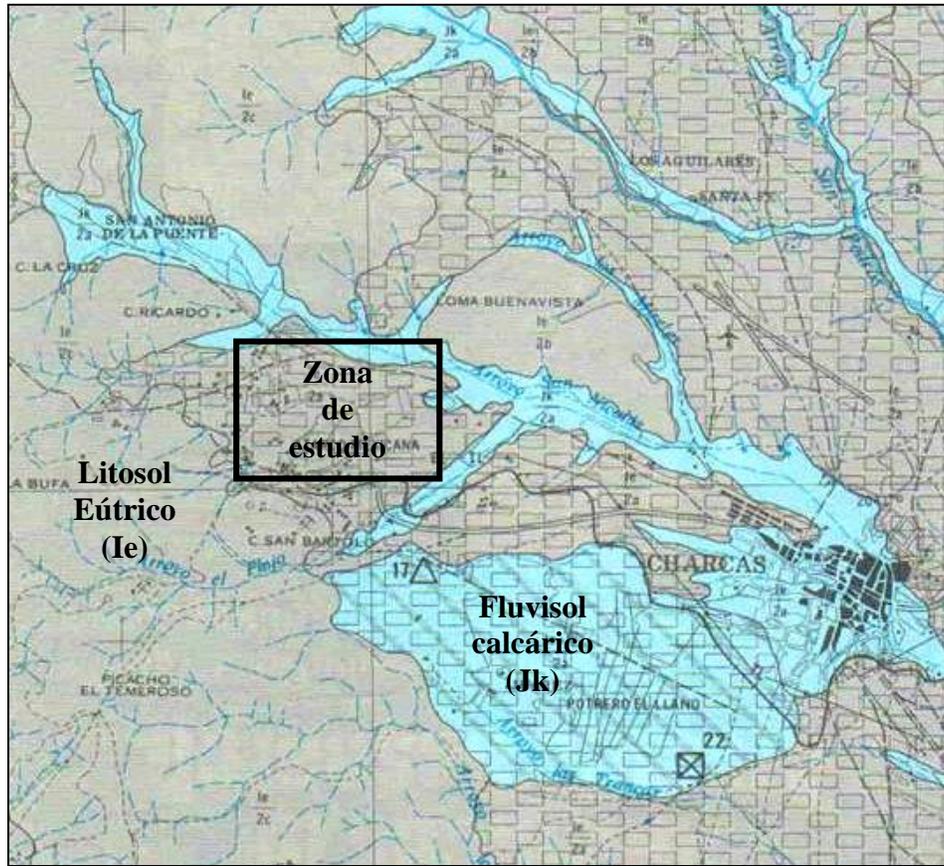


Figura 2.5 Mapa edafológico de la zona de estudio (CETENAL, 1978).

2.1.1.g.2 Hidrología subterránea.

La zona de estudio pertenece a la región geohidrológica No 8 “Villa de Arista”. El sistema acuífero de esta zona se encuentra alojado en material aluvial y sedimentos lacustres; tanto las fronteras laterales como el piso rocoso se consideran impermeables ya que corresponden con formaciones de origen calcáreo-arcilloso.

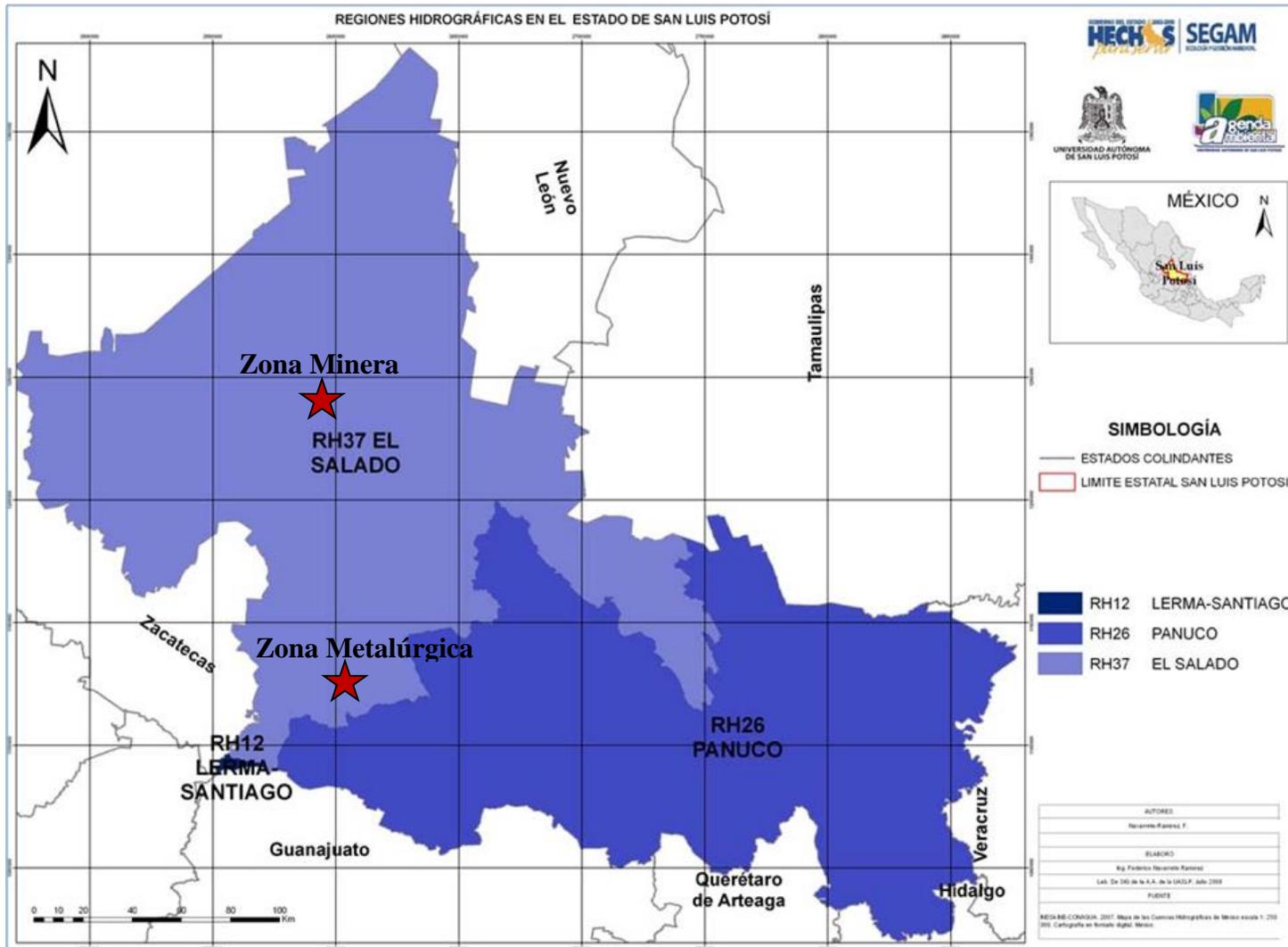


Figura 2.6 Regiones hidrográficas de las zonas de estudio (mapa tomado de OE de SLP).

El espesor varía de 100 m en su parte noroccidental hasta 250 m o más en la región de Villa de Arista y su comportamiento es de libre a semiconfinado de acuerdo con pruebas de bombeo. La recarga tiene lugar principalmente en el borde occidental del valle, la extensión de esta recarga es de aproximadamente 40 km; actualmente existe una recarga inducida por la infiltración de retornos de riego. La descarga tiene lugar por extracción a través del bombeo; la evapotranspiración es otro fenómeno importante de descarga especialmente en las zonas donde el nivel estático se encuentra a profundidades someras.

La transmisividad del acuífero varía de 0.36 a $5 \cdot 10^{-3}$ m²/s, sin embargo, se considera que la mayor parte de los pozos no son totalmente penetrantes por lo que los valores de transmisividad para el acuífero probablemente sean más grandes. Su nivel estático, para el año de 1981, varía de 40 a 80 m. De los usos del agua subterránea el 71 % se destina para actividades agrícolas, 18 % para actividades domésticas-abrevadero, 8 % para uso público-urbano, 2 % para uso pecuario y 1 % para uso industrial. Tres pozos de este acuífero abastecen a la planta de beneficio dentro de la zona minera (CNA, 2002).

2.1.2 Zona metalúrgica

2.1.2.a Ubicación.

La zona metalúrgica se ubica en la parte oeste de la ciudad de San Luís Potosí, en el estado del mismo nombre; geográficamente se encuentra ubicada entre las coordenadas 22° 10' de latitud norte y 101° 02' de latitud oeste (**figura 2.1**).

2.1.2.b Clima.

El clima predominante en la región pertenece al grupo de climas secos (BS), aunque se distinguen tres tipos: semiseco (BS₁) en la parte sur de la región, seco (BS₀) en la parte sur y norte y muy seco (BW) en la zona centro. En el área de estudio predomina el clima seco templado (BS₀Kw) con lluvias en verano, que se caracteriza por presentar

temperaturas medias anuales entre 16 y 18 °C y con una precipitación que varía entre 335 y 398 mm al año (INEGI, 2007); así como el muy seco templado (BWKw) con lluvias en verano y temperaturas entre -3 y los 18 °C.

Las estaciones meteorológicas que influyen dentro de la región de estudio son El Terrero, Tamuin, SLP (DGE) y SLP (SMN). Aunque las estaciones más cercanas a la zona de estudio son las de SLP (DGE) y SLP (SMN), cuyas claves son 00024669 y 00024111, las cuales se localizan en las coordenadas 22° 09' 10" de latitud norte y 100° 58' 38" de latitud oeste, y 22° 08' 59" de latitud norte y 100° 58' 30" de latitud oeste respectivamente, a una altura de 1870 y 1871 msnm. Los datos climatológicos tomados comprenden el periodo de 1951 a 2010 (SMN).

2.1.2.b.1 Temperatura

Para el periodo 1951-2010, la temperatura promedio anual varía entre 17.4 y 17.6 °C, la temperatura máxima anual entre 24.2 y 26 °C y la temperatura mínima entre 9.3 y 10.5 °C; la temperatura mensual extrema alcanza de los 32.6 a los 33.7 °C. Los meses más calurosos en la zona son Mayo y Junio, con temperaturas mayores a los 20 °C, mientras que los más fríos son Diciembre y Enero con temperaturas menores a los 14 °C (**figura 2.7**).

2.1.2.b.2 Precipitación y evaporación.

La precipitación normal anual varía de 360 a 391.9 mm, los meses más lluviosos van de Junio a Septiembre, siendo este último el de mayor precipitación registrada con 61.1 a 65.6 mm mensuales promedio. La evaporación normal anual varía de 1 832 a 1 975.5 mm; siendo los meses de mayor sequía Abril y Mayo (**figura 2.8**). Al igual que para la zona minera, en la zona metalúrgica la evaporación es mayor en un factor de aproximadamente 5 veces la precipitación, por lo cual también cae dentro de los climas áridos.

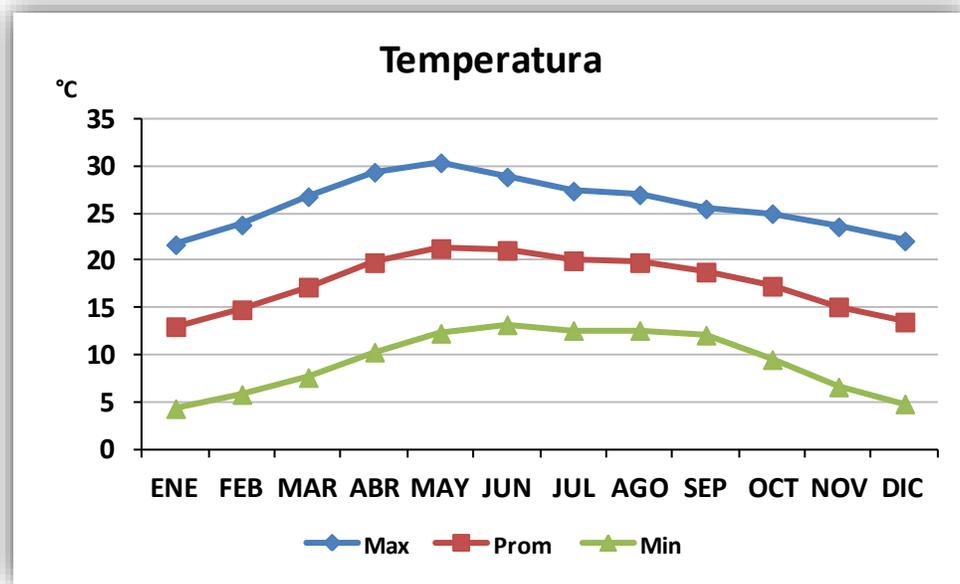


Figura 2.7 Temperaturas promedio, máximas y mínimas normales (para el periodo de 1951 a 2010) en la zona metalúrgica (datos tomados de SMN).

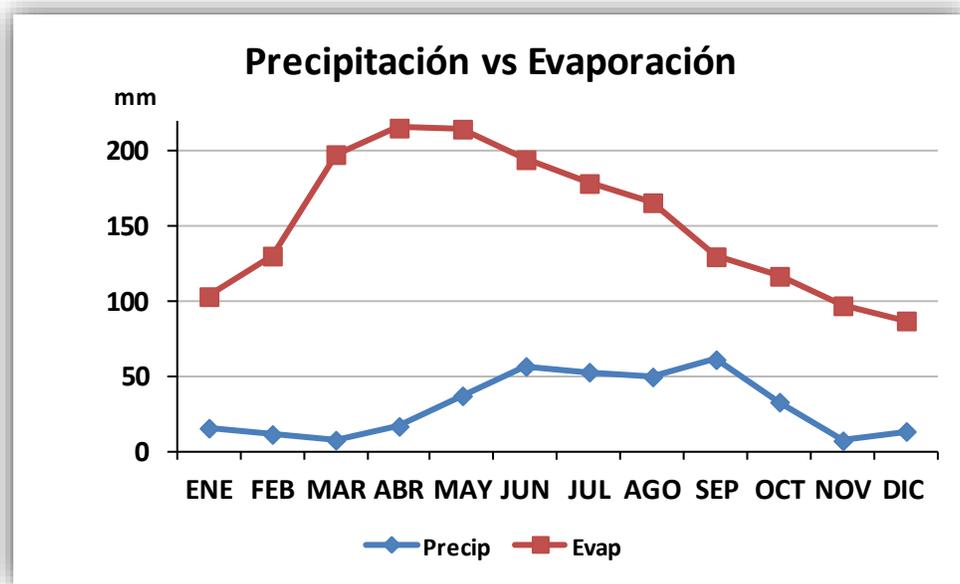


Figura 2.8 Precipitación y evaporación promedio (para el periodo de 1951 a 2010), en la zona metalúrgica (datos tomados de SMN).

2.1.2.c Vientos predominantes.

En el área conurbada cercana a la zona de estudio, los vientos se dirigen en dirección SE-NW de Mayo a Octubre y SW-NE con una orientación hacia el W-E en los meses fríos de Noviembre a Abril. Predominan las turbulencias en el mes de Enero y Febrero, lo que ocasiona la generación de tolvánicas por arrastre de polvo de suelo desprovisto de vegetación en la periferia de la ciudad (PDU, 2012).

2.1.2.d Fisiografía y geomorfología

La zona metalúrgica se ubica en la Provincia Fisiográfica denominada Mesa del Centro, correspondiendo con una cuenca endorreica con elevación promedio en la zona del valle de 1 840 msnm, la cual queda limitada en su porción occidental, meridional y septentrional por sierras de topografía escarpada de hasta 2 700 msnm y al oriente con elevaciones de 2 200 msnm. Es considerada como parte de la subprovincia Sierras y Llanuras del Norte de Guanajuato, la cual se caracteriza por contener un sistema de sierras y lomeríos.

Al norte de la región, se localizan formaciones montañosas, destacando por su altura: cerro Gordo, El Panalillo, El Divisadero, El Cabo y El Coyote; al sur y oeste se localiza la sierra de San Miguelito, destacando los cerros de: Las Peñas Blancas, El Picacho del Fraile, Mesa Redonda, La Yerbabuena, Mesa Las Gallinas, Las Palomas, La Peña, La Campana, El Mezapíl y El Borrego (E de los M).

El área de estudio se encuentra dentro de la cuenca cerrada de San Luis Potosí, con una superficie de 1 900 km². La mayor parte de la cuenca la constituye una planicie central alargada de sur a norte, limitada al este por las Sierras San Pedro y Álvarez, al oeste por la Sierra San Miguelito, al norte por la Sierra La Melada y la parte sur por un parteaguas.

Dentro de la cuenca, la zona de estudio se caracteriza por presentar una superficie plana con elevaciones promedio de 1 900 a 1 950 msnm, la cual conforma una zona de transición entre el Valle de San Luis Potosí con elevaciones promedio de 1 850 msnm y la sierra San Miguelito con elevaciones mayores a 2 000 msnm.

2.1.2.e Geología regional.

El valle, fue originado por una fosa tectónica limitada por fallas escalonadas de gran ángulo, con rumbo preferencial N-S, la cual fue rellenada por sedimentos aluviales, lacustres y material piroclástico; la emisión de dicho material piroclástico no modificó las características principales del relieve. El basamento rocoso está formado por derrames lávicos y/o ignimbritas de edad terciaria (Latita Portezuelo, Ignimbrita Cantera). Las rocas que conforman las sierras que bordean el valle, son predominantemente de tipo efusivo de edad terciaria y material piroclástico que incluye ignimbritas, tobas y brechas de composición riolítica, predominando en la porción central y suroeste de la Sierra San Miguelito que constituye el límite occidental de la cuenca. Esta secuencia cubre a rocas sedimentarias marinas del Cretácico Superior (Formaciones Caracol, Soyatal y Cárdenas), las cuales se hallan expuestas únicamente en la frontera oriental (Cerro de San Pedro) y en algunos pequeños afloramientos, en forma de lomeríos al noreste del valle, que a su vez sobreyacen a calizas del Cretácico Inferior (Formaciones Cuesta del Cura y La Peña), también expuestas en la margen oriental del valle.

La tectónica cortante se manifiesta por fallas longitudinales que constituyen un sistema con orientación preferencial N40°W así como uno normal al anterior que originaron pilares y fosas tectónicas (CNA, 2002).

2.1.2.e.1 Geología local.

A nivel local, la litología del área se divide en rocas volcánicas del Terciario, rocas sedimentarias clásticas del Terciario y depósitos aluviales del Cuaternario (**figura 2.9**), las cuales se describen a continuación.

Rocas volcánicas del Terciario.

Latita Portezuelo: Propuesta por Labarthe et al. (1982), se encuentra constituida por derrames lávicos de color café grisáceo y textura olocristalina, inequigranular y porfirítica, clasificada como traquidacita (SGM, 2007); ocasionalmente tiene fragmentos de rocas extrusivas ácidas. Se ha reportado que presenta un espesor máximo de 300 m al sureste de

la cuenca. Se le asigna una edad del Oligoceno de aproximadamente 30.6 ± 1.5 millones de años.

Riolita San Miguelito: Propuesta por Labarthe et. al. (1982); constituida por derrames lávicos de color gris claro, de textura olocristalina, porfirítica, con fenocristales de cuarzo y sanidino. Su espesor máximo llega a alcanzar los 500 m, con una edad estimada del Oligoceno con aproximadamente 30 ± 1.5 millones de años. Su localidad tipo se ubica en la estribación norte de la Sierra San Miguelito; sobreyace a la Latita Portezuelos y subyace a la Ignimbrita Cantera.

Ignimbrita Cantera: Consiste en una secuencia volcánica de cenizas agrupadas en cuatro miembros. El primero se caracteriza por ser una toba depositada por aire, estratificada y gradada, sobre la que descansa una ignimbrita de color rosa o café rosado de textura porfirítica con fenocristales. El siguiente es una toba sin soldar con fenocristales de cuarzo, sanidino y líticos. El tercer miembro lo constituye una ignimbrita con fenocristales en una matriz desvitrificada bien soldada. El último miembro lo constituye una toba gradada y estratificada con interestratificación de horizontes de ceniza. Su espesor es variable y se le asigna una edad del Oligoceno de aproximadamente 29 ± 1.5 millones de años. Su localidad tipo se encuentra en el arroyo de La Cantera, SLP.

Riolita Panalillo: Esta formación se divide en dos miembros, uno superior y otro inferior. El miembro inferior consiste en tobas depositadas por aire y flujos de ceniza sin soldar, de color crema a ligeramente rojiza, estratificada y gradada, presenta capas de 5 a 30 cm que varían de grano muy fino a arenoso, hasta un aspecto conglomerático, con abundantes líticos de 2 a 10 cm, fenocristales en una matriz de grano muy fino; ocasionalmente presenta estratificación cruzada, así como algunos horizontes estratificados lenticulares de andesita de color verdoso. El miembro superior se subdivide en dos unidades; la base corresponde con una ignimbrita de color café rojizo, café claro o rosa claro, de textura merocristalina, porfirítica y eutaxítica, con fenocristales en una matriz parcialmente desvitrificada, presenta aislados líticos y pómez sin colapsar; tiene un vitrófido de color negro hacia su base de 1 a 2 m de espesor correspondiendo a la porción densamente soldada de la ignimbrita. La cima del miembro superior es una ignimbrita de color rosado, café o gris rojizo de textura merocristalina, porfirítica y fluidal, con fenocristales en una matriz

totalmente desvitrificada. Los espesores son muy variables, su edad es del Oligoceno con aproximadamente 26.8 ± 1.3 millones de años. Su localidad tipo se ubicó a 14 km al este de San Luis Potosí y aflora de manera aislada al sur de la sierra de San Pedro y al noroeste de La Cuenca.

Rocas sedimentarias clásticas del Terciario

Conglomerado Halcones: Corresponde a conglomerados con intercalaciones de areniscas que varían desde grano fino a grueso y lodolitas arenosas. Los cuerpos tienen forma lenticular que se interdigitan de manera compleja. Está compuesto por clastos con tamaños desde los 2 mm a los 50 cm, cementados en una matriz de arenas fina-media y arcilla, los clastos presentan una composición de diferentes rocas volcánicas que circundan el área. Su espesor varía entre unos cuantos centímetros a los 50 m. Su localidad tipo se ubica en la salida de la ciudad de San Luis Potosí.

Depósitos aluviales del Cuaternario

Los depósitos aluviales del Cuaternario, comprenden todo el material transportado y sin consolidar de granulometría variada; son horizontes interdigitados sin compactar de gravas, arenas y arcillas. Estos depósitos sobreyacen al Conglomerado Halcones y afloran en los márgenes de los arroyos y ríos de la zona.

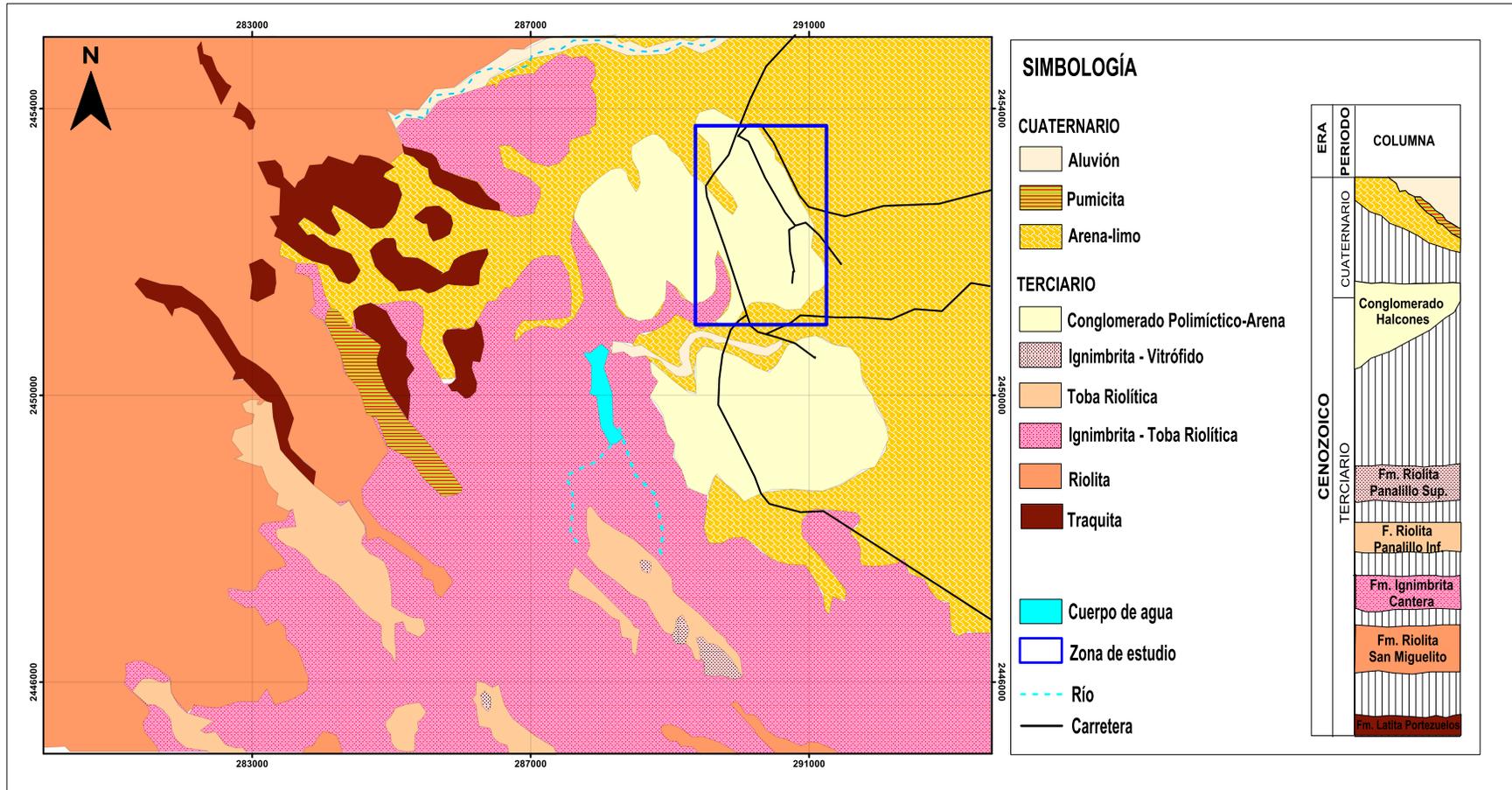


Figura 2.9 Mapa geológico de la zona metalúrgica de muestreo (modificado de SGM, 2007).

2.1.2.e.2 Aspectos estructurales

En la región se encuentran fallas de extensión, con un rumbo general de las estructuras N-NW. El vulcanismo está estrechamente relacionado con estas estructuras, ya que se observan indicios claros de estructuras mayores como fosas y pilares tectónicos, las cuales son derivadas de una tectónica extensiva durante el Oligoceno. La distribución de los domos riolíticos de la región está controlada por fallas normales ligadas a la extensión del Oligoceno Medio y formadas perpendicularmente a la dirección de extensión máxima. Este tipo de tectónica dio lugar a la formación de fosas y pilares tectónicos orientados NW-SE y NE-SW. Se considera que en el campo tectónico de San Luis Potosí, existe una actividad tectónica reciente pues se han encontrado depósitos afectados por pequeñas fallas normales.

2.1.2.f Edafología.

El tipo de suelo dentro de la zona de estudio, se clasifica como Litosol Eútrico (Ie) (CETENAL, 1973); estos suelos presenta características de suelos incipientes poco desarrollados y en la zona de estudio, se formaron a partir del intemperismo físico de las riolitas localizadas hacia la parte oeste de la región. La profundidad del suelo en la zona, alcanza espesores de hasta 10 cm a partir de la superficie, además de que presenta escasa cubierta vegetal.

2.1.2.g Hidrología

La zona de estudio pertenece a la región hidrológica No. 37 “El Salado” (RH 37), ubicada en la porción central y norte del estado, como se mencionó anteriormente, donde las corrientes de agua son intermitentes, escasas y de poco caudal, con un patrón hidrográfico de tipo dendrítico y endorreico que sólo fluye dentro de la época de lluvia en verano y ocasionalmente en invierno (**figura 2.6**). La cuenca hidrológica que corresponde a la zona de estudio es denominada Cuenca de San Luis Potosí.

2.1.2.g.1 Hidrología superficial.

El Río Santiago es el principal colector y se forma a partir de los escurrimientos que proceden de una serie de pequeñas sierras situadas al W y SW de la ciudad de San Luis Potosí. Sobre él se han construido dos presas para control de avenidas denominadas San José y El Peaje (CNA, 2009).

2.1.2.g.2 Hidrología subterránea.

En el valle de San Luis Potosí, se registran dos niveles piezométricos claramente diferenciados, infiriendo la existencia de dos unidades geohidrológicas. La más somera se relaciona con un complejo sistema de acuíferos de reducidas dimensiones, interconectados entre sí, caracterizados por una gran heterogeneidad y anisotropía que da lugar a variaciones locales (frecuentemente casi en forma puntual) comportándose como libres, semiconfinados y esporádicamente como confinados.

Presentan una dirección de flujo única y bien definida, así como otras características comunes, por lo que se les considera un único acuífero. Este sistema abarca una superficie de 230 km² y está constituido por sedimentos granulares de origen aluvial, con un espesor variable entre 4 y 60 m; los niveles piezométricos se encuentran a profundidades menores a los 50 m, los más superficiales (4 m) se ubican en la zona urbana y al suroeste de la Delegación de Pozos, incrementándose hacia el este. En la porción norte el acuífero consiste de un estrato continuo de sedimentos con alto contenido arcilloso (acuitardo).

Este sistema recibe una recarga natural por infiltración de los escurrimientos que descienden de la sierra de San Miguelito, al oeste y suroeste, con dirección al oriente, identificándose una descarga subterránea en la porción oriental en la capa de material arcilloso que lo limita a profundidad. En forma natural ocurre un drenado por percolación continua del agua que contiene, a través del estrato arcilloso. La recarga al sistema se ha incrementado por los aportes de retornos de riego y pérdidas en las redes de agua potable y alcantarillado; también ha aumentado por la comunicación de los dos sistemas acuíferos, a través del ademe y filtro de grava de un considerable número de pozos.

El sistema profundo consiste en un acuífero de composición mixta, cuya parte superior es formada por material aluvial con un espesor medio de 200 m; su porción más profunda está constituida por rocas ígneas (tobas arenosas riolíticas y latitas), mientras que la base del acuífero está formada también por rocas ígneas impermeables.

El espesor medio saturado de este acuífero es de unos 300 a 350 m; funciona como acuífero libre y en algunas zonas como semiconfinado. La recarga ocurre por infiltración del agua de lluvia en las rocas ígneas que conforman su frontera occidental, así como la infiltración descrita anteriormente del agua del sistema superior. En condiciones de flujo estable la dirección del flujo era hacia el sur, hasta la zona en la que emplaza su cauce al río Santa María, donde el flujo adquiere una dirección este. En la actualidad las salidas naturales se han invalidado, constituyendo el bombeo su única descarga.

La profundidad del nivel estático para 1998, se encontró en un intervalo de 95 a 155 m, dependiendo en forma directa de la magnitud de la explotación local. Los niveles más someros se registraron en los bordes del valle y en la parte norte de la zona urbana. De acuerdo con las pruebas de bombeo del acuífero profundo, la transmisividad del acuífero varía de $5.38 * 10^{-5}$ a $3.035 * 10^{-3}$ m²/s.

Se tienen registrados 866 aprovechamientos subterráneos, en los cuales las norias proporcionaron gastos entre 1 y 14 lps, con 4 lps en promedio. El caudal de los pozos fluctúa entre menos de 4 y 85 lps, con un promedio de 25 lps. El uso de los aprovechamientos se distribuyó en 67 % para público-urbano, 19 % para uso agrícola, 8 % para uso industrial, 4.5 % para uso de servicios, y para uso pecuario y doméstico abrevadero el 1.2 % (CNA, 2009).

2.2 Antecedentes históricos.

2.2.1 Zona minera.

La zona minera la constituye una mina subterránea y dos plantas de flotación, donde se producen concentrados de zinc, plomo y cobre.

El Distrito Minero al cual corresponde la zona minera de estudio, se comenzó a explotar en el año de 1583, cuando el mineral extraído era exclusivamente de la zona de oxidación del yacimiento; posteriormente con la introducción del método de flotación a principios del siglo XX, se consiguió explotar mayores volúmenes de minerales en la zona reducida del yacimiento (sulfuros metálicos); sin embargo, esto condujo a la generación de grandes volúmenes de residuos mineros denominados jales.

Los sistemas de extracción utilizados actualmente son el de cuartos y pilares con bancos descendentes y el de corte y relleno hidráulico. El último método permite que los residuos con granulometría gruesa sean utilizados para el relleno de las obras subterráneas; mientras que los jales finos son depositados en la presa de jales. El mineral extraído es procesado en la planta de beneficio que tiene una capacidad instalada de 4500 toneladas métricas de mineral por día.

El proceso de beneficio del mineral utilizado, consiste en concentrar los valores económicos del mineral por flotación (flotación selectiva) en dos circuitos Pb-Cu y Zn-Fe. Dicho proceso de beneficio generó jales de granulometría fina que se han almacenado en un depósito que ocupa una superficie de aproximadamente 95 hectáreas, ubicado cerca de la mina. En la presa de jales se pueden distinguir dos zonas: i) la zona de jales de color gris de reciente depositación, en la parte oeste y ii) la zona de jales inactivos y antiguos de color café-amarillo y rojos en la parte este y sur, respectivamente.

El problema ambiental derivado de los jales, los cuales contienen altas concentraciones de elementos potencialmente tóxicos asociados, se relaciona con la dispersión eólica de éstos hacia las áreas aledañas a la presa, por las condiciones físicas de

la zona de estudio (clima árido, vientos predominantes y topografía). Por lo que se han realizado estudios de valoración de la peligrosidad de los jales mineros (IG, UNAM, 2007).

2.2.2 Zona metalúrgica.

La zona de estudio comprende un terreno con una superficie de unas 1000 hectáreas, en ella se ubica un complejo metalúrgico en el cual operaron por aproximadamente 100 años dos plantas de fundición (de Cu y As), en la parte oeste de la ciudad de SLP.

Desde inicios del siglo XX, se instaló el complejo metalúrgico, donde la refinera de Cu llegó a ser la más importante del país. Desde entonces en esta refinera se procesó mineral y concentrados sulfurosos procedentes de todo el país. Derivado de esto la ciudad de San Luis Potosí creció alrededor de una intensa actividad minero-metalúrgica.

En la planta de Cu, se llevó a cabo un proceso pirometalúrgico para la obtención de cobre blíster a partir de concentrados de Cu y Fe, subproductos metalúrgicos, minerales cobrizos, silicosos y calizos. En la planta de As, se recuperaban los polvos del proceso del Cu que contenían 30 % de óxido arsenioso, así como concentrados de Fe y subproductos generados en el mismo proceso (polvos y calcinados de la tostación).

Estos procesos generaron residuos metalúrgicos correspondientes a escorias vítreas y emisiones atmosféricas, que después de casi un siglo de actividades industriales aunado a la materia prima y los subproductos de los diferentes procesos que estuvieron depositados en el sitio y que al estar a la intemperie se dispersaron a los suelos aledaños, generaron la afectación de las zonas contiguas a las dos plantas.

Derivado, por una parte, de la contaminación de los suelos, entre el periodo de 2007 a 2010 se realizó el cierre definitivo y el desmantelamiento de las dos plantas (Cu y As).

Por tal motivo, se han realizado diferentes estudios sobre la contaminación del suelo (Díaz-Barriga et al, 1993) y la afectación de la dispersión de los residuos metalúrgicos

(Mejía J. et al, 1997, Medellín M., 2001, Carrizales L. et al, 2006), donde se identificó el riesgo a la salud por la exposición al As y Pb generados de las plantas de Cu y As.

CAPÍTULO 3. MARCO TEÓRICO

3.1 Generalidades

En México, la minería es una de las actividades económicas de mayor importancia y tradición; ha sido un factor importante de la modernización y avance, al suministrar insumos a casi todas las industrias. La minería se inició desde la época prehispánica y posteriormente en la época colonial su desarrollo se intensificó; por lo que el país siempre se ha mantenido en una posición destacada en la producción minera mundial, situándose entre los trece principales productores mundiales en 18 minerales, entre los que se encuentran: Ag, Bi, Cu, Mo, Cd, C, Pb, Zn, Ba, Mn, etc.

Sin embargo, con el paso del tiempo, las leyes de los yacimientos han disminuido, por lo que los métodos tradicionales resultan insuficientes y en algunos casos inoperantes, además de que estos minerales son más difíciles de extraer; por lo que en la actualidad se requiere el uso de nuevas tecnologías para su procesamiento, lo que conlleva a la generación de mayores volúmenes de residuos.

Este desarrollo y modernización de la minería genera cambios adversos al ambiente derivado de los diferentes procesos mineros, resultando en alteraciones e impactos negativos al entorno. En la explotación destacan los riesgos asociados a la operación de presas de jales, que pueden generar escurrimientos y arrastre de residuos mineros peligrosos, así como la descarga de aguas residuales en cuerpos receptores; mientras que, en la fundición y refinación, se generan emisiones a la atmósfera, así como también residuos peligros denominados escorias (INE).

3.2 Procesos mineros.

El proceso minero consta de diversas etapas de desarrollo, la prospección, la exploración, la producción o explotación, el proceso metalúrgico y la fundición/refinación. En la explotación el mineral es extraído de la mina, en la concentración o procesamiento

metalúrgico el mineral extraído se somete a un tratamiento para elevar su ley (porcentaje de contenido metálico), para prepararlo para el proceso de fundición y refinación, en donde el metal es purificado.

3.2.1 Beneficio del mineral

El proceso de beneficio se le denomina al conjunto de procesos físicos, químicos y/o físico-químicos que se realizan para extraer o concentrar la parte valiosa de un agregado de minerales y depende del tipo de mineral o minerales que se encuentran presentes, existiendo varios métodos para su realización (manual de minería). Este comprende las etapas de:

- 1) Reducción del tamaño del mineral a dimensiones determinadas.
- 2) Molienda, el material es mezclado con agua y procesado en molinos, para convertirlo en polvo.
- 3) Flotación, el mineral molido es mezclado con agua, cal y reactivos mediante un sistema de bombeo. En las celdas de flotación se genera una espuma con partículas de sulfuros de mineral que es separada para obtener el concentrado fino.
- 4) Disposición de los desechos (jales) en presas de jales, donde se deben almacenar de acuerdo con normas ambientales.

3.2.1.a Flotación selectiva

Se le denomina flotación al método físico-químico que consiste en la concentración de minerales finamente molidos. Comprende el tratamiento químico de una pulpa de mineral que crea condiciones de adherencia de las partículas minerales a burbujas de aire; estas burbujas con los minerales seleccionados emergen a la superficie de la pulpa y forman una espuma, que es recogida mientras los otros minerales permanecen sumergidos en la pulpa. Con esto se consigue la separación de los minerales de interés económico de los estériles.

La separación está condicionada al tamaño de las partículas, pues deben ser lo suficientemente pequeñas para que puedan quedar adheridas a la burbuja, por lo que el límite de tamaño de partícula para llevar a cabo la flotación oscila entre las 500 micras.

Los tipos de reactivos utilizados en la flotación dependen del tipo de mena que se procesa, los cuales sirven como colectores, espumantes y depresores. En el beneficio del Pb-Cu y Zn-Fe, se utiliza el sulfato de Zn y la cal ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) como depresores; y el proceso se lleva a cabo a pH básico.

Finalmente las pulpas son secadas y filtradas, dejando grandes cantidades de residuos de granulometría fina (jales) que son acumulados en depósitos (presas) cercanos a la planta de beneficio.

3.2.2 Fundición y refinación.

El proceso de fundición consiste en la separación de los metales contenidos en los concentrados minerales; por otro lado, la refinación consiste en la separación de los metales con alto grado de pureza, que los hace aptos para los procesos de industrialización y manufactura. Estos procesos pueden llevarse a cabo mediante procesos pirometalúrgicos (uso de calor), e hidrometalúrgicos (diferencias de solubilidad en medio ácido y/o entre las propiedades electroquímicas).

3.2.2.a Proceso pirometalúrgico

Este proceso se centra en la obtención de metales a partir del uso del calor y condiciones oxidantes controladas.

En los sulfuros metálicos, el proceso comienza con la eliminación del azufre, por medio de un tostado en hornos de soleras a temperaturas moderadas (600 a 800 °C), provocando la transformación de sulfuros a óxidos. El proceso continúa en hornos de reverberos y convertidores a temperaturas más elevadas (de 1000 a 1500 °C), logrando así

la fusión de los materiales y obteniendo metales, aunque de forma todavía impura, con contenidos de metales valiosos.

En la fusión de los minerales sulfurosos, cuando se produce el concentrado de metal parcialmente oxidado (mata); se forman también los residuos denominados “escorias”, generalmente constituidos por Fe en una matriz silicatada.

En la fundición de Cu, los concentrados se funden obteniéndose una capa de mata, sulfuros de Cu y Fe mezclados con escoria y una capa superior de residuos. La mata se somete a un proceso de conversión, la escoria se extrae del horno y se almacena o se desecha y se genera dióxido de azufre, un gas que se recoge, depura y transforma en ácido sulfúrico, además de residuos (polvos finos) con contenidos de As, Sb, Cd, Pb, Hg y Zn.

3.3 Residuos minero-metalúrgicos

3.3.1 Jales mineros

Se le denomina jales o residuos mineros a los lodos de granulometría fina, generados en el proceso de beneficio de los yacimientos minerales, como resultado de la separación de la fracción no económica del mineral. Por lo general contienen residuos de sulfuros metálicos como pirita (FeS_2), pirrotita (Fe_{1-x}S), galena (PbS), esfalerita (ZnS), calcopirita (CuFeS_2) y arsenopirita (FeAsS), que son fuente de elementos potencialmente tóxicos (Romero et al, 2008). Sus características físicas y químicas dependen del yacimiento de procedencia (Pérez, 2005), así como del proceso de beneficio.

Estos residuos son depositados en presas de jales, comúnmente por medio del bombeo, en donde se descarga una mezcla de agua y sólidos que posteriormente se dejan asentar. La forma en que se depositan los jales, influye en su comportamiento y en la constitución de capas de diferente granulometría y humedad, donde los horizontes arenosos son los responsables de la permeabilidad del jal.

Dentro de la presas de jales se lleva a cabo el proceso de clasificación hidráulica del tamaño de grano, generando dos tipos de ambientes: una zona subaérea de granulometría gruesa que puede extenderse cientos de metros desde el punto de descarga, y una zona saturada donde se depositan los sedimentos de grano fino. Con el paso del tiempo, las partículas se acomodan presentando el fenómeno de consolidación (Cortinas, 2004).

3.3.1.a Mineralogía de jales mineros

De acuerdo con Jambor y Blowes (1994), la mineralogía de los jales se puede clasificar en: minerales primarios, secundarios y terciarios.

Los minerales primarios son aquellos que provienen del yacimiento mineral, pero que han sufrido cambios físicos después del proceso del beneficio. Los minerales secundarios, son aquellos que se forman dentro de la presa, principalmente por precipitación de los constituyentes derivados de las reacciones de oxidación e hidrólisis en la zona superficial de la presa; algunos minerales secundarios se presentan en la **tabla 3 1**.

La cantidad y composición de los minerales secundarios, varía de acuerdo con la composición mineralógica del yacimiento, la morfología de los jales, el grado de oxidación, la infiltración, el grado de evaporación, así como del tamaño de grano del jal (Blowes et al. 2003). Estos minerales no se encuentran restringidos a una zona superficial sino que también pueden presentarse a profundidad, formando capas con diferente grado de oxidación.

Los minerales terciarios, son aquellos que cristalizan cuando los jales comienzan a drenarse en la presa, precipitando en los poros del jal, dándole cohesión y cementándolo rígidamente. Estos precipitados forman normalmente superficies blancas donde afloran minerales de sulfatos como el yeso, entre otros.

Tabla 3.1 Minerales secundarios encontrados en jales mineros (Vaughan y Wogelius, 2000).

Óxidos e hidróxidos:		Sulfatos (continuación):	
*Goethita	$\alpha\text{-FeO(OH)}$	*Jarosita	$(\text{H}_3\text{O})\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$
Lepidocrosita	$\gamma\text{-FeO(OHO)}$	Natrojarosita	$\text{NaFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$
Akaganeita	$\beta\text{-FeO(OH,Cl)}$	Jarosita Hidronium	$(\text{H}_3\text{O})\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$
Maghemita	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Alunita	$\text{Ka}_{13}(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$
Ferrihidrita	$5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Copiapita	$\text{Fe}^{2+}\text{Fe}_4^{3+}(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$
Diaspora	AlO(OH)	Metahohmannita	$\text{Fe}_2^{3+}(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
Hematita	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Fibroferrita	$\text{Fe}^{3+}(\text{SO}_4)(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
		Alunogen	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$
	Carbonatos:	Hidrobasaluminita	$\text{Al}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_{10} \cdot n\text{H}_2\text{O}$
Cerusita	PbCO_3	Halotrichita	$\text{Fe}^{2+}\text{Al}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$
Azurita	$\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$	Pickeringita	$\text{MgAl}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$
Hidrozinca	$\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$	Blödita	$\text{Na}_2\text{Mg}(\text{SO}_4) \cdot 11\text{H}_2\text{O}$
		Kalinita	$\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$
	Sulfatos:		
Basanita	$2\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$		
*Yeso	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		
Goslarita	$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$		
Melanterita	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$		
Ferrohexahidrita	$\text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$		
Siderotil	$\text{FeSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$		
Rozenita	$\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$		
Epsomita	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$		
Hexahidrita	$\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$		
Pentahidrita	$\text{MgSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$		
Starkeyita	$\text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$		
Anglesita	PbSO_4		
Thenardita	Na_2SO_4		
		Otros Minerales:	
		*Covelita	CuS
		*Marcasita	FeS_2
		*Azufre	S
		Crisocola	$(\text{Cu}^{2+}, \text{Al})_2\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot$
		Hemimorfita	$\text{Zn}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
		Cristobalita	SiO_2
		Ópalo	$\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
		Hidrobiotita	
		vermiculita-	$\text{X}_{0.3}\text{Y}_{23}(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2n\text{H}_2\text{O}$
		Esmectita	
		Caolinita	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$
		Herithrita	$\text{CO}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

* minerales más comunes

3.3.1.b Geoquímica de jales mineros

Los jales, como se mencionó anteriormente, contienen grandes cantidades de sulfuros metálicos, que con el paso del tiempo son desplazados sucesivamente a diferentes profundidades, siendo el mayor desplazamiento el que ocurre después de su depósito; por lo que las condiciones geoquímicas en el depósito van cambiando con el tiempo y con la profundidad, por la exposición de los sulfuros al oxígeno atmosférico.

En consecuencia, se produce la oxidación de los sulfuros, la cual está controlada, principalmente por la cantidad de oxígeno, el flujo de agua, el tipo de sulfuros, el tipo de minerales neutralizadores, entre otros. La relación entre los procesos productores de acidez y los procesos de neutralización, determinan las condiciones geoquímicas del jal y la movilidad de los elementos liberados, por lo que la identificación de los minerales productores de acidez y los minerales neutralizadores de esa acidez, es útil para valorar y predecir el comportamiento geoquímico de los residuos, así como su potencial de peligrosidad.

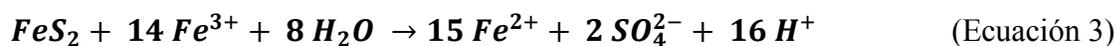
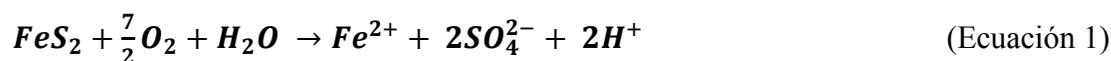
3.3.1.b.1 Procesos de oxidación

En el proceso de oxidación, se consumen sulfuros, se precipitan minerales secundarios y se liberan metales y no metales. Los jales cuando son depositados en la presa, presentan una coloración grisácea característica, sin embargo, cuando se lleva a cabo el proceso de oxidación de los sulfuros, esta coloración cambia a un tono café rojizo u ocre; esto es debido a que los sulfuros son remplazados por óxidos e hidróxidos ricos en Fe, dándole esa coloración característica.

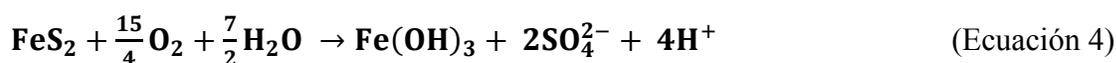
Los principales sulfuros productores de acidez son la pirita (FeS_2), pirrotita ($\text{Fe}_{(1-x)}\text{S}$), calcopirita (CuFeS_2), arsenopirita (FeAsS), entre otros. Estos minerales son de suma importancia para la determinación de la peligrosidad de un jal, pues por ellos se produce el drenaje ácido de mina (DAM), además de que liberan metales tóxicos al ambiente. También existen sulfuros que al oxidarse no producen acidez como la esfalerita (ZnS) y la galena (PbS), sin embargo, son importantes porque ellos también contribuyen a la liberación de elementos tóxicos; aunque, si la esfalerita contiene Fe, entonces también genera acidez.

Pirita

El sulfuro más común es la pirita, su oxidación se lleva a cabo en varios pasos. El primero de ellos es la oxidación del sulfuro en presencia de oxígeno atmosférico, bajo condiciones de pH ácido (**ecuación 1**); debido a la oxidación se liberan sulfatos y el ión ferroso (Fe^{2+}). En el segundo paso (**ecuación 2**) se produce la oxidación del ión ferroso formando el ion férrico (Fe^{3+}) y en el tercer paso (**ecuación 3**), se lleva a cabo el proceso de hidrólisis y la oxidación de más pirita, además de la precipitación de complejos y minerales férricos, como los productos secundarios metaestables: ferrihidrita ($5Fe_2O_3 \cdot 9H_2O$), schwertmanita ($Fe_8O_8(OH)_6SO_4 - Fe_{16}O_{16}(OH)_{10}(SO_4)_3$) y goethita ($FeO(OH)$), así como productos secundarios estables como la jarosita ($KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$) y hematita (Fe_2O_3), dependiendo de las condiciones geoquímicas (Dold, 2005).

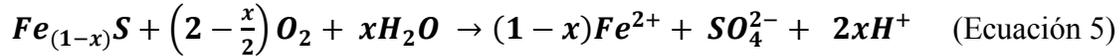


Cuando el agua ácida de los poros del jal, enriquecida en hierro férrico, llega a la superficie, ésta puede oxidarse completamente, hidrolizarse y precipitarse como ferrihidrita, schwertmanita, goethita o jarosita (Nordstrom, 1982, Dold 2005), dependiendo de las condiciones de pH-Eh y de la disponibilidad de elementos como el K y S. La hidrólisis y precipitación de los hidróxidos de Fe (y en menor grado la jarosita), pueden producir más acidez en el proceso. La reacción neta de la oxidación de la pirita (**ecuación 4**) produce $4H^+$ por mol de pirita.



Pirrotita.

La oxidación de la pirrotita está dada por la siguiente ecuación (**ecuación 5**):



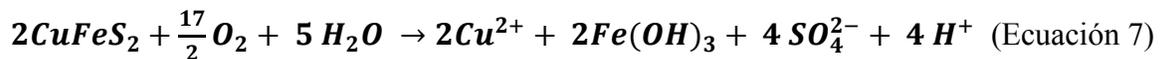
En dicha ecuación, la estequiometría de la pirrotita afecta la producción relativa de acidez. El papel de la pirrotita en la producción de acidez, es similar al de la pirita, aunque este mineral es muy importante en las etapas tempranas del intemperismo del jal, debido a que su velocidad de oxidación es de 20 a 100 veces mayor al de la pirita, bajo condiciones de oxígeno atmosférico y temperatura de 22 °C. Cuando la oxidación no es completa puede formar marcasita o azufre elemental en la superficie del mineral. El Fe^{2+} liberado por la oxidación de la pirrotita puede oxidarse a Fe^{3+} y precipitar como goethita (Blowes et al. 2003; Dold, 2002, 2005).

Calcopirita.

La calcopirita junto con la molibdenita, es conocida como uno de los sulfuros más resistentes a la oxidación. La reacción completa de oxidación de la calcopirita se muestra en la **ecuación 6**:



Sin embargo, la combinación de la oxidación del hierro ferroso y la hidrólisis de la ferrihidrita, pueden ser los principales procesos productores de acidez (**ecuación 7**).



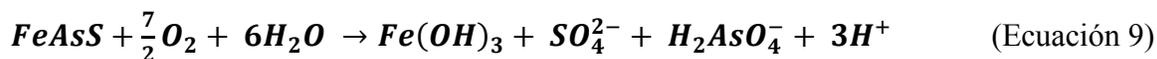
El proceso de oxidación de la calcopirita se incrementa con el aumento de la concentración del hierro férrico, pero con un factor de oxidación de 1 a 2 órdenes de magnitud menor que el de la pirita.

Arsenopirita.

La reacción de oxidación de la arsenopirita está dada por la **ecuación 8**:



Combinada con la oxidación del hierro ferroso y la precipitación de la ferrihidrita, la reacción total de la oxidación de la arsenopirita es (**ecuación 9**):



Si el hierro férrico es el oxidante, el rango de oxidación de la arsenopirita es similar al de la pirita; si es el oxígeno, el rango de oxidación es menor.

Esfalerita y galena

La esfalerita y la galena son minerales importantes por su contenido de metales base. Aunque el Zn es tóxico sólo a altas concentraciones, la esfalerita puede contener ciertas concentraciones peligrosas de Cd y Tl; por otro lado, el Zn puede ser sustituido por el Fe, entonces la esfalerita puede ser un generador de acidez muy similar a la pirrotita, debido a la hidrólisis de las fases férricas. La galena es la fuente principal de contaminación por Pb en zonas mineras. El resultado común de la oxidación húmeda de la esfalerita es un lixiviado enriquecido en Zn y sulfatos disueltos, con cantidades variables de Cd, mientras que el de la galena es la anglesita (PbSO₄) en equilibrio con una solución de Pb²⁺ y SO₄²⁻ (Dold, 2005), de acuerdo con las **ecuaciones 10** y **11**, respectivamente:

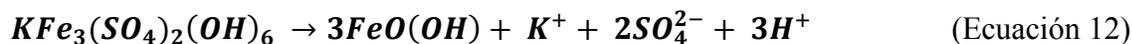


3.3.1.b.2 Disolución de sulfatos.

Sulfatos de Fe

Los sulfatos de Fe son los minerales secundarios más comúnmente encontrados en ambientes oxidados en jales mineros, debido a la amplia distribución de la pirita y la pirrotita. Pueden estar compuestos por Fe (II), Fe (II) + Fe (III) o Fe (III). Estos minerales presentan una alta solubilidad, son meta-estables con respecto de los óxidos e hidróxidos de Fe y pueden liberar acidez por su transformación (Dold, 2002, 2005):

Jarosita → Goethita



Schwertmannita → Goethita



Schwertmannita \rightarrow Goethita



Sulfatos solubles.

En este grupo se encuentra el yeso ($CaSO_4^{2-}$) o la calcantita ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$), formados bajo condiciones oxidantes y altos grados de evaporación, pueden liberar cantidades significativas de metales y acidez con la lluvia. Estos minerales son un factor importante en la fluctuación estacional de los niveles de contaminación de las aguas superficiales y subterráneas, especialmente en climas áridos y semiáridos (Dold, 2005).

3.3.1.b.3 Procesos de neutralización.

La generación de acidez derivada de los procesos anteriores, puede producir condiciones de pH de 1.5 a 4 en los jales mineros, que en combinación con el Fe (III), pueden llegar a disolver minerales y movilizar elementos en el jal. Al presentarse estas condiciones, comienzan a ocurrir reacciones con minerales neutralizadores de acidez, tales como los carbonatos y silicatos; estas reacciones de ácido-neutralización producen un incremento en el pH del agua de poro, acompañado frecuentemente por la precipitación de minerales como los oxihidróxidos e hidroxí-sulfatos de metales, removiendo los metales disueltos del agua que fluye a través de los poros de jal. Estos minerales secundarios actúan en un cierto intervalo de pH como amortiguadores, de modo que se puede observar una secuencia de reacciones de amortiguación de pH en los jales (Dold, 2005).

Carbonatos.

La disolución de los carbonatos libera elementos alcalinotérreos y cationes metálicos como Ca, Mg, Fe y Mn. Estos cationes participan en la formación de minerales secundarios incluyendo los hidróxidos, que en algunos casos pueden disolverse después y contribuir a la neutralización de la acidez. La disponibilidad de los carbonatos para neutralizar la acidez con reacciones rápidas, hace de ellos una parte importante del conjunto de minerales para la predicción y prevención del DAM (Dold, 2005).

Calcita (CaCO₃).

La calcita es el carbonato más común y el que reacciona más rápido (**ecuación 15**). Su solubilidad depende de la concentración de protones.



Esta reacción puede llevar a condiciones cercanas a las neutras (pH = 6.5 – 7), aunque en ambientes más ácidos la ecuación se puede producir así (**ecuación 16**):



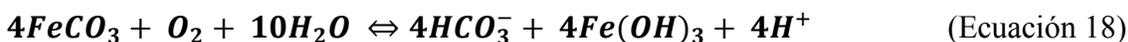
La especiación del carbonato depende del pH y la disolución de la calcita incrementa la cantidad de carbonato en solución, incrementando por lo tanto, el potencial de neutralización de la solución. Cuando el producto de la neutralización y el pH incrementan, la calcita puede precipitar como mineral secundario (Dold, 2002, 2005; Jambor and Blowes, 1994; Jambor et al. 2003).

Siderita (FeCO₃)

La siderita puede actuar, bajo ciertas condiciones, como un neutralizador y bajo otras como un productor de acidez. La reacción de disolución es la siguiente (**ecuación 17**):



Combinada con la oxidación del hierro ferroso y la precipitación de la ferrihidrita, la reacción completa de la siderita se observa en la **ecuación 18**:



Cal (Ca(OH)₂).

La cal es un agente común en los circuitos de flotación, como depresor de la flotación de la pirita por el incremento del pH a 10.5; también es usada en procesos hidrometalúrgicos, debido a su alta solubilidad en agua y a su rápida reacción de neutralización (Dold, 2002, 2005). Las reacciones de disolución de la cal se muestran en las **ecuaciones 19 y 20**:



3.3.1.b.4 Disolución de hidróxidos metálicos.

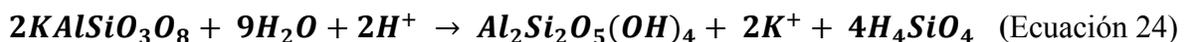
Como resultado de la neutralización e incremento en el pH, se favorece la precipitación de hidróxidos metálicos e hidroxisulfatos como la gibbsita, amorfos de $Al(OH)_3$, amorfos de $Fe(OH)_3$, ferrihidrita, goethita, schwertmanita. Las reacciones de neutralización, en una secuencia ideal, comienza con la calcita (pH 6.5-7.5) seguida de la siderita (pH 5.0-5.5); sin embargo, cuando todos los carbonatos son consumidos el siguiente neutralizador es la gibbsita (pH 4.0-4.3), seguido de hidróxidos de Fe (III) como la goethita (pH < 3.5) como se muestra en las **ecuaciones 21, 22 y 23** (Jambor and Blowes 1994; Dold 2002, 2005):



Silicatos.

Bajo condiciones de pH ácido, después de que los carbonatos y los hidróxidos se han consumido, la disolución de los aluminosilicatos comienza un proceso de ácido-neutralización (Jambor and Blowes 1994 Blowes et al. 2003). Aunque la disolución de estos minerales es más lenta que la de los hidróxidos metálicos y mucho más lenta que la de los carbonatos, consume acidez y contribuye con cationes base como Ca, Mg, Fe (II), elementos alcalinos como Na y K, además de Si y Al, disueltos en el agua de poro.

El intemperismo de los feldspatos es controlado principalmente por el pH y las concentraciones de Si, Na, K y Ca; su solubilidad se incrementa por la rápida actividad protónica o por la rápida remoción de K o Si (Dold, 2005). Un posible patrón de disolución para los feldspatos es: Feldespato K – Caolinita – Gibbsita y su reacción de disolución es:



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

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

3.3.1.b.5 Drenaje ácido de mina.

El principal problema de la oxidación de los sulfuros en los jales mineros es el drenaje ácido de mina (DAM), así como la disolución y movilización de metales tóxicos. Las características del DAM son controladas por el tipo de mineralogía, los métodos usados en el minado, el proceso de beneficio, la hidrología de la zona, el clima y las características propias del jal (Seal y Hammarstrom, 2003).

El DAM de depósitos de sulfuros masivos, está típicamente enriquecido en Fe, agua ácida con sulfatos y concentraciones significativas de Al, Cu, Zn, Cd disueltos y otros metales. Los elementos traza y los minerales secundarios asociados, varían de acuerdo con el tipo de yacimiento.

3.3.2 Residuos metalúrgicos.

Los residuos de los procesos metalúrgicos se pueden clasificar en emisiones de materia particulada (con contenidos de fluoruros, Pb, As, Cd y muchos otros metales tóxicos), efluentes con contenidos de metales tóxicos, ácido sulfúrico y otras impurezas, así como residuos sólidos con contenidos de As, Pb, sulfuros de Fe, sílice y otros contaminantes (McCann, 2001).

Los residuos sólidos comprenden las escorias de fundición, los lodos de descarga producidos en el proceso de conversión del dióxido de azufre a ácido sulfúrico y lodos procedentes de balsas, como estanques de sedimentación. Algunas escorias pueden reconcentrarse y devolverse a la fundición para someterlas a un nuevo proceso o para la

recuperación de otros metales. Muchos de estos residuos sólidos son peligrosos y deben almacenarse de acuerdo con la normatividad ambiental.

3.4 Contaminación de suelos.

La formación del suelo se origina por la interacción de la roca madre con el clima, la topografía, los organismos biológicos y el tiempo. Estos factores de formación, controlan los diversos procesos del suelo como el intemperismo de los minerales, el lixiviado, la acumulación de arcillas y otros materiales.

Los suelos son complejos y variados, por lo que después de un largo periodo de meteorización y bajo condiciones climáticas estables, el suelo puede alcanzar su equilibrio; sin embargo, la interacción del hombre puede romper éste equilibrio debido a su uso (agricultura, industria, minería, etc.).

La presencia en el suelo de concentraciones nocivas de algunos elementos químicos y compuestos se le denomina contaminación. Un contaminante químico se encuentra en una determinada concentración y está biodisponible, siendo capaz de producir efectos adversos a corto y/o largo plazo para los seres vivos expuestos; sus características principales están asociadas con su concentración, persistencia y duración a la exposición. Entre los principales grupos de contaminantes están los metales pesados o elementos potencialmente tóxicos, biocidas, hidrocarburos y contaminantes orgánicos, entre otros (Lenoir-Tornari, 2004).

En los suelos existen dos fuentes principales de elementos potencialmente tóxicos (EPT), por un lado los que provienen del intemperismo del material parental y por otro, las numerosas fuentes contaminantes externas (Fergusson, 1990). La exposición a grandes cantidades de EPT en el ambiente se ha incrementado usualmente como producto del progreso tecnológico, y en muchos casos está vinculada con la disponibilidad y los procesos de extracción de metales.

Los procesos minero-metalúrgicos a través del mundo, han contaminado suelos con elementos potencialmente tóxicos, muy por encima de las concentraciones naturales; estos

procesos introducen a los EPT al ambiente por medio de gases, emisión y dispersión de partículas de los residuos minero-metalúrgicos, tanto líquidos como sólidos (Selim-Sparks, 2001).

3.4.1 Normatividad de residuos minero-metalúrgicos y suelos contaminados por EPT.

Los residuos peligrosos se definen como aquellos residuos que poseen alguna característica de corrosividad, reactividad, explosividad, toxicidad, inflamabilidad o que contengan agentes infecciosos que les confieran peligrosidad, así como los suelos contaminados con éstos, cuando se transfieran.

La gestión de los residuos peligrosos es de suma importancia por los efectos que éstos pueden tener en la salud de la población y de los ecosistemas, por lo que esta actividad suele basarse en principios internacionales.

3.4.1.a Ámbito nacional

A nivel nacional, el tema de la gestión de residuos se ha manejado a través del cumplimiento de los acuerdos internacionales (Convenio de Estocolmo, Convenio de Rotterdam, entre otros). Con el objeto de garantizar la gestión de estos residuos en México, así como el cumplimiento de los acuerdos internacionales, se expidió la Ley General para la Prevención y Gestión Integral de los Residuos (LGPGIR), así como el Programa Nacional para la Prevención y Gestión Integral de los Residuos.

De acuerdo con la LGPGIR, los residuos de la industria minero-metalúrgica provenientes del minado y tratamiento de minerales como jales, residuos de los patios de lixiviación abandonados, así como los metalúrgicos provenientes de los procesos de fundición, refinación y transformación de metales, son de regulación y competencia federal. Su peligrosidad y manejo integral se determina conforme a las normas oficiales mexicanas aplicables y estarán sujetos a los planes de manejo previstos en la ley.

Las normas oficiales mexicanas aplicables a los residuos minero-metalúrgicos, se enuncian a continuación:

Norma Oficial Mexicana NOM-157-SEMARNAT-2009, que establece los planes de manejo de residuos mineros. DOF 30 de Agosto de 2011.

En ella se clasifica a los residuos mineros de acuerdo con el proceso que los genera:

- Residuos provenientes del minado
- Residuos provenientes del beneficio del mineral, entre los que destacan:
 - Jales
 - Residuos de los procesos pirometalúrgicos

Además, se instauran los procedimientos para implementar planes de manejo de los residuos minero-metalúrgicos, en donde se alienta la innovación de procesos, métodos y tecnologías para lograr un manejo integral. Un punto en el plan de manejo establece el desarrollo de actividades para la reducción de residuos en la fuente, con la innovación de procesos, así como la implementación de nuevas tecnologías, para una menor generación de residuos o residuos de menor peligrosidad.

También, se lleva a cabo la caracterización de los residuos mineros a través de:

- El muestreo de los residuos, para determinar la peligrosidad del residuo
 - Antes del inicio de operaciones o cuando se modifiquen los procesos de las pruebas metalúrgicas, realizadas en el laboratorio.
 - Durante la operación de las corrientes, donde se generen los residuos o directamente de los depósitos de los residuos.
- Caracterización del residuo de acuerdo con la **tabla 3.2**.

Norma Oficial Mexicana NOM-141-SEMARNAT-2003, que establece la caracterización y preparación del sitio, proyecto, construcción, operación y postoperación de presas de jales. DOF 13 de Septiembre de 2004.

En ella se establece el procedimiento para definir la peligrosidad de los residuos mineros, procedentes de las operaciones de beneficio de minerales metálicos y no metálicos (**tabla 3.3**).

Tabla 3.2 Pruebas para la caracterización de residuos mineros de acuerdo con la NOM-157-SEMARNAT-2009.

Etapa del proceso minero	Pruebas a realizar en el residuo
Minado y tratamiento de minerales	Concentración total (base seca, de los elementos Sn, As, Ba, Be, Cd, Cr, Hg, Ag, Pb y Se, de acuerdo con la NOM-147-SEMARNAT/SSA-2004)
	Movilidad (Lixiviación con agua en equilibrio con CO ₂ . Procedimiento de movilidad con agua meteórica. Lixiviación de precipitación sintética con mezcla H ₂ SO ₄ /HNO ₃)
	Potencial de generación de drenaje ácido (de acuerdo con la NOM-141-SEMARNAT-2003)
Producción de metales mediante procesos pirometalúrgicos o hidrometalúrgicos	Concentración total (base seca, de los elementos Sb, As, Ba, Be, Cd, Cr, Hg, Ag, Pb y Se, de acuerdo con la NOM-147-SEMARNAT/SSA-2004)
	Movilidad (Lixiviación con agua en equilibrio con CO ₂ . Procedimiento de movilidad con agua meteórica, lixiviación de precipitación sintética con mezcla H ₂ SO ₄ /HNO ₃)
	pH de la disolución del residuo en agua (de acuerdo con el procedimiento de la NMX-AA-025-1984).

Norma Oficial Mexicana NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004, que establece los criterios para determinar las concentraciones de remediación de suelos contaminados por As, Ba, Be, Cd, Cr, Hg, Ni, Ag, Pb, Se, Tl y/o V. DOF 2 de Marzo de 2007.

Tabla 3.3 Pruebas para identificar la peligrosidad de los jales mineros de acuerdo con la NOM-141.SEMARNAT-2003.

Residuo	Pruebas a realizar
Jales	Movilidad (Prueba para realizar la extracción de metales y metaloides en jales, con agua en equilibrio con CO ₂).
	Potencial de generación de drenaje ácido (Prueba de Balance Ácido-Base para jales que contiene sulfuros de metales).

La norma establece los procedimientos para determinar la concentración objetivo a la cual se debe remediar un suelo, incluyendo las concentraciones de referencia, totales (**tabla 3.4**) y solubles (**tabla 3.5**). Establece además, la determinación de las concentraciones de fondo del suelo, el cálculo de concentraciones específicas conforme a las características propias del sitio y de las concentraciones basadas en la biodisponibilidad de los contaminantes.

Tabla 3.4 Concentraciones de referencia totales por tipo de uso de suelo.

Contaminante	Uso agrícola/residencial/comercial (mg/kg)	Uso industrial (mg/kg)
Arsénico (As)	22	260
Bario (Ba)	5 400	67 000
Berilio (Be)	150	1 900
Cadmio (Cd)	37	450
Cromo hexavalente (Cr)	280	510
Mercurio (Hg)	23	310
Níquel (Ni)	1 600	20 000
Plata (Ag)	390	5 100
Plomo (Pb)	400	800
Selenio (Se)	390	5 100
Talio (Tl)	5.2	67
Vanadio (V)	78	1 000

Tabla 3.5 Concentraciones de referencia solubles.

Contaminante		Concentración (mg/L)
Arsénico	(As)	0.50
Bario	(Ba)	10 000.00
Berilio	(Be)	0.12
Cadmio	(Cd)	0.10
Mercurio	(Hg)	0.02
Níquel	(Ni)	1 100.00
Plata	(Ag)	0.50
Plomo	(Pb)	0.50
Selenio	(Se)	0.10
Talio	(Tl)	0.02
Vanadio	(V)	0.16

3.5 Metales pesados y elementos potencialmente tóxicos.

El término metal pesado se le da a los elementos con densidades mayores a 5 g/cm^3 en forma elemental o con número atómico mayor a 20 (excluyendo a los metales alcalinos y alcalinotérreos). Existen otros elementos químicos que suelen considerarse como metales pesados por presentar origen y comportamiento asociado, ellos son los metales ligeros o no metales, como el As, Ba y Se.

Los términos metales pesados y metales o metaloides tóxicos, se usan como sinónimos pero sólo algunos de ellos pertenecen a ambos grupos. La toxicidad de estos metales se debe a su capacidad de combinarse con una gran variedad de moléculas orgánicas, pero la reactividad de cada elemento es diferente y consecuentemente lo es su acción tóxica. Por lo que es mejor denominar a éstos como elementos potencialmente tóxicos (EPT).

3.5.1 Fuentes de elementos potencialmente tóxicos (EPT).

3.5.1.a Fuentes naturales.

Las rocas y los suelos son la principal fuente natural de EPT, dichas fuentes se pueden clasificar por su origen, ya sea producto del intemperismo o por emisiones volcánicas (Bautista, 1999). Los EPT son incorporados como elementos traza dentro de la red cristalina de los minerales primarios en las rocas volcánicas, los minerales primarios se forman durante el enfriamiento del magma; este proceso es llamado sustitución isomórfica, donde los metales sustituyen a otros átomos durante la cristalización. La cantidad de sustitución isomórfica es determinada por el radio iónico, la carga del ion y la electronegatividad de los elementos principales y de los elementos sustituyentes. Gran cantidad de EPT se concentran en fluidos hidrotermales que precipitan como yacimientos, que pueden ser fundidos y procesados, dando como resultado la liberación de metales al ambiente (Bradl, 2005).

En los suelos las concentraciones de EPT son muy variables de acuerdo con sus características particulares, pues van a depender del tipo de roca de la que proceden, el clima, el tiempo y los organismos del suelo entre otros. Las concentraciones naturales de algunos EPT en rocas y suelos se muestran en la **tabla 3.6**.

3.5.1.b Fuentes antropogénicas.

Los EPT también son liberados al ambiente por diversas actividades humanas, generándose con el comienzo de la cadena de producción (en el minado de los yacimientos minerales), durante el uso de los productos que los contienen y al final de la cadena de producción. A este tipo de fuentes las podemos clasificar como puntuales (fijas) y no puntuales (móviles) dependiendo de su procedencia (Bautista, 1999). Las principales fuentes antropogénicas son las industrias, las carreteras, los lodos residuales, fertilizantes, las cenizas y humos, etc. (**tabla 3.7**).

Tabla 3.6 Niveles promedio de elementos potencialmente tóxicos en rocas y suelos (en µg/g) (Fergusson, 1990).

Elemento	Rocas básicas (basalto)	Rocas ácidas (granito)	Rocas sedimentarias	Abundancia en la corteza terrestre	Intervalo en suelos	Nivel medio aproximado en suelos.
As	1.500	1.500	7.700	1.500	0.100-40.000	6.000
Bi	0.031	0.065	0.400	0.048	0.100-0.400	0.200
Cd	0.130	0.090	0.170	0.110	0.010-2.000	0.350
Hg	0.012	0.080	0.190	0.050	0.010-0.500	0.060
In	0.058	0.040	0.044	0.049	0.200-0.500	0.200
Pb	3.000	240.000	19.000	14.000	2.000-300.000	19.000
Sb	0.200	0.200	1.200	0.200	0.200-10.000	1.000
Se	0.050	0.050	0.420	0.050	0.010-1.200	0.400
Te			<0.100	0.005		
Tl	0.080	1.100	0.950	0.600	0.100-0.800	0.200

Tabla 3.7 Algunas fuentes antropogénicas de elementos potencialmente tóxicos (Fergusson, 1990).

Fuente	Elementos (EPT)
Fertilizantes	Cd, Pb, As
Plaguicidas	As, Pb
Pesticidas	Pb, As, Hg
Lodos residuales	Cd, Pb, As
Riego	Cd, Pb, Se
Abonos	As, Se
Automóviles	Pb
Fundidoras	Pb, Cd, Sb, As, Se, In, Hg
Incineradoras	Pb, Cd
Minería	Pb, Cd, As, Hg
Depósitos de basura	Pb, Cd, As
Combustión de carbón	As, Se, Sb, Pb

De entre las diversas actividades industriales, las minero-metalúrgicas que incluyen el minado, refinado y el concentrado final del mineral, son una de las principales fuentes de EPT.

3.5.2 Movilidad de elementos potencialmente tóxicos en suelos.

La combinación de diversos factores geoquímicos como Eh y pH, condiciones climáticas, composición química y mineralógica de los suelos y las fases sólidas a las que están asociados los EPT, determinan la ocurrencia de fenómenos geoquímicos que controlan la movilidad de los EPT en los suelos y en consecuencia determinan su destino.

Los principales fenómenos o procesos geoquímicos que controlan la movilidad de los EPT son:

- disolución – precipitación
- sorción – desorción
- óxido – reducción
- neutralización

Los mecanismos de disolución/precipitación y los mecanismos de sorción/desorción son los principales procesos físico-químicos que controlan la concentración de los EPT en la solución del suelo; una vez en solución los iones de metales traza ya sean simples o complejos, presentan un comportamiento típico de intercambio en arcillas. El grado y dirección de los procesos de precipitación/disolución y sorción/desorción son fuertemente influenciados por la acidez y el potencial redox; teóricamente los procesos de precipitación/disolución pueden ocurrir a cierto pH, a diferencia de los procesos de adsorción e intercambio iónico y dependen en menor medida de la cantidad de reactivo, así como de los minerales del suelo (Ross, 1994).

3.5.2.a Procesos de disolución / precipitación.

Solubilidad.

Por solubilidad se entiende la capacidad máxima de un soluto para disolverse en una solución. De manera general un compuesto químico soluble (por ejemplo una sal), se define como aquel que genera una concentración iónica mayor a 0.1 M en agua. Existen ciertos factores que influyen en la solubilidad, como:

- El pE de una solución, éste afecta la solubilidad de compuestos insolubles como es el caso de los minerales sulfurosos, a mayor pE aumenta su solubilidad.
- El pH de la solución, puede afectar la solubilidad de un compuesto poco soluble.
- La temperatura, en general la solubilidad aumenta al incrementarse la temperatura, con ciertas excepciones como es el caso de CaCO_3 , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, CaSO_4 y el FePO_4 .
- El efecto del ion común, cuando una solución contiene un ion que es el mismo que uno de los iones que se producen por la disolución del sólido, la solubilidad del sólido será menor que cuando éste se disuelve en agua pura.
- Salinidad, el aumento en la salinidad puede incrementar la movilización de los iones y su retención por intercambio catiónico o por la formación de compuestos aniónicos estables.
- Agentes complejantes, la formación de agentes complejantes en una disolución puede favorecer o reducir la solubilidad de los iones.

En el caso del suelo, uno de los factores más importantes en la solubilidad de los EPT es la acidez. Muchos metales son relativamente más móviles bajo condiciones ácidas y oxidantes y son retenidos bajo condiciones alcalinas y reductoras (**tabla 3.8**).

Precipitación.

La precipitación es lo opuesto a la disolución, es cuando la concentración de un soluto excede la solubilidad del compuesto y cualquier exceso de soluto pasa a estado sólido. Sin embargo, si la concentración del soluto disminuye a valores por debajo de su solubilidad, puede ocurrir la disolución del precipitado. La precipitación puede verificarse también cuando una reacción química transfiere un soluto a una forma menos soluble, o cuando ocurre un cambio en el estado de oxidación. La precipitación depende

principalmente del pH, por lo que la mayoría de los metales precipitan como hidróxidos a pH altos y con el aumento del pH, aumentará la solubilidad de metales anfóteros.

En la literatura especializada se ha reportado que la precipitación de nuevos minerales o sólidos amorfos puede controlar eficientemente la movilidad de los EPT:

Tabla 3.8 Movilidades relativas de algunos elementos traza en suelos (Kabata-Pendias y Kabata, 2007).

Grado de movilidad	Condiciones	Elementos
Alta	Oxidantes y ácidas	B, Br, I
	Neutras o alcalinas	B, Br, F, I, Li, Mo, Re, Se, U, V, W, Zn
Media	Reductoras	B, Br, I
	Oxidantes y ácidas	Li, Sc, Mo, Ra, Rb, Se, Sr, F, Cd, Hg, Cu, Ag, Zn
Media	Principalmente ácidas	Ag, Au, Cd, Co, Cu, Hg, Ni
	Reductoras, con potencial variable	As, Ba, Cd, Co, Cr, F, Fe, Ge, Li, Mn, Nb, Sb, Sn, Sr, Tl, U, V.
Baja	Oxidantes y ácidas	Ba, Be, Bi, Cs, Fe, Ga, Ge, La, Li, Rb, Si, Th, Ti, Y
	Neutras o alcalinas	Ba, Be, Bi, Co, Cu, Ge, Hf, Mn, Ni, Pb, Si, Ta, Te, Zr
Muy baja	Oxidado y ácido	Ag, Al, Au, Cu, Co, Fe, Ga, Ni, Th, Ti, Y, Zr.
	Neutras o alcalino-reductoras	Ag, As, Au, B, Ba, Be, Bi, Cd, Co, Cu, Cs, Ge, Hg, Li, Mo, Ni, Pb, Re, Se, Te, Th, Ti, U, V, Y, Zn, Zr

a) Minerales secundarios asociados al Fe^{3+} , Ca^{2+} y SO_4^{2-} : goetita ($\alpha\text{-FeOOH}$), lepidocrocita ($\gamma\text{-FeOOH}$), ferrihidrita $\text{Fe}(\text{OH})_3$, jarosita ($\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$) y yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (Blowes y Jambor, 1990; Lin, 1997; Bain et al., 2000). Estos minerales o amorfos de Fe son importantes ya que son capaces de retener por procesos de sorción tanto aniones como cationes.

b) Minerales secundarios asociados al Pb^{2+} y a $H_nAsO_4^{3-n}$: cerusita ($PbCO_3$), anglesita ($PbSO_4$), escorodita ($FeAsO_4 \cdot 2H_2O$) y beudandita $PbFe_3(AsO_4)(SO_4)(OH)_6$ (Ruby, et al., 1996; Roussel et al., 2000).

c) Minerales secundarios asociados al Cu^{2+} : covelita (CuS) (Lin, 1997; McGregor et al., 1998; Johnson et al., 2000).

3.5.2.b Procesos de sorción /desorción

Sorción.

La sorción se refiere a una expresión general que representa la partición de un sorbato (por ejemplo un catión metálico de la fase acuosa a la sorbente, en este caso una superficie mineral); el término es usado cuando el método preciso de partición no es conocido o no ha sido identificado. El grado de comportamiento (reversibilidad o permanencia) de los procesos de sorción depende en cierta medida del mecanismo real de sorción en el sólido (Berkowitz et al., 2008); además, la capacidad de sorción está determinada por los siguientes factores:

- Punto de Carga Cero (PZC): La sorción de los aniones y cationes en las superficies de los sólidos depende de su carga superficial, la cual está en función del pH del medio. El pH del valor correspondiente a la “carga cero” es llamado punto isoeléctrico o punto de carga cero “PZC” por sus iniciales en inglés (Parks y De Bruyn, 1962). Cuando el pH del medio es inferior al PZC, los aniones pueden ser retenidos en la superficies de los sólidos vía sorción; mientras que los cationes pueden ser retenidos en la superficie de los sólidos cuando el pH del medio es superior al PZC.
- Área superficial: El área superficial es inversamente proporcional al tamaño de la partícula y determina la magnitud e intensidad de la actividad de las partículas (entre más pequeña es la partícula, mayor será su área superficial y por lo tanto mayor será su actividad). Todos los minerales pueden actuar como sorbentes, sin embargo, los que tengan mayor área superficial sorberán mayor cantidad de solutos

disueltos en el agua ya que el tamaño del sólido y su naturaleza determinan su capacidad sorbente. Los minerales que presentan mayor área superficial son las arcillas y los oxi-hidróxidos de Fe, Al y Mn (Appelo, 1993).

- Capacidad de intercambio iónico: La capacidad de intercambio iónico depende del área superficial de la partícula y del pH del medio. La capacidad que tiene un suelo de poder retener e intercambiar cationes se cuantifica como Capacidad de Intercambio Catiónico (CIC); las arcillas presentan una CIC mayor que las otras partículas inorgánicas, debido a su área superficial extremadamente grande, rica en cargas negativas. La superficie específica expuesta de una unidad de masa de arcilla es por lo menos 1 000 veces mayor que la de una arena.

El fenómeno de sorción incluye los procesos de adsorción, absorción e intercambio iónico (**figura 3.1**). La adsorción se da cuando solutos se adhieren a las superficies de sólidos; en ella se pueden diferenciar dos procesos, el primero es la adsorción específica o quimisorción, donde la sorción de la interface mineral-agua implica reacciones adicionales de algunos iones, resultando en la pérdida de una o más aguas de hidratación del ion soluto y la formación de un fuerte enlace químico entre el soluto y la superficie (adsorción de esfera adentro). El segundo, se da en presencia del ion soluto hidratado, pero el enlace químico entre el ion y la superficie es más débil (adsorción de esfera afuera).

La absorción en cambio sugiere que los solutos se incorporan a la estructura cristalina de los sólidos, lo cual incluye la formación de soluciones sólidas por coprecipitación o por difusión del estado sólido. El intercambio iónico involucra la sustitución de un soluto por otro en la superficie del sólido.

Los diferentes procesos de sorción juegan un papel importante en la reducción del transporte de los EPT en el ambiente; los mecanismos de sorción, que tienen lugar en un sistema dado son fundamentales para comprender y predecir la movilidad de los EPT sorbidos.

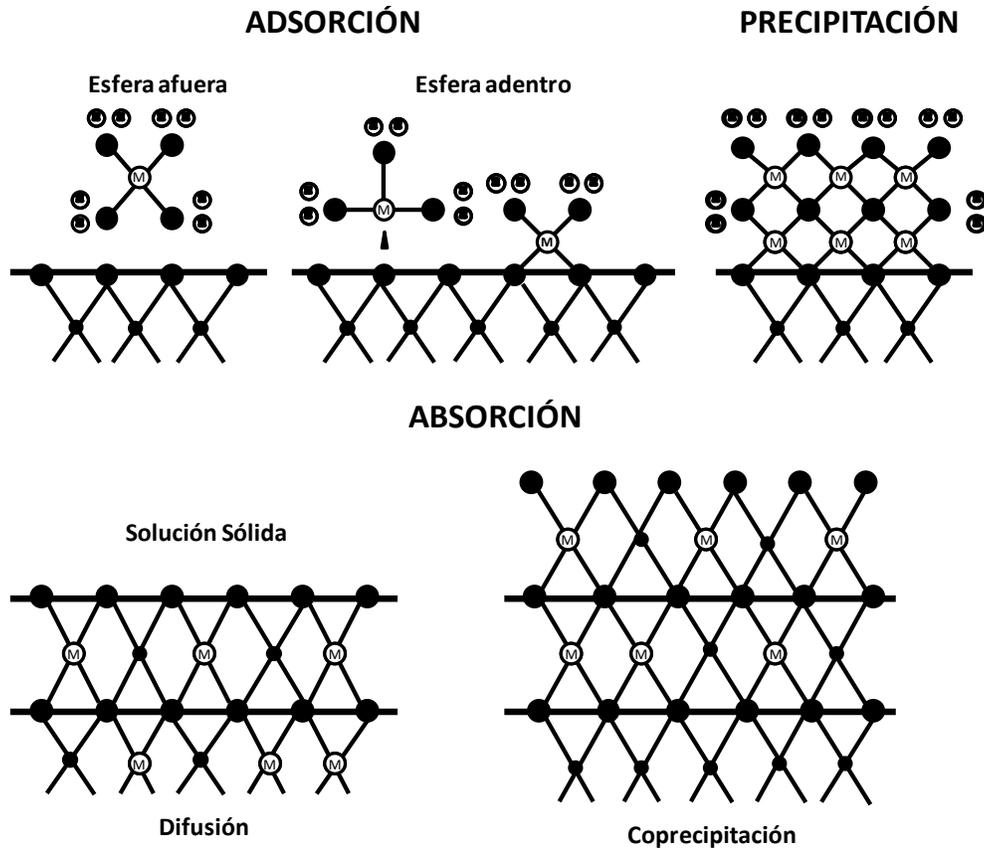


Figura 3.1 Procesos de sorción y precipitación.

3.5.3 Toxicidad de elementos potencialmente tóxicos (EPT).

Los elementos potencialmente tóxicos son peligrosos porque tienden a bioacumularse (aumento en la concentración de un producto químico en un organismo biológico en un cierto plazo, comparada a la concentración del producto químico en el ambiente). Su toxicidad se basa en que éstos influyen de diversas formas en los procesos fisiológicos de los organismos. La estimación de la toxicidad debe evaluar diversos aspectos como: las fuentes de procedencia, las rutas de exposición, la concentración y especiación del elemento, el efecto a las poblaciones, el modo de acción y cualquier interacción tóxica (Selim y Kingery, 2003).

Los efectos tóxicos de los EPT en el suelo, no sólo dependen de su concentración total, sino también de la naturaleza química de las especies móviles. Para entender dichos

efectos, se requiere de la caracterización de un gran número de aspectos, los cuales están vinculados con ciertos factores específicos de los EPT (Ross, 1994). Algunos de los factores que influyen en la toxicidad de los EPT en la solución de los suelos son:

- Formas del elemento en solución (ya sea orgánico o inorgánico)
 - soluble
 - partículas
- Factores que influyen en la forma del elemento en solución
 - temperatura
 - pH
 - oxígeno disuelto
 - luz
 - salinidad
- Presencia de otros elementos tóxicos
- Condiciones de los organismos

3.5.3.a Comportamiento de algunos elementos potencialmente tóxicos (EPT).

Arsénico (As)

El As es un metaloide cristalino de color gris acero, quebradizo; con tres formas alotrópicas de colores amarillo, negro y gris. Su número atómico es 33 y su peso atómico es de 74.92, pertenece al grupo V-A de la tabla periódica, la densidad de la forma estable (As gris) es 5.73 g/cm³, su punto de fusión es de 817 °C y sublima a 613 °C; sus estados de oxidación más comunes son -III, 0, III y V. El As elemental es formado por la reducción de óxidos de arsénico, forma enlaces covalentes de As con la mayoría de los no metales y metales y forma compuestos estables en estado trivalente y pentavalente (Bradl, et. al., 2005); se asemeja químicamente al fósforo y en contacto con el aire se oxida rápidamente.

La movilidad y biodisponibilidad del As está influenciada principalmente por la especiación del As presente, el pH del suelo o el agua subterránea, la presencia de óxidos de Fe y Mn y de minerales arcillosos, potencial redox y competencia iónica. El As (III) es

más móvil y soluble y por lo tanto la especie más tóxica; predomina en condiciones reductoras y es más móvil en sedimentos y agua subterránea. Este elemento es más móvil en suelos de grano grueso que en suelos con alto contenido de granos finos (minerales arcillosos), dado que los minerales arcillosos presentan altos contenidos de óxidos, los cuales se conoce que pueden sorber el As. En suelos ácidos las principales formas de As son los arseniatos de Al (AlAsO_4) y Fe (FeAsO_4), mientras que en suelos alcalinos y calcáreos la principal forma es $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$ (Fergusson, 1990). Se encuentra ampliamente distribuido de forma natural en suelos, aguas, aguas subterráneas y otros medios en concentraciones detectables; pero su concentración en el suelo depende de la roca parental del cual fue formado. Sin embargo, también existen fuentes antropogénicas de As, las tres principales son: uso y manufactura de pesticidas, minería y refinería, y combustión de combustibles fósiles y sus subproductos. En cuanto a la minería y refinería, el As es generalmente recuperado de lodos y polvo de combustión durante los procesos metalúrgicos de los yacimientos de Cu, Zn, Pb, Au y Ag (Adriano, 2001).

Cadmio (Cd).

El cadmio es un metal suave, dúctil, blanco plateado y lustroso con un peso atómico de 112.4 y un número atómico de 48, una densidad de 8.65 g/cm^3 y un punto de fusión de $321 \text{ }^\circ\text{C}$, pertenece al grupo II B de la tabla periódica. El Cd es un elemento relativamente raro, existen 8 isótopos estables de él en la naturaleza, es divalente en todos sus compuestos estables y su ion es incoloro.

La adsorción y precipitación juegan un papel importante en el control de los niveles de Cd en el suelo. En general la solubilidad del Cd decrece cuando se incrementa el pH, presentando los valores más bajos para suelos calcáreos (pH 8.4). Las principales especies sólidas de Cd que probablemente ocurren en el suelo, bajo condiciones oxidantes son CdO , CdCO_3 y $\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2$, mientras que bajo condiciones reductoras ($\text{Eh} \leq -0.2$ volts) el CdS es probablemente la especie principal; las especies oxianiónicas pueden existir principalmente a altos pH, mientras que a bajos pH la especie móvil principal es el Cd^{2+} . El pH del suelo es el factor individual más importante, en cuanto a la especiación y movilidad (disponibilidad) del Cd en suelos, sin embargo, en suelos ácidos la solubilidad y disponibilidad del Cd es controlada por la materia orgánica y los óxidos hidratados de Al, Fe y Mn del suelo; en

suelos con alto pH, la precipitación de compuestos de Cd, (CdCO_3) es el factor que controla la movilidad, mientras que el producto de solubilidad del componente es excedido (Fergusson, 1990). En suelos con altas concentraciones en cloruros, las especies de cadmio-cloro, son las especies que ocurren más probablemente, las cuales pueden incrementar la movilidad del metal. El Cd es un subproducto de la industria del Zn, el cual es recuperado de la fundición y refinación de los concentrados de Zn; está estrechamente relacionado con el Zn ya que presentan una estructura iónica muy similar, sin embargo, presenta mayor afinidad con el S y es por lo tanto encontrado principalmente en yacimientos tipo Pb-Zn y Pb-Cu-Zn. Las principales fuentes antropogénicas de Cd es el uso de fertilizantes fosfatados, la aplicación de lodos de aguas residuales municipales en suelos, la depositación atmosférica y las actividades de minado y fundición (Bradl, 2005).

Cobre (Cu).

El Cu es un metal rojizo, maleable y dúctil, buen conductor de la electricidad y el calor; su número atómico es 29, con un peso atómico de 63.55, un punto de fusión de 1 083 °C y una gravedad específica de 8.96 g/cm³, pertenece al grupo I-B de la tabla periódica.

El Cu en los suelos puede ocurrir de diversas formas que se pueden dividir entre la fase en solución y la fase sólida. La distribución del Cu entre los diferentes constituyentes del suelo está influenciada por la presencia de materia orgánica y por los óxidos de Fe y Mn, ya que muestra una fuerte afinidad con la materia orgánica; por otro lado, los más importantes receptores de Cu en suelos son los óxidos de Fe y Mn, la materia orgánica, los sulfuros y los carbonatos, mientras que las arcillas y los fosfatos son los de menor importancia (Bradl, 2005). La máxima adsorción entre los constituyentes del suelo, decrece de la siguiente forma:

Óxidos de Mn > materia orgánica > óxidos de Fe > minerales arcillosos

El Cu es ampliamente usado en la producción de alambre y en la industria eléctrica; es emitido por el procesamiento metalúrgico del Cu, Fe, la producción de acero y la combustión de combustibles fósiles. Este elemento es uno de los siete micronutrientes (Zn, Cu, Mn, Fe, B, Mo y Cl), que son esenciales para la nutrición de las plantas.

Fierro (Fe)

El Fe es un metal de transición, maleable de color gris plateado y *presenta propiedades magnéticas* a temperatura ambiente y presión atmosférica. Es extremadamente duro y pesado, con un número atómico de 26 y un peso atómico de 55.845, presenta dos estados de oxidación (2^+ , 3^+), tiene una densidad de $7\,874\text{ kg/m}^3$, un punto de fusión de $1\,535\text{ °C}$ y un punto de ebullición de $2\,750\text{ °C}$.

Es el cuarto elemento más abundante en la corteza terrestre, se encuentra en la naturaleza formando parte de numerosos minerales, como los óxidos, los minerales más comunes son la hematita, (Fe_2O_3), limonita ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), la pirita (FeS_2), entre muchos otros; también se encuentra en aguas subterráneas y en la hemoglobina de la sangre.

Aunque se encuentra de manera natural en los seres vivos, éste en grandes concentraciones puede provocar conjuntivitis, coriortinitis y retinitis, si se está en contacto con él. La inhalación crónica de concentraciones excesivas de vapores o polvos de óxidos de Fe también afecta la salud.

Este elemento es el metal más usado con el 95 % en peso de la producción mundial de metal. Tiene gran aplicación para formar productos siderúrgicos, utilizando a éste como elemento matriz. Con él se generan aceros estructurales, hierro fundido, hierro forjado; entre otros usos se tiene la fabricación de imanes, tintes y abrasivos.

Plomo (Pb).

El Pb es un metal de color gris azulado, de lustre brillante, es suave, maleable, dúctil y pobre conductor de la electricidad, pero muy resistente a la corrosión; tiene un número atómico de 82, con un peso atómico de 207.2, un punto de fusión de 328 °C y una gravedad específica de 11.4 g/cm^3 ; presenta dos estados de oxidación II y IV, pertenece al grupo IV-A de la tabla periódica.

El Pb es probablemente el menos móvil de los metales pesados. La química del Pb en suelos, es afectada por tres factores principales: la adsorción específica por varias fases sólidas, la precipitación de compuestos poco solubles o muy estables y la formación de complejos o quelatos relativamente estables que resultan de la interacción con la materia

orgánica del suelo. El Pb presenta gran afinidad con los óxidos de Mn, ya que existe una fuerte adsorción específica con éstos, además de formarse minerales de Pb-Mn como la corodita. La presencia de materia orgánica también juega un papel importante en la adsorción de Pb, ésta puede inmovilizar al Pb vía reacciones de adsorción específica, mientras que la movilidad del Pb puede facilitarse por la complejación con materia orgánica disuelta o ácidos flúvicos. También ha demostrado gran afinidad por las arcillas, turba y óxidos de Fe, por otro lado, los fosfatos de Pb han mostrado ser una forma ambiental muy estable de Pb con bajas solubilidades, proceso que es utilizado ampliamente en la remediación de suelos contaminados por Pb (Bradl, 2005). Este elemento es el más abundante de entre los metales pesados con un contenido promedio de aproximadamente 15 ppm. La depositación atmosférica es uno de los mayores insumos en el ciclo biogeoquímico del Pb y puede ser observado incluso en ecosistemas remotos; el Pb no representa un serio problema en los suelos porque no tiene una gran afinidad por la materia orgánica, existen excepciones con las minas abandonadas y sitios de fundición, donde las plantas están sujetas a altas concentraciones.

Zinc (Zn).

El Zn es un metal suave de color blanco azulado con número atómico 30, peso atómico de 65.38 un punto de fusión de 420 °C y densidad de 7.13 g/cm³. Pertenece al grupo II-B de la tabla periódica y ocurre en forma divalente en todos sus compuestos.

La sorción es un proceso importante que gobierna la concentración de Zn en los suelos y es influenciado por diversos factores tales como pH, contenido de arcillas, CIC, materia orgánica y tipo de suelo. En suelos calcáreos y alcalinos, el Zn se encuentra de forma no disponible debido a la sorción por los carbonatos, la precipitación en carbonatos o en hidróxidos. La retención de Zn en parte es debida a la presencia de superficies de oxidación en los suelos cuya fracción arcillosa es dominada por silicatos, también los agentes quelatos, naturales o sintéticos juegan un papel importante en la movilidad del Zn. Es ampliamente usado en la industria del automóvil, para la producción de capas protectoras para el hierro y el acero, en cosméticos, etc. es un importante micronutriente. Los yacimientos de Zn más importantes son los de sulfuros como la esfalerita y wurchita y sus productos de alteración: smithsonita (ZnCO₃) y hemimorfita [Zn₄Si₂O₇(OH)₂*H₂O].

Las principales fuentes antropogénicas de Zn en el ambiente son los fertilizantes de Zn, los lodos de aguas residuales y la minería y fundición (Bradl, 2005).

3.6 Métodos indirectos para la evaluación ambiental de residuos y suelos contaminados

Debido a la toxicidad de los EPT, su presencia en residuos y en suelos contaminados es un problema urgente a nivel mundial, ya que pueden representar un riesgo para la salud humana y para los ecosistemas en general. Por lo tanto, el conocimiento de su distribución espacial en el suelo es fundamental para la gestión ambiental y toma de decisiones.

Con el fin de tomar las medidas de protección necesarias para minimizar el riesgo al ambiente y a la salud, se realizan estudios de evaluación ambiental a través de la caracterización geoquímica de muestras del suelo afectado. La calidad de esta evaluación ambiental depende de la cantidad y distribución de las muestras que se colecten.

Los estudios geoquímicos realizados para la evaluación ambiental son laboriosos, requieren de mucho tiempo y son económicamente caros en términos de la toma, preparación y análisis químicos de las muestras. Por lo tanto, cualquier método indirecto, aunque aproximado pero rápido, puede ser útil en la zonificación de los suelos con diferente grado de contaminación, que sirva como una guía objetiva para la realización de estudios geoquímicos convencionales en áreas específicas más pequeñas, con lo cual se reduce la cantidad de muestras para la caracterización química y asegura la calidad del estudio de valoración ambiental en estas zonas.

La mineralogía de los residuos minero-metalúrgicos (minerales primarios y secundarios) y los procesos geoquímicos que tienen lugar propician el desarrollo o variación de propiedades relacionadas con el magnetismo, electricidad y acidez; la medición de los parámetros relacionados con estas propiedades podrían ser útiles como medidas indirectas de la presencia de los EPT tanto en los residuos minero metalúrgicos como en los suelos contaminados por su dispersión.

3.6.1 Magnetismo.

En la composición mineralógica de los residuos minero – metalúrgicos hay minerales con diferentes propiedades magnéticas (Blowes 1997, Campbell y Fitterman et al., 2000).

El fenómeno magnético surge del movimiento de las partículas cargadas eléctricamente en la sustancia (Schon, 1995); las propiedades magnéticas macroscópicas de los materiales, son consecuencia de los momentos magnéticos asociados con electrones individuales. Los tipos de magnetismo se originan por el movimiento de los electrones y los dipolos magnéticos atómicos al aplicarles un campo magnético externo y se clasifican en diamagnetismo, paramagnetismo y ferromagnetismo, y el ferrimagnetismo y antiferromagnetismo son subclases del ferromagnetismo.

3.6.1.a Propiedades magnéticas básicas.

Diamagnetismo: Es una propiedad magnética extremadamente débil comparada con otros efectos magnéticos y tiende a ser cubierta por otro tipo de comportamientos magnéticos. Está dado por un cambio en el movimiento orbital de los electrones debido a un campo magnético aplicado, el resultado de esto es una magnetización negativa, que es independiente de la temperatura; los minerales diamagnéticos naturales más comunes son cuarzo, feldespato y calcita (Thompson y Oldfield, 1986).

Paramagnetismo: El paramagnetismo ocurre cuando átomos, iones o moléculas individuales poseen un permanente momento dipolar magnético elemental. Tal dipolo magnético tiende a alinearse paralelamente a la dirección de un campo y esto causa una magnetización positiva; sin embargo, la magnetización se pierde cuando el campo es retirado. Los materiales paramagnéticos tienen un comportamiento opuesto a los materiales diamagnéticos (**figura 3.2**) y tienden a ser atraídos a regiones de campos fuertes. Cuando se aplica un campo a una sustancia paramagnética, el spin del momento magnético tiende a orientarse paralelamente a la dirección del campo aplicado, sin embargo, la energía magnética involucrada es pequeña y la agitación térmica constantemente tiende a romper el

ordenamiento magnético por lo que el momento magnético está en función del campo aplicado y la temperatura absoluta. Algunos de los minerales paramagnéticos son: olivinos, piroxenos, granates, biotitas, carbonatos de Fe y Mn (Thompson and Oldfield, 1986).

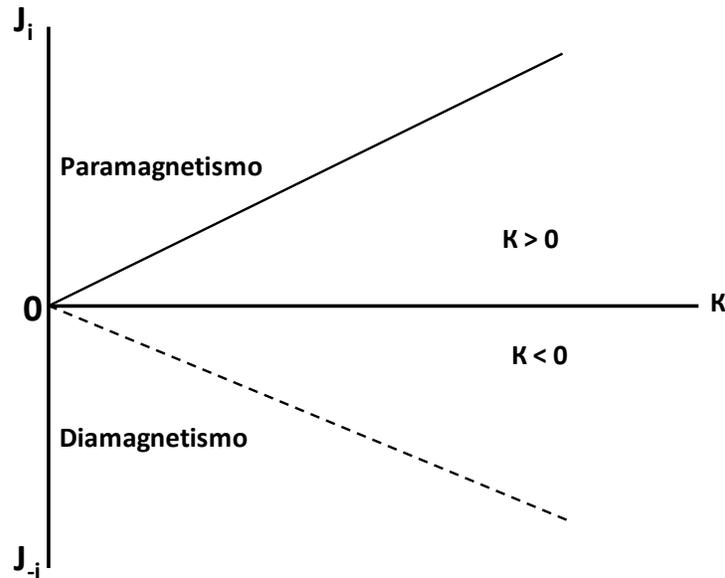


Figura 3.2 Susceptibilidad magnética (κ) en sustancias diamagnéticas y paramagnéticas. Magnetización inducida J_i contra campo magnético H . (Lanza-Meloni, 2006).

Ferromagnetismo: Los materiales ferromagnéticos como el Fe se caracterizan por que sus propiedades magnéticas cambian drásticamente a una temperatura crítica llamada *temperatura de Curie*¹. Debajo de la temperatura de Curie un material ferromagnético puede llevar una fuerte magnetización remanente, pero por encima de la temperatura de Curie, el ordenamiento ferromagnético se rompe por la energía térmica y se comporta como un paramagnético. La magnetización remanente de un material ferromagnético es resultado del fenómeno de magnetización espontánea, que es una magnetización, la cual existe aún en ausencia de un campo magnético. Otra importante propiedad de los materiales ferromagnéticos es que su momento magnético neto es mucho más grande que el de los materiales para y diamagnéticos (Thompson and Oldfield, 1986). Los materiales que

¹ Temperatura de Curie: Temperatura por encima de la cual un material pierde sus propiedades ferromagnéticas, comportándose como paramagnético.

presentan este tipo de magnetismo son los metales de transición Fe, Co, Ni y la tierra rara Gd.

Ferrimagnetismo: Exteriormente es similar a los materiales ferromagnéticos, es más, es muy difícil distinguir entre las dos propiedades cuando se usan técnicas de medición magnéticas. Los materiales ferrimagnéticos tienen una magnetización remanente por debajo de una temperatura crítica (Curie o Néel²) y al igual que los ferromagnéticos, se comportan como paramagnéticos cerca de esa temperatura. El comportamiento magnético de los ferritos (ferrimagnéticos) depende de su estructura cristalina, tienen baja conductividad eléctrica y tienen muchas aplicaciones industriales (Thompson and Oldfield, 1986).

Antiferromagnetismo: En un material antiferromagnético existen dos subredes magnéticas antiparalelas, pero sus momentos magnéticos son idénticos, esos materiales tienen una magnetización espontánea cero. El ordenamiento antiferromagnético se pierde también por la temperatura cuando es cercana a la de Néel. La *hematita* es un ejemplo de un mineral antiferromagnético (Thompson and Oldfield, 1986).

Superparamagnetismo: Cuando los granos ferro o ferrimagnéticos son extremadamente pequeños, cerca de 0.001-0.01 μm de diámetro, ellos presentan vibraciones térmicas a temperatura ambiente teniendo energías del mismo orden de magnitud a su energía magnética. Una consecuencia de estas energías equivalentes en estos materiales magnéticos ultrafinos es que no tienen una magnetización remanente estable. El comportamiento magnético es similar a los paramagnéticos pero mucho más fuerte.

3.6.1.b Minerales magnéticos.

Óxidos de Fe.

Los principales son: magnetita, hematita y magemita. (Evans-Heller, 2003).

- Magnetita (Fe_3O_4): Es un mineral denso, negro brillante y opaco en sección delgada al microscopio; es ferrimagnético. Dos importantes temperaturas caracterizan a la

² Temperatura de Néel: Temperatura por encima de la cual los materiales antiferromagnéticos pierden su magnetismo presentando propiedades paramagnéticas.

magnetita, el punto de Curie (580 °C) donde pierde sus propiedades ferrimagnéticas y la transición de Verwey (-150 °C) donde ocurre un cambio en la distribución cristalográfica de los cationes de Fe.

- Hematita: Presenta una estructura cristalográfica hexagonal, en la cual los planos alternos contienen iones trivalentes de Fe magnetizados en direcciones opuestas. De un mineral antiferromagnético, la hematita resulta un ferromagnético débil a una temperatura de Curie de 675° C.

Oxihidróxidos de Fe.

De éstos sólo la goethita (α -FeOOH) es magnéticamente significativa, algunos otros como la ferrihidrita ($5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ también conocida como limonita) y la lepidocrosita (γ -FeOOH) pueden someterse a cambios químicos y producir hematita y magnetita, lo cual puede ser importante en suelos.

- Goethita (α -FeOOH): Es hexagonal y antiferromagnética pero no tan perfecta. También posee un débil ferromagnetismo cuyo origen es poco entendido. Su punto de Curie es a 120 °C.

Sulfuros de Fe.

El Fe y el azufre se combinan de varias maneras para formar distintos minerales. La pirita (FeS_2) es un mineral muy común pero paramagnético; la pirrotita monoclinica (Fe_7S_8) es ferrimagnética y la pirita hexagonal (Fe_9S_{10}) es antiferromagnética.

Sulfatos de Fe.

La jarosita ($\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$), es un mineral paramagnético con un acoplamiento antiferromagnético de los iones férricos.

3.6.1.c Magnetismo ambiental.

Las aplicaciones del geomagnetismo al ambiente y a las actividades humanas son numerosas, la razón es porque el magnetismo es una propiedad fundamental de la materia y la versatilidad y la alta capacidad analítica de las técnicas magnéticas permiten que cualquier material sea analizado (Lanza-Meloni, 2006); además dichas técnicas han sido

mejoradas y desarrolladas con rapidez convirtiéndose en herramientas útiles para interpretar distintos procesos que ocurren en el medio ambiente. Una categoría del magnetismo ambiental está orientada al estudio de cambios in situ y a las transformaciones de minerales magnéticos en diferentes ambientes, uno de esos cambios es el llamado aumento magnético por influencia antropogénica; este proceso es importante porque puede describir el grado de contaminación del medio a través de métodos magnéticos (Chaparro, 2005).

3.6.1.c.1 Aumento magnético.

El aumento magnético es un fenómeno que se debe a la conversión de materiales no-ferrimagnéticos in situ, o bien, a un aporte extra de materiales ferrimagnéticos. La fracción magnética propia del medio ambiente puede ser también influenciada por un aporte extra de partículas magnéticas derivadas de fuentes antropogénicas; dichas fuentes pueden emitir y liberar a la atmósfera contaminantes que contienen minerales no magnéticos y/o minerales ferromagnéticos.

Entre los posibles procesos que causan el aumento magnético pueden nombrarse: la fermentación, calentamiento, incendios, actividad biológica, procesos químicos, emisión y la depositación de partículas contaminantes y magnetizadas de origen antropogénico. Después de la emisión estas partículas pueden ser incorporadas en los sedimentos o suelos causando aumento magnético o cambios en sus características magnéticas (distribución de tamaño de grano magnético) (Chaparro, 2005).

3.6.1.c.2 Portadores magnéticos.

La respuesta magnética de los materiales constituyentes de sedimentos y suelos es determinada y dominada por una fracción minoritaria de minerales magnéticos (portadores magnéticos), especialmente los minerales ferromagnéticos (ferrimagnéticos y antiferromagnéticos). En la mayoría de los casos la concentración de minerales ferrimagnéticos en suelos y sedimentos no supera el 1 %. La diferencia entre los portadores es posible debido a las grandes diferencias en respuesta magnética de los minerales diamagnéticos ($\sim -6 \times 10^{-9} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$), paramagnéticos ($\sim 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$), antiferromagnéticos ($\sim 6-7 \times 10^{-7} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$) y ferrimagnéticos ($\sim 0.5-5.6 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$).

Las características magnéticas de los portadores constituyen “huellas” magnéticas útiles para el uso de parámetros magnéticos en la evaluación de la contaminación de un medio; sin embargo, dichas huellas son variables y dependientes del medio bajo estudio, cada ambiente posee características propias y sufre influencias climáticas, por lo cual, pueden ocurrir diferentes procesos. La importancia de estos portadores reside en su capacidad de registrar cambios climáticos y diferentes procesos ocurridos en la naturaleza, así como también de adsorber y/o incorporar en su estructura cristalina elementos tóxicos o metales pesados producidos por diversas fuentes antropogénicas (Chaparro, 2005).

3.6.1.d Minerales magnéticos y elementos potencialmente tóxicos.

Algunos autores (*Kukier et al., 2003, Petrovský y Elwood, 1999; Vassilev, 1992;* en Chaparro, 2005) han probado la relación entre la concentración de materiales magnéticos y metales pesados, ya que estos materiales pueden retener los metales pesados y otros contaminantes. Dicha relación puede derivarse de la incorporación de metales pesados (adsorción) en la superficie de los portadores ferri(antiferro)magnéticos generados por las actividades antropogénicas, presentes en suelos o sedimentos de arroyo.

La asociación entre portadores magnéticos y contaminantes es la base para el uso de los métodos magnéticos en estudios de contaminación; dichos estudios indican la posible existencia de relaciones lineales entre parámetros magnéticos y metales pesados. Se han encontrado correlaciones positivas entre la susceptibilidad magnética y los metales pesados, en zonas altamente contaminadas; sin embargo, en zonas moderadamente contaminadas las correlaciones son bajas (Chaparro, 2005).

Aunque en la literatura no se ha reportado que la asociación de minerales magnéticos con los contaminantes haya sido aprovechada con fines de remediación, teóricamente si se separan los minerales magnéticos que retienen a los contaminantes, de los residuos y suelos contaminados por su dispersión, obtendremos residuos y suelos relativamente limpios, de tal manera que podría considerarse como un tratamiento alternativo. Los materiales magnéticos separados con los EPT retenidos requerirán de una disposición final adecuada; pero con la

ventaja que sería un volumen menor que si se retirara el suelo completo para su confinamiento final.

De acuerdo con la US-EPA (2001), la separación magnética, en la cual se utilizan materiales magnéticos que retienen a los contaminantes y posteriormente se separan del medio contaminado, es un proceso novedoso que se encuentra en desarrollo. La diferencia de este proceso reportado por la US-EPA implica la aplicación de materiales magnéticos en los suelos para que retengan a los contaminantes para después separarlos; mientras que la idea de remediación expresada en el párrafo anterior implica aprovechar las propiedades magnéticas naturales, con los EPT retenidos, de los residuos y suelos contaminados y su separación física.

3.6.2 Conductividad eléctrica (CE) y pH

En general, el flujo de electricidad a través de un conductor es debido a un transporte de electrones, según la forma de llevarse a cabo el transporte se puede dividir en dos grupos: conductores metálicos o electrónicos y conductores iónicos o electrolíticos. Este flujo eléctrico puede ser medido a través del denominado parámetro conductividad eléctrica (CE).

Por otro lado las condiciones de acidez se miden a través del pH, que se define como el logaritmo negativo de la concentración de los iones hidrógeno en una solución:

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$$

Algunos autores han reportado que los sulfuros metálicos son buenos conductores de la electricidad (Blowes 1997, Campbell y Fitterman et al., 2000); por lo que pueden contribuir al aumento de la conductividad eléctrica en los residuos mineros y metalúrgicos que los contienen y consecuentemente en los suelos afectados por su dispersión.

Por otro lado, la oxidación de los sulfuros metálicos de los residuos mineros y metalúrgicos genera acidez (liberación de H^+) (ver ecuaciones 1 - 9) que puede ser consumida por la presencia de minerales alcalinos que al disolverse o alterarse consumen H^+ a través del proceso denominado neutralización (ver ecuaciones. 15 – 23). Así mismo, la formación y transformación de algunos minerales secundarios, que se forman producto de

la oxidación/neutralización también liberan H^+ , lo que contribuye al aumento de la acidez en estos residuos (ver ecuaciones. 12 – 14).

Así mismo, la generación de acidez y su consumo, en este tipo de residuos, es la causa de que sus lixiviados acuosos, además de caracterizarse por valores bajos de pH, se caractericen por las altas concentraciones de iones disueltos como SO_4^{2-} , Fe^{2+} , Fe^{3+} y Ca^{2+} , lo que explicaría los altos valores de conductividad eléctrica en estos materiales (Campbell y Fitterman et al., 2000; Romero et al., 2007); de tal manera que la conductividad eléctrica y el pH de la solución de poro puede ser una medida indirecta de la presencia de los residuos mineros y metalúrgicos y de los suelos contaminados por su dispersión.

La conductividad eléctrica de una solución depende de la concentración de los iones presentes, por lo que la conductividad se puede definir como la suma de las conductividades de todos los iones presentes en la solución. Por otro lado, la acidez dependerá de la concentración de los protones (H^+) en la solución de poro de estos materiales. La escala del pH típicamente varía entre 0 y 14.

CAPÍTULO 4. METODOLOGIA

Para este proyecto se seleccionaron una zona minera y otra metalúrgica, ambas localizadas en el centro de México. Para cumplir con los objetivos propuestos se diseñó una estrategia metodológica que se presenta en la **figura 4.1**.

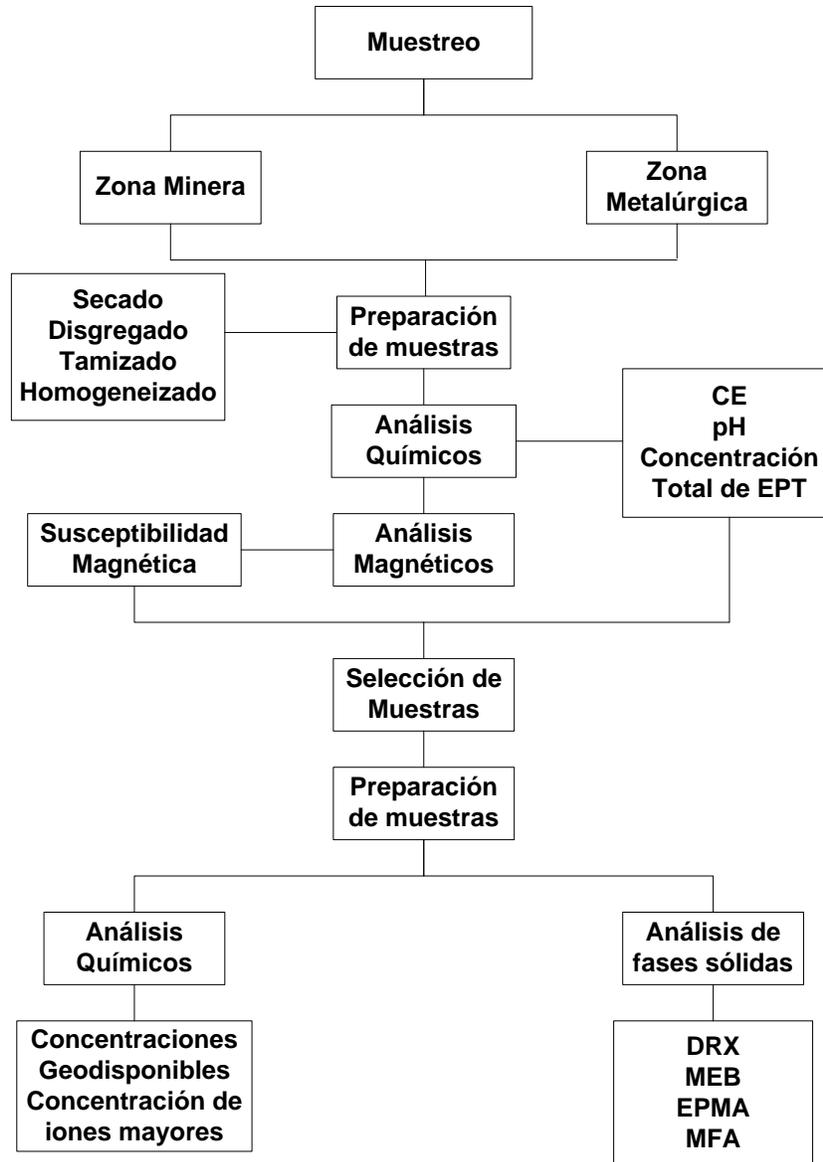


Figura 4.1 Diagrama de la metodología a seguir para los análisis de laboratorio.

4.1 Muestreo.

Se recolectaron 237 muestras de residuos y suelos de las dos zonas estudiadas, 107 en la zona minera (**figura 4.2**) y 113 en la zona metalúrgica (**figura 4.3**).

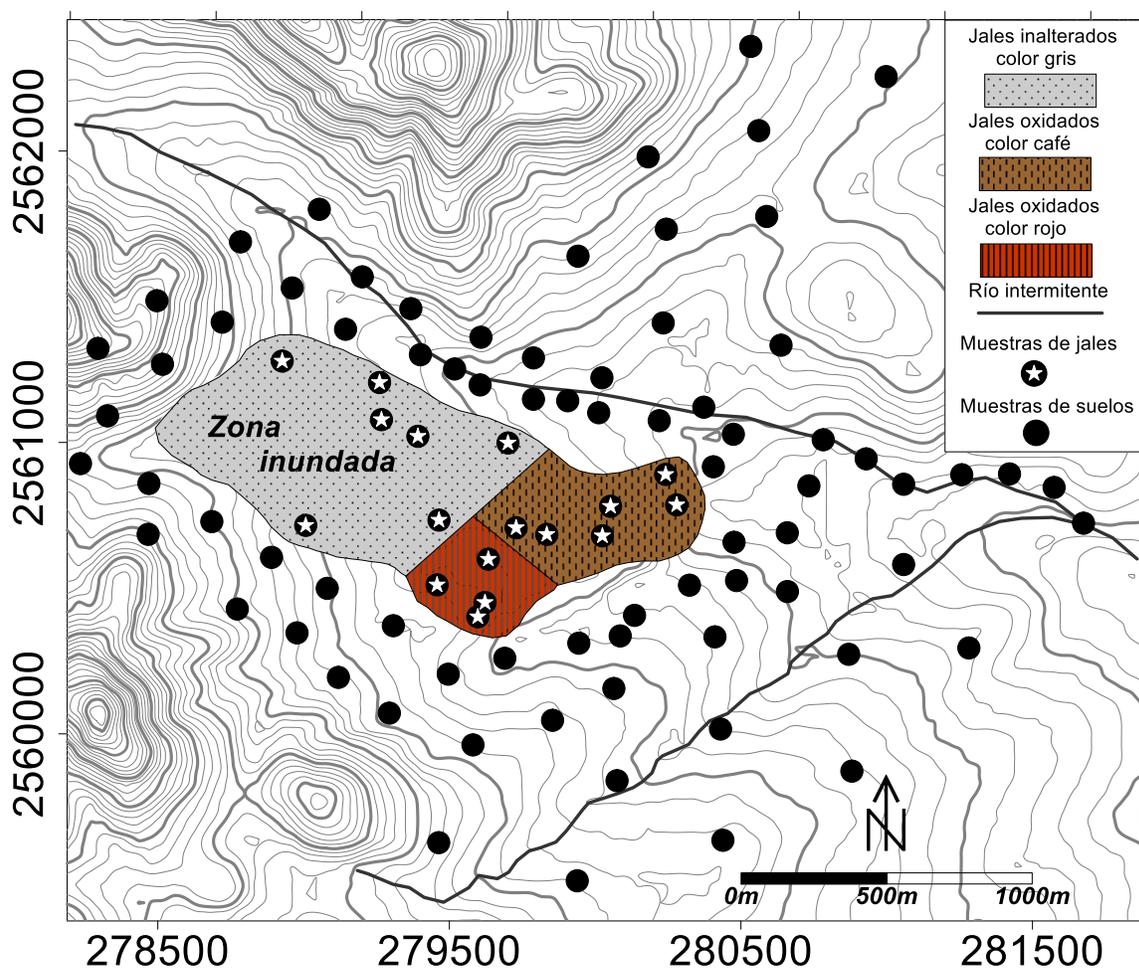


Figura 4.2 Mapa de ubicación del muestreo de la zona minera.

En la zona minera se recolectaron 32 muestras de jales (fuente de contaminación) de acuerdo con su color: 18 muestras de jales de color gris y 14 muestras de jales color café y color rojo. De estas muestras colectadas, 16 corresponden a jales superficiales y las otras 16 a jales sub-superficiales que se tomaron hasta una profundidad de 1.0 m. Así mismo, se colectaron 75 muestras de suelos superficiales en la zona donde se presume que

éstos presentan diferente grado de contaminación debido a la dispersión de los jales (figura 4.4).

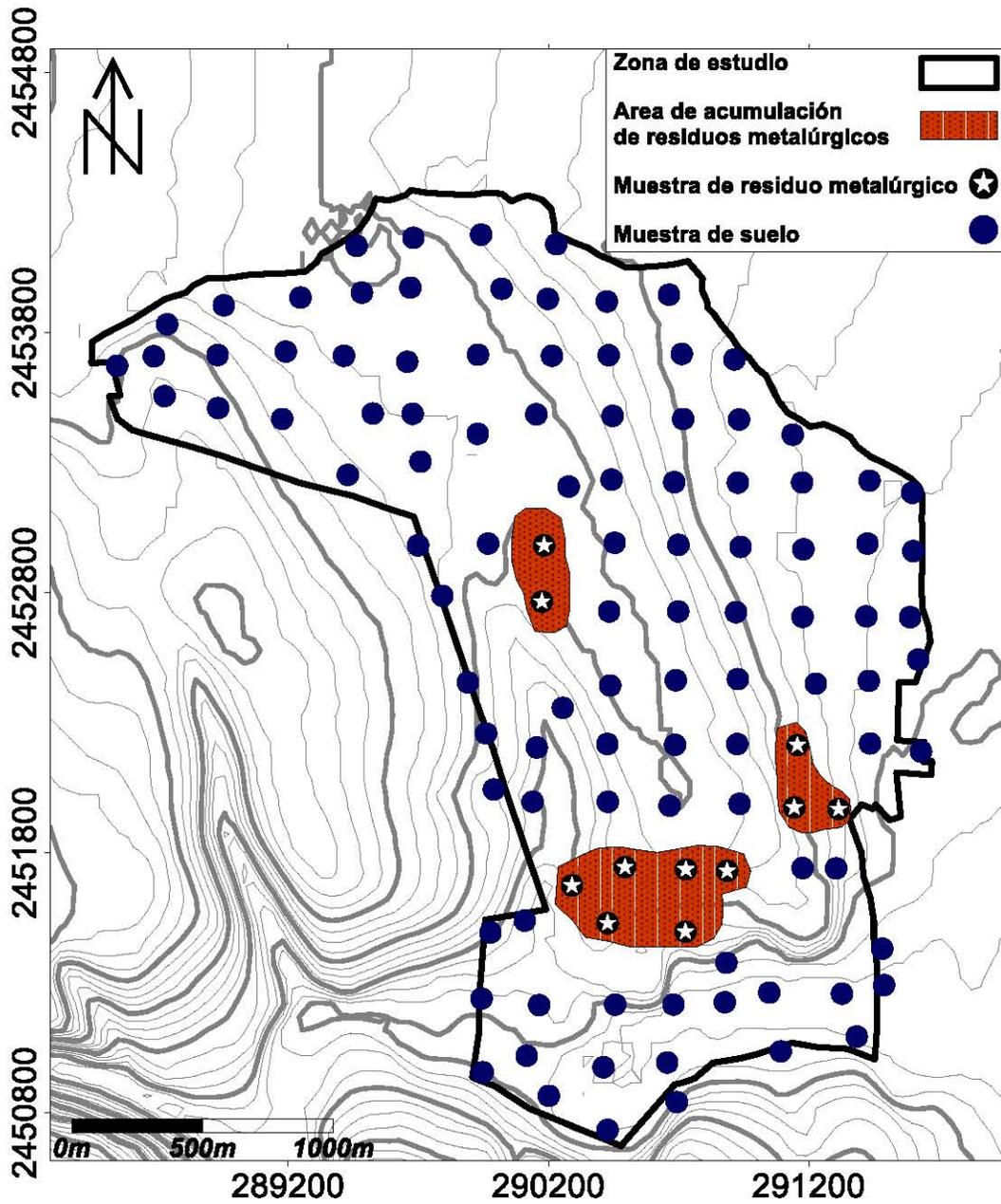


Figura 4.3 Mapa de ubicación del muestreo de la zona metalúrgica.



Figura 4.4 Imágenes del muestreo de jales y suelos en la zona minera.

En la zona metalúrgica se colectaron 11 muestras que corresponden a residuos metalúrgicos (fuente de contaminación) acumulados en la superficie del predio. Además, se tomaron 102 muestras superficiales de suelo dentro de la zona donde se presume que éstos presentan diferente grado de contaminación debido a la dispersión de los residuos metalúrgicos (**figura 4.5**).



Figura 4.5 Imágenes del muestreo de residuos y suelos en la zona metalúrgica.

4.2 Análisis de laboratorio.

La preparación de las muestras para los análisis de laboratorio, consistió en:

- Secado a temperatura ambiente.
- Disgregado
- Tamizado a malla 2 mm de diámetro
- Homogeneizado

En todas las muestras se realizaron análisis químicos, de conductividad eléctrica (CE), pH y concentración total de arsénico (As), cadmio (Cd), cobre (Cu), hierro (Fe), plomo (Pb) y zinc (Zn), y análisis magnéticos de susceptibilidad magnética específica.

En muestras seleccionadas se realizaron análisis de concentraciones geodisponibles de EPT (As, Cd, Cu, Fe, Pb y Zn) y de iones mayores en solución (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , F^- , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} y HCO_3^-). También en muestras seleccionadas se determinaron las fases sólidas a través de métodos mineralógicos de DRX, MEB, EPMA y MFA.

4.2.1 Análisis químicos.

4.2.1.a Conductividad eléctrica.

La determinación de la conductividad eléctrica, se realizó de acuerdo con el método descrito en SSSA Book Series No. 5 parte III (Spark et al., 1996), para la preparación de lixiviados sintéticos:

- Se prepararon suspensiones homogeneizadas, en una relación sólido – agua 1:5
- Las suspensiones se agitaron durante 1 hora.
- Se dejaron asentar.

para la toma de las lecturas se utilizó un conductímetro CORNING 441.

4.2.1.b pH.

En la determinación del pH, los lixiviados sintéticos se prepararon de acuerdo con el método 9045C de la US-EPA (1995):

- Se prepararon suspensiones homogeneizadas, en una relación sólido – agua 1:5
- Las suspensiones se agitaron durante 15 min.
- Se dejaron asentar.

para la toma de lecturas se utilizó un potenciómetro BECKMAN modelo Φ 720.

4.2.1.c Concentraciones totales.

La determinación de la concentración total de EPT (As, Cd, Cu, Fe, Pb y Zn), se realizó por Fluorescencia de rayos X, utilizando un equipo NITTON XLt3 de Thermo Scientific, de acuerdo con el método estandarizado 6200 de la US-EPA (2007). En el caso de las muestras con concentraciones por debajo del límite de detección del equipo de FRX, se analizaron por ICP-AES de acuerdo con el método 3051 de la US-EPA (1994).

Para valorar la exactitud de los análisis de FRX, se determinó la concentración de los elementos estudiados en muestras internacionales certificadas: 2710a Montana Soil, Till 4 y RTS 3.

La exactitud se calculó a través del porcentaje de error relativo:

$$\%E = [\xi / M] * 100$$

donde: ξ = valor promedio encontrado y M = valor del material de referencia. Los cálculos indican una exactitud de la técnica de análisis que varía entre 88 y 98 %, lo cual muestra un grado de exactitud analíticamente aceptable.

Para valorar la precisión de los análisis, al 25 % de las muestras se les determinó la concentración total de EPT por quintuplicado y se calculó a través del coeficiente de variación:

$$\%CV = [\sigma / \xi] * 100$$

donde: σ = desviación estándar y ξ = valor promedio encontrado. Los cálculos de la precisión variaron entre 1 y 12 %, lo que significa un grado de precisión analíticamente aceptable.

4.2.1.d Concentraciones geodisponibles.

En muestras seleccionadas, se realizó:

- Separación granulométrica a través del tamiz malla 635 (tamaño de arcillas).
- Se obtuvieron lixiviados sintéticos de acuerdo con el método descrito por la NOM-147-SEMARNAT-2004.
- La determinación de la concentración de la fase geodisponible (As, Cd, Cu, Fe, Pb y Zn), de los lixiviados sintéticos se analizaron a través de un equipo de ICP-AES modelo Optimus Series DV 7x100, de acuerdo con el método 6010 de la US-EPA (1996).
-

4.2.1.e Concentración de iones mayores.

En muestras seleccionadas, se realizó:

- La separación granulométrica a través del tamiz malla 635 (tamaño de arcillas).
- Se obtuvieron lixiviados sintéticos de acuerdo con el método descrito por la NOM-147-SEMARNAT-2004
- La cuantificación de iones mayores en solución se realizó por cromatografía iónica con un equipo Metrohm 883 Basic IC Plus.

4.2.2 Análisis magnéticos.

4.2.2.a Susceptibilidad magnética.

En muestras sólidas homogenizadas se midió la susceptibilidad magnética (SM) utilizando un equipo Bartington MS2 con un sensor de laboratorio de frecuencia dual. Los valores de SM fueron corregidos a través de la fórmula:

$$\chi = \frac{VD \times 10}{Peso\ Muestra} [10^{-8}m^3kg^{-1}]$$

El equipo se calibró a través de una muestra certificada de magnetita.

4.2.3 Identificación de fases sólidas.

Para la identificación de fases sólidas de los residuos minero-metalúrgicos, en muestras seleccionadas se realizó:

- La separación granulométrica través del tamiz malla 635 (tamaño de arcillas).
- La separación magnética mediante imán de mano.
-

4.2.3.a Difracción de rayos X (DR).

La difracción de rayos X se realizó a través del método de DRX de polvos, con un equipo Shimadzu XRD 6000. La interpretación se realizó por medio de difractogramas.

4.2.3.b Microscopio electrónico de barrido (MEB) ambiental

Se realizaron análisis de imágenes de partículas magnéticas, así como sus respectivos análisis EDS, a través de un equipo Jeol 5900-LV.

4.2.3.c Microsonda electrónica (EPMA).

Se realizó la preparación de superficies pulidas en muestras seleccionadas. Por medio de la microsonda, se realizaron análisis de imágenes, análisis EDS y mapeos elementales con un equipo Jeol JXA – 8900R.

4.2.3.d Microscopio de Fuerza Magnética (MFM).

Se realizó la preparación de superficies pulidas en muestras seleccionadas, con el fin de analizar imágenes de la topografía y de los dominios magnéticos en partículas magnéticas; con un equipo marca Veeco modelo diInnova.

Principio del microscopio de fuerza magnética (MFM)

Las imágenes del microscopio de fuerza magnética (MFM) son variaciones espaciales del comportamiento de las fuerzas magnéticas sobre la superficie de la muestra. En la técnica de MFM la punta sensora se encuentra recubierta de una película delgada ferromagnética y el sistema opera en modo de no contacto detectando cambios en la frecuencia de resonancia del cantilever que es inducida por la dependencia del campo magnético con la separación punta sensora - muestra (**figura 4.6**). Las imágenes contienen información tanto topográfica como de las propiedades magnéticas de la superficie, y de esta manera es posible determinar los dominios magnéticos que se han generado en la superficie de la muestra. El efecto de la topografía o el efecto de los dominios magnéticos depende de la distancia de la punta a la superficie de la muestra, ya que la fuerza interatómica magnética persiste para grandes separaciones de la punta a la superficie, comparada con la fuerza de Van Der Waals³; de tal manera que si la punta está cercana a la superficie de la muestra, en una región de no contacto en la configuración de AFM (microscopio de fuerza atómica), la imagen será predominantemente de carácter

³ Fuerza de Van Der Waals: Las fuerzas de Van der Waals son las fuerzas de atracción entre las moléculas. Cuando las moléculas se encuentran a una distancia moderada, ellas se atraen entre sí, pero cuando sus nubes electrónicas empiezan a solaparse, las moléculas se repelen con fuerza (<http://www.ehu.es/biomoleculas/moleculas/fuerzas.htm#fu5>).

topográfico. Cuando se incrementa la separación entre la punta sensora y la superficie de la muestra, los efectos magnéticos comienzan a aparecer (Vargas, 2005).

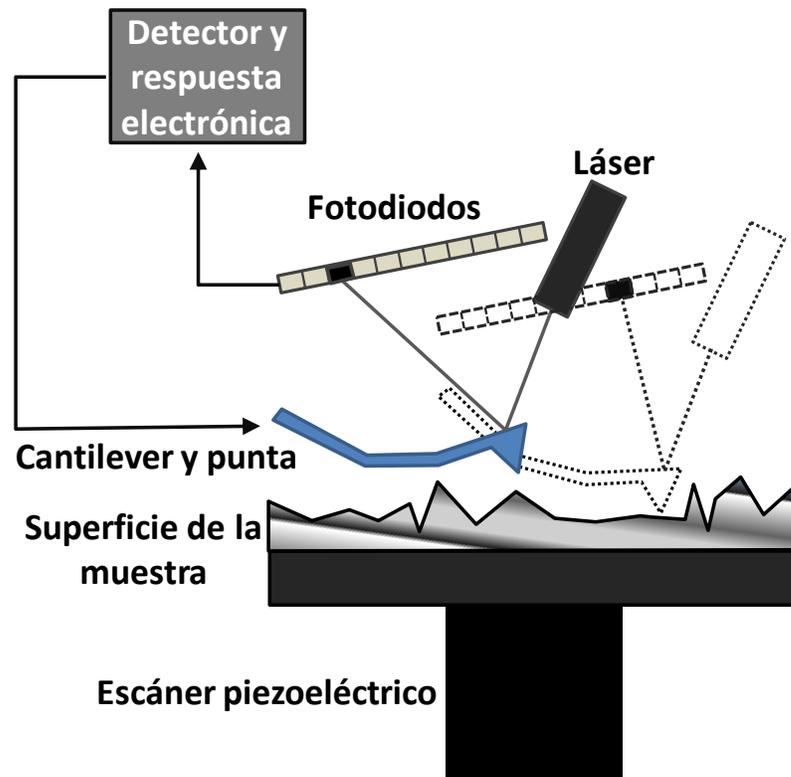


Figura 4.6 Principio del microscopio de fuerza magnética (MFM) (tomada de: [Atomic force microscope block diagram v2.svg](#))

4.3 Análisis estadístico.

Los resultados obtenidos se analizaron estadísticamente a través de la estadística descriptiva y multivariante, para entender mejor el comportamiento de las variables (SM, CE, pH, concentración de EPT e índice de contaminación). Para este análisis se utilizó el programa Statistica Release 8.

CAPÍTULO 5. RESULTADOS

5.1 Parámetros indirectos y concentración total de elementos potencialmente tóxicos

5.1.1 Depósito de jales: Fuente de contaminación de la zona minera.

En el depósito de jales se identificaron, de acuerdo con sus características macroscópicas, dos zonas: 1) zona de jales inalterados de color gris y 2) zona de jales con diferente grado de oxidación de color café y rojo.

La estadística descriptiva de los parámetros físicos y químicos de los jales en las diferentes zonas del depósito se muestran en la **tabla 5.1** (las tablas de los resultados totales se muestran en el **Anexo**)

En esta tabla se puede observar que en los jales inalterados de color gris los valores de pH varían entre 6.5 y 9.3 con un valor promedio de 7.7, indicando condiciones neutras y básicas, lo que significa que actualmente no son generadores de drenaje ácido. Así mismo, la CE en estos jales inalterados varía entre 502 y 2 130 $\mu\text{S}/\text{cm}$ con una media de 1 550 $\mu\text{S}/\text{cm}$, que son valores relativamente altos.

Por otro lado, los valores de pH en los jales oxidados de color café varían entre 6.6 y 8.2 con una media de 7.6, y los valores de la CE varían entre 1 384 y 2 320 $\mu\text{S}/\text{cm}$ con una media de 1939 $\mu\text{S}/\text{cm}$; mientras que en los jales oxidados de color rojo el pH varía entre 4.1 y 8.4 con una media de 5.9 y la CE entre 2 200 y 2 590 $\mu\text{S}/\text{cm}$ con una media de 2 327 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Los valores de pH encontrados indican condiciones desde medianamente ácidas, para los jales rojos, hasta neutras y básicas en los jales cafés.

Los valores de la susceptibilidad magnética (SM) en los jales, varían en un amplio intervalo ($SM = 6.75 - 1\,407.84 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$). En los jales inalterados de color gris, los valores van de 6.75 a $36.6 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$ con un valor promedio de $23.4 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$; que podrían corresponder a minerales paramagnéticos que se caracterizan por valores de susceptibilidad magnética bajos y positivos (Dearing, 1999). En los jales oxidados de color

café los valores de SM varían entre 37.6 y 87.5 x 10⁻⁸ m³/kg, con un valor promedio de 64.8 x 10⁻⁸ m³/kg, que podrían corresponder a minerales antiferrimagnéticos que se caracterizan por valores de susceptibilidades magnéticas moderadas y positivas (Dearing, 1999). Finalmente, en los jales oxidados rojos se determinaron los valores más altos de este parámetro físico que varía entre 501.5 y 1 407.8 x 10⁻⁸ m³/kg, con un valor promedio de 983.98 x 10⁻⁸ m³/kg, que podrán corresponder a minerales ferrimagnéticos que se caracterizan por valores de susceptibilidades magnéticas altas y positivas (Dearing, 1999).

Tabla 5.1 Estadística descriptiva de los parámetros indirectos (pH, CE y SM) y de las concentraciones totales de los elementos potencialmente tóxicos analizados en los jales de estudio.

Estadígrafo	pH	CE	SM	As	Cd	Cu	Pb	Zn	Fe
		μS/cm	10 ⁻⁸ m ³ /kg	mg/kg					%
Jales inalterados de color gris (n = 18)									
Mínimo	6.5	502	6.7	135	25	213	190	1 466	2.36
Máximo	9.3	2 130	36.6	427	434	6 597	10 947	38 569	5.16
Media	7.7	1 550	23.4	261	86	904	1 411	7 360	3.86
Desv. Est.	0.6	478	9.3	79	93	1 455	2 468	8 542	0.73
Jales oxidados de color café (n = 9)									
Mínimo	6.6	1 384	37.6	201	34	190	210	2 280	2.54
Máximo	8.2	2 320	87.5	834	320	1 086	2 280	13 775	4.69
Media	7.6	1 939	64.8	323	108	552	1 046	7 028	3.37
Desv. Est.	0.5	341	17.6	198	91	325	701	3 903	0.72
Jales oxidados de color rojo (n = 5)									
Mínimo	4.1	2 200	501.52	1 074	690	2 970	10 670	29 940	8.39
Máximo	8.4	2 590	1 407.84	1 893	2 479	9 804	60 000	128 611	24.90
Media	5.9	2 327	983.98	1 472	1 848	7 361	38 078	85 819	17.49
Desv. Est.	1.7	162	358.32	301	678	2 592	19 268	35 967	6.12

BLD: Bajo el límite de detección.

Por otro lado, las concentraciones totales de los elementos potencialmente tóxicos (EPT) analizados, también varía en un amplio intervalo en los residuos mineros: As = 135 – 1 893 mg/kg; Cd = 25 – 2 479 mg/kg; Cu = 190 – 9 804 mg/kg; Pb = 190 – 60 000 mg/kg, Zn = 1 466 – 128 611 mg/kg y Fe = 2.36 – 8.39 %. En términos de valores promedio, las concentraciones totales de EPT son mayores en los jales oxidados rojos (As = 1 472 mg/kg, Cd = 1 848 mg/kg, Cu = 7 361 mg/kg, Pb = 38 078 mg/kg, Zn = 85 819 mg/kg y Fe = 17.49 %), comparadas con las de los jales oxidados café (As = 323 mg/kg, Cd = 108 mg/kg, Cu = 552 mg/kg, Pb = 1 046 mg/kg, Zn = 7 028 mg/kg y Fe = 3.37 %) y jales inalterados grises (As = 261 mg/kg, Cd = 86 mg/kg, Cu = 904 mg/kg, Pb = 1 411 mg/kg, Zn = 7 360 mg/kg y Fe = 3.86 %).

De acuerdo con los valores determinados, las concentraciones totales de EPT y los valores de SM y CE en término de valores promedio, descienden en el siguiente orden:

Jales oxidados rojos > jales oxidados cafés > jales inalterados grises.

La distribución espacial de los parámetros estudiados, se muestran en la **figura 5.1**

5.1.2 Suelos dentro de la zona de influencia del depósito de jales de la zona minera.

La estadística descriptiva de los parámetros físicos y químicos de los suelos potencialmente afectados por la dispersión de los jales dentro del área de influencia, se muestran en la **tabla 5.2** (la tabla de los resultados totales se muestran en el **Anexo**).

En estos suelos los valores de pH (7.2 – 9.0), SM ($24.5 - 282.4 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$) y CE (67 – 2 510 $\mu\text{S}/\text{cm}$) varían en un amplio intervalo. Así mismo, las concentraciones totales de EPT, también varían en un amplio intervalo: As = No detectado – 4 030 mg/kg, Cd = No detectado – 2 440 mg/kg, Cu = No detectado – 4 030 mg/kg, Pb = 20 – 9 250 mg/kg, Zn = 90 – 72 880 mg/kg, Fe = 0.89 – 6.47 %.

Esta amplia variación de los parámetros indirectos (pH, CE y SM) y de las concentraciones totales de EPT sugiere diferente grado de contaminación debido a la dispersión de los diferentes tipos de jales del depósito estudiado.

Tabla 5.2 Estadística descriptiva de los parámetros indirectos (pH, CE y SM) y de las concentraciones totales de los elementos potencialmente tóxicos analizados en los suelos afectados por la dispersión de los jales de estudio.

Estadígrafo	pH	CE	SM	As	Cd	Cu	Pb	Zn	Fe
		$\mu\text{S/cm}$	$10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$	mg/kg					%
Suelos afectados por la dispersión de los jales (n = 75)									
Mínimo	7.2	67	24.55	BLD	BLD	BLD	20	90	0.89
Máximo	9	2 510	282.39	1 773	2 440	4 030	9 250	72 880	6.47
Media	8.2	337	87.20	133	95	334	791	5 201	2.19
Desv. Est.	0.4	565	44.5	233	317	687	1 476	11 963	0.82

Los mayores valores de la SM y CE y concentraciones totales de EPT se determinaron en muestras de suelos ubicados alrededor inmediato del depósito de jales a distancias entre 100 y 300 m; aunque también se observaron valores altos de estas variables hasta unos 750 m hacia el SE, que son sitios topográficamente más bajos con relación a la ubicación del depósito de jales y coincidente con la dirección preferencial de vientos reportada (**figura 5.1**).

Es importante señalar la existencia de dos quebradas a unos 1 000 m hacia el SE y a unos 150 m hacia el N y NE del depósito de jales, que actúan como barreras físicas que limitan la dispersión de los jales a mayores distancias, a pesar de que los vientos predominantes hacia el SE y NE favorecerían la dispersión eólica de estos residuos hacia esas zonas.

5.1.3 Residuos metalúrgicos: Fuente de contaminación de la zona metalúrgica.

En esta zona de estudio se identificaron tres sitios donde los residuos metalúrgicos estuvieron acumulados durante mucho tiempo (hasta 2010) sin ningún control ambiental y expuestos a los fenómenos de erosión.

La estadística descriptiva de los parámetros físicos y químicos de los residuos metalúrgicos se muestran en la **tabla 5.3** (la tabla de los resultados totales se muestra en el **Anexo**).

Tabla 5.3 Estadística descriptiva de los parámetros indirectos (pH, CE y SM) y de las concentraciones totales de los elementos potencialmente tóxicos analizados en los residuos de la zona metalúrgica.

Estadígrafo	pH	CE	SM	As	Cd	Cu	Pb	Zn	Fe
		$\mu\text{S/cm}$	$10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$	mg/kg					%
Residuos metalúrgicos (n = 11)									
Mínimo	2.4	123	65	648	30	993	906	599	1.16
Máximo	7.2	4 120	4 894	83 027	2 858	86 411	71 021	175 945	28.76
Media	5.7	1 548	1 482	22 648	1 145	23 083	24 832	41 231	12.15
Desv. Est.	1.3	1 319	1 611	26 449	1 019	24 470	26 232	50 649	9.32

BLD: Bajo límite de detección

Los valores de pH en los residuos metalúrgicos varían entre 2.4 y 7.2 con una media de 5.7, lo que indica condiciones desde ácidas hasta neutras. Así mismo, en estos residuos metalúrgicos los valores de la CE varían entre valores relativamente bajos (123 $\mu\text{S/cm}$) hasta valores extremadamente altos (CE = 4 120 $\mu\text{S/cm}$) con una media de 1 548 $\mu\text{S/cm}$

La susceptibilidad magnética (SM) varía ampliamente entre valores de 65 y 4 894 $\times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$ con una media de 1 482 $\times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$. Considerando lo reportado por Dearing (1999) sobre los valores de la SM en minerales con diferente respuesta magnética, los valores bajos e intermedios de SM en los residuos metalúrgicos estudiados se pueden explicar debido a la presencia de minerales paramagnéticos y antiferrimagnéticos, respectivamente. En cambio, los valores más altos de la SM se explicarían por la presencia de minerales ferrimagnéticos.

Las concentraciones totales de los elementos potencialmente tóxicos (EPT) analizados, varían en un amplio intervalo: As = 648 – 83 027 mg/kg ; Cd = 30 – 2 858 mg/kg ; Cu = 993 – 86 411 mg/kg ; Pb = 906 – 71 021 mg/kg , Zn = 599 – 175 945 mg/kg y Fe = 1.16 – 28.76 %. Es importante señalar que los valores más altos de As, Cd, Pb, Cu y Fe corresponden a las muestras de residuos donde se determinaron los mayores valores de SM y que se pueden asociar a minerales antiferrimagnéticos y ferrimagnéticos (magnetita).

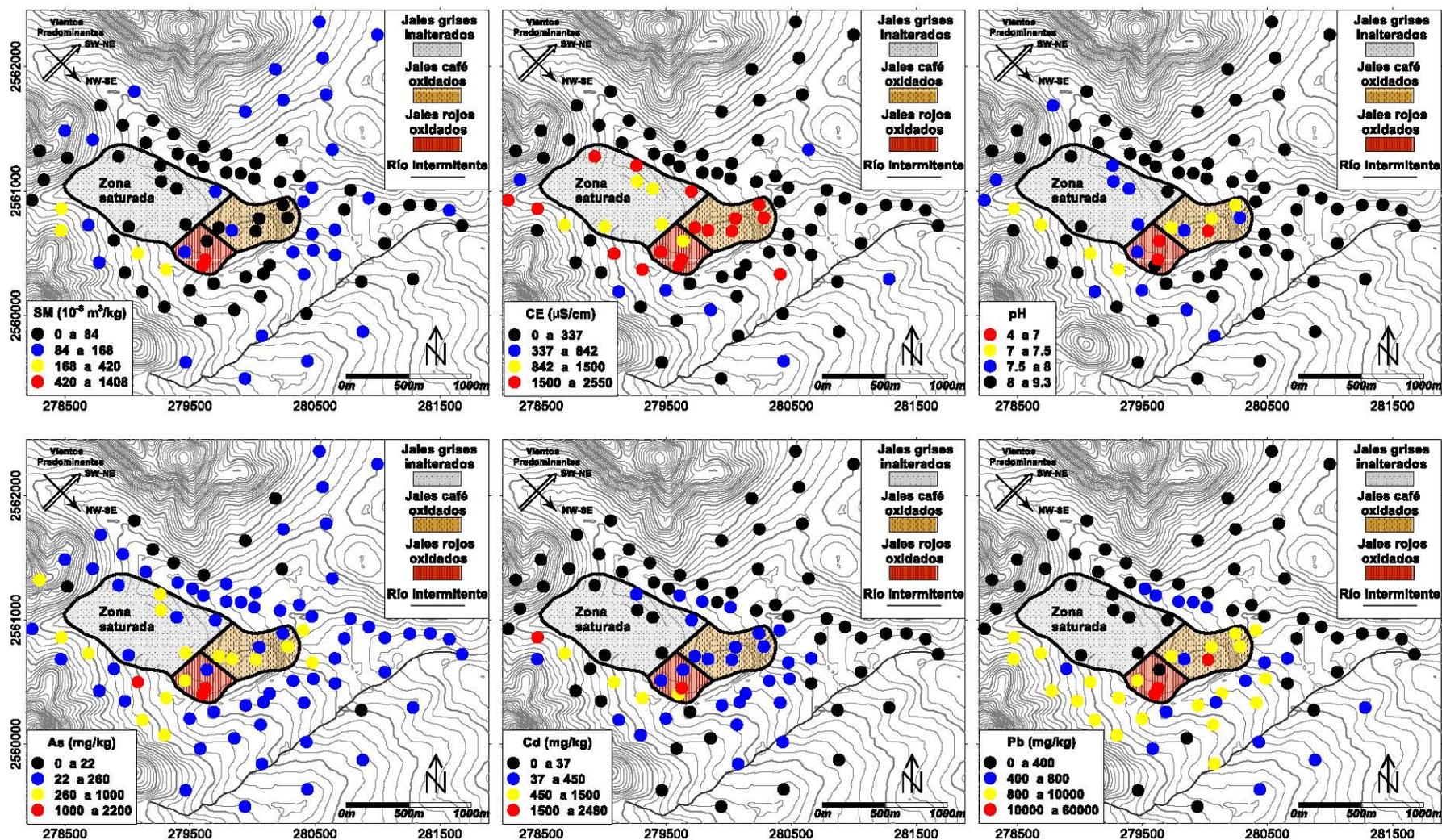


Figura 5.1 Mapa de valores de SM, CE, pH y de las concentraciones de As, Cd y Pb de la zona minera

La distribución espacial de los parámetros estudiados se muestra en la **figura 5.2**.

5.1.4 Suelos dentro de la zona de influencia de los depósitos de residuos de la zona metalúrgica.

La estadística descriptiva de los parámetros físicos y químicos de los suelos dentro del área de influencia en la zona metalúrgica, se muestra en la **tabla 5.4**.

Tabla 5.4 Estadística descriptiva de los parámetros indirectos (pH, CE y SM) y de las concentraciones totales de los elementos potencialmente tóxicos analizados en suelos de zona metalúrgica.

Estadígrafo	pH	CE	SM	As	Cd	Cu	Pb	Zn	Fe
		$\mu\text{S/cm}$	$10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$	mg/kg					
Suelos dentro de la zona de influencia									
Mínimo	5.8	5	16	15	BLD	29	38	66	0.7
Máximo	9	2 520	734	10 968	691	6 457	13 568	112 979	4.4
Media	7.6	149	114	605	54	628	899	3 853	1.4
Desv. Est.	0.7	310	127	1 544	127	1 269	1 968	14 259	0.7

En estos suelos los valores de pH (5.8 – 9.0), CE (5 – 2 520 $\mu\text{S/cm}$) y SM (16 – 734 $\times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$) varían en un amplio intervalo. Así mismo, las concentraciones totales de EPT, también varían en un amplio intervalo: As = 15 – 10 968 mg/kg , Cd = No detectado – 691 mg/kg , Cu = 29 – 64 578 mg/kg , Pb = 38 – 13 568 mg/kg , Zn = 66 – 112 979 mg/kg , Fe = 0.7 – 4.4 %.

Esta amplia variación de los parámetros indirectos (pH, CE y SM) y de las concentraciones totales de EPT sugiere diferente grado de contaminación de los suelos debido a la dispersión de los residuos metalúrgicos dentro de la zona de influencia. Los valores más altos de la SM corresponden a las muestras de suelos que tienen las mayores concentraciones totales de EPT y se localizan alrededor, hasta unos 500 m de los sitios donde se acumularon los residuos metalúrgicos. Conforme aumenta la distancia de los

suelos muestreados, en relación a los sitios de almacenamiento de los residuos metalúrgicos, se distingue una disminución sustancial y gradual de las concentraciones totales de los EPT como se puede observar en la **figura 5.2** donde se muestra la distribución espacial de los parámetros estudiados.

5.2 Análisis estadístico de los parámetros indirectos y concentración total de elementos potencialmente tóxicos.

Para determinar posibles asociaciones entre las concentraciones totales de los elementos potencialmente tóxicos (As, Cd, Pb, Cu, Zn y Fe) y los parámetros indirectos (pH, CE y SM), se realizó un análisis estadístico multivariado, donde se realizaron los análisis de: (i) correlación, (ii) agrupación jerárquica de variables (cluster) y (iii) componentes principales.

Antes de aplicar estos análisis estadísticos se realizó la exploración de datos.

5.2.1 Análisis exploratorio de datos.

La finalidad de un análisis exploratorio de datos (AED) es examinar los datos previamente a la aplicación de cualquier técnica estadística. De esta forma se puede conseguir un entendimiento básico de los datos y de las relaciones existentes entre las variables analizadas (Figueras y Gallardo, 2003).

Los resultados del AED que se presentan en las **tablas 5.5** y **5.6** indican que los valores de las medias y las medianas para todas las variables, tanto de la zona minera como de la zona metalúrgica presentan valores muy diferentes, por lo que se puede considerar que los datos no muestran una distribución simétrica; como se puede observar en las **figuras 5.3** y **5.4** para las variables SM, CE, pH y As, Cd, y Pb. En los histogramas de dichas figuras, se observa que las líneas rojas que representan una distribución normal no coinciden con la distribución de los datos.

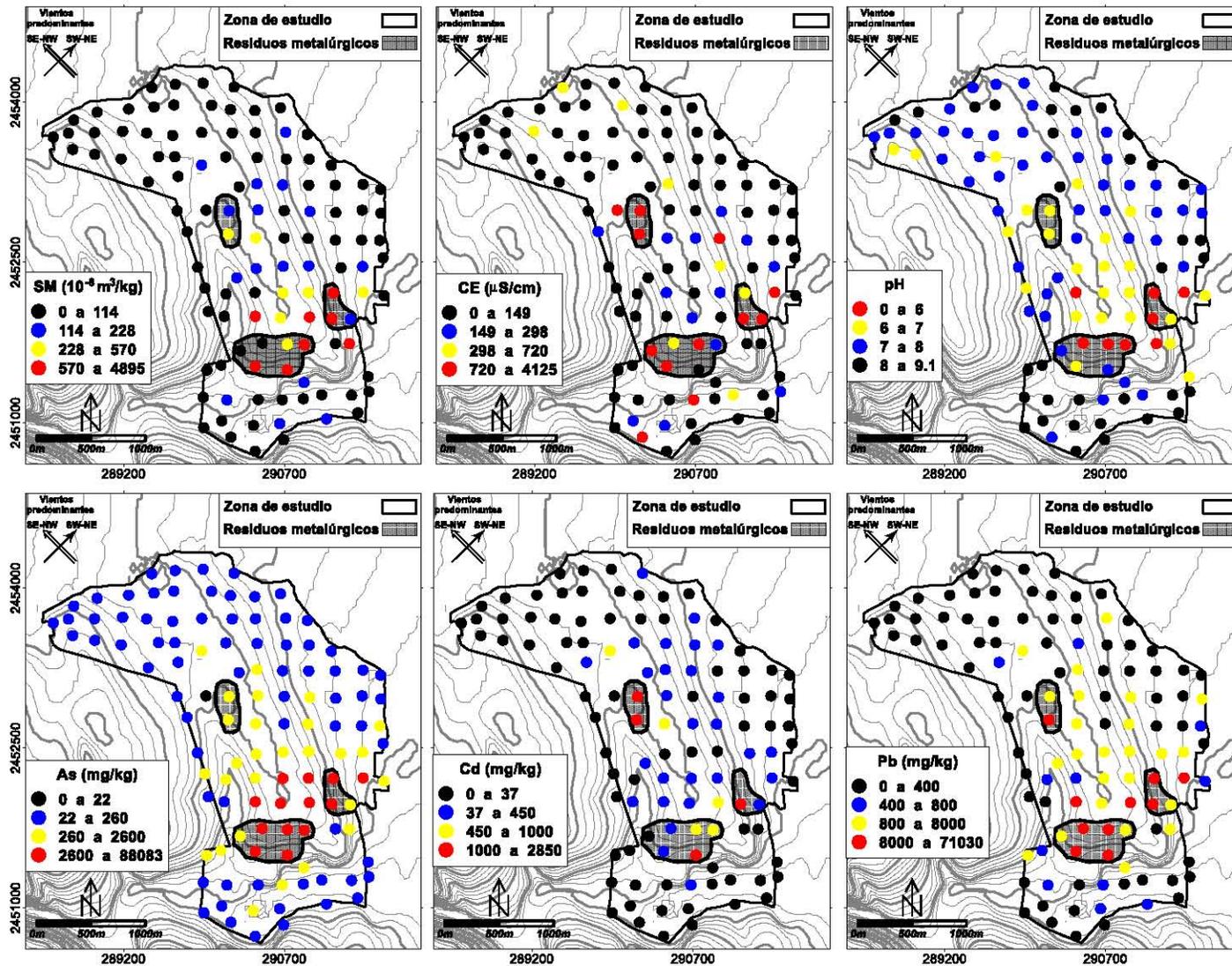


Figura 5.2 Mapa de valores de SM, CE y pH y de las concentraciones de As, Cd y Pb de la zona metalúrgica.

Tabla 5.5 Estadística descriptiva de los jales mineros y suelos contaminados.

Estadígrafo	SM	pH	CE	As	Cd	Cu	Fe	Pb	Zn
	10 ⁻⁸ m ³ /kg		μS/cm	mg/kg					
Media	116.49	7.99	768.70	233.36	176.75	776.31	32 886.42	2 659.32	9 484.96
Mediana	74.77	8.17	199.70	135.08	33.81	250.00	25 089.89	460.00	2 510.00
Moda	20.56	8.24	múltiple	113.24	0.00	0.00	múltiple	Múltiple	múltiple
Mínimo	6.75	4.08	66.85	0.00	0.00	0.00	8 880.00	20.00	90.00
Máximo	1 407.84	9.31	2 590.00	1 892.64	2 478.55	9 804.20	24 8951.05	60 000.00	128 611.39
Percentil 25	48.79	7.83	114.10	42.34	8.30	70.00	18 070.00	190.00	640.00
Percentil 75	90.80	8.33	1641.00	265.11	80.78	550.83	35 180.00	1 200.00	6 460.00
Desv. Estd.	209.92	0.74	857.81	354.12	477.19	1 766.91	35 252.44	8 869.75	21 229.53
Varianza	4.4·10 ⁴	0.54	7.3·10 ⁵	1.2·10 ⁵	2.3·10 ⁵	3.1·10 ⁶	1.2·10 ⁹	7.9·10 ⁷	4.5·10 ⁸
Asimetría	4.72	-2.80	0.87	3.16	3.84	3.71	4.43	5.12	3.72
Kurtosis	23.17	11.65	-0.96	10.36	14.25	13.66	21.20	27.10	14.51
Error Simetría	0.23	0.23	0.23	0.23	0.23	0.23	0.23	0.23	0.23
Error Kurtosis	0.46	0.46	0.46	0.46	0.46	0.46	0.46	0.46	0.46
Test K-S (D)	0.39	0.17	0.28	0.25	0.38	0.33	0.29	0.41	0.33
Test S-W (W)	0.37	0.75	0.74	0.58	0.38	0.44	0.46	0.29	0.45

Tabla 5.6 Estadística descriptiva de los residuos metalúrgicos y suelos contaminados.

Estadígrafo	SM	pH	CE	As	Cd	Cu	Fe	Pb	Zn
	$10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$		$\mu\text{S}/\text{cm}$	mg/kg					
Media	229.08	7.45	274.63	2 411.62	155.04	2 449.16	24 359.00	3 032.08	6 659.12
Mediana	82.18	7.70	54.60	138.10	0.00	244.50	12 515.70	288.50	646.40
Moda	Sin moda	múltiple	múltiple	múltiple	0.00	140.10	Sin moda	Sin moda	Sin moda
Mínimo	0.19	2.40	5.30	15.30	0.00	28.80	6 881.50	37.90	65.90
Máximo	4 894.46	9.00	4 120.00	83 026.80	2 858.10	86 410.70	287 562.19	71 021.20	175 945.30
Percentil 25	58.11	6.80	23.80	79.30	0.00	81.20	10 330.90	137.10	302.20
Percentil 75	121.33	8.10	223.00	563.10	67.20	648.40	17 398.80	1 019.60	2 900.40
Desv. Estd.	609.25	0.97	624.91	9 753.37	450.32	9 270.22	41 764.75	10 367.39	22 046.56
Varianza	$3.7 \cdot 10^5$	0.94	$3.9 \cdot 10^5$	$9.5 \cdot 10^7$	$2.0 \cdot 10^5$	$8.6 \cdot 10^7$	$1.7 \cdot 10^9$	$1.1 \cdot 10^8$	$4.96 \cdot 10^8$
Asimetría	5.78	-1.51	4.09	6.55	4.40	7.31	4.60	5.36	5.68
Kurtosis	36.96	5.42	18.74	47.64	20.95	62.02	22.45	29.73	36.58
E. Simetría	0.23	0.23	0.23	0.23	0.23	0.23	0.23	0.23	0.23
E. Kurtosis	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45
Test K-S (D)	0.38	0.10	0.33	0.40	0.36	0.40	0.37	0.39	0.38
Test S-W (W)	0.30	0.91	0.45	0.25	0.38	0.26	0.37	0.29	0.31

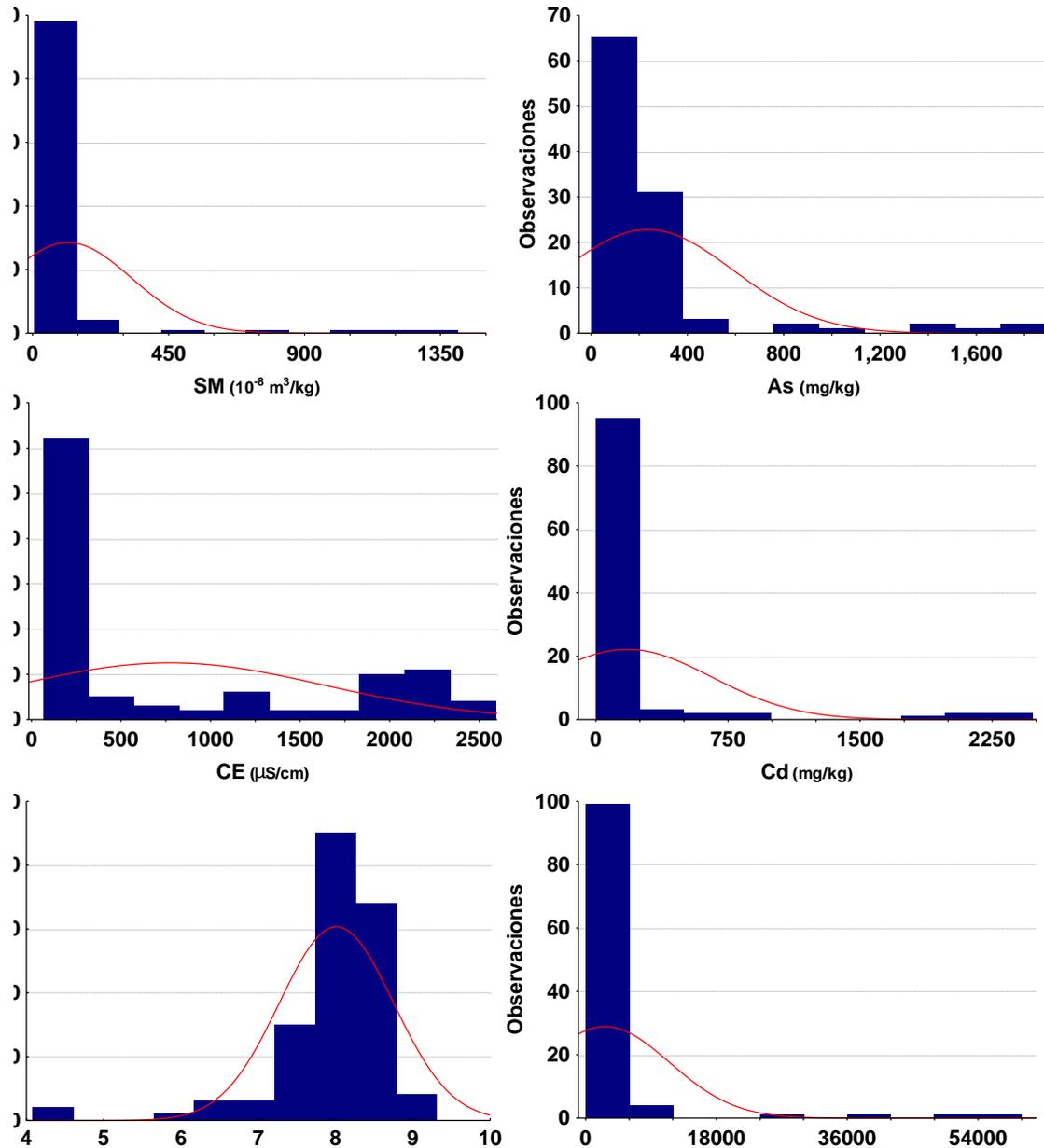


Figura 5.3 Histogramas de las variables SM; CE y pH y del As, Cd y Pb, mostrando la línea de la distribución normal, para la zona minera.

De acuerdo con los valores encontrados entre los percentiles 25-75, el 50 % de los datos de las variables analizadas se encuentran por debajo del valor de su media, a excepción del pH para la zona metalúrgica y del pH, CE, As y Fe para la zona minera; esto indica la presencia de datos atípicos con valores muy altos para las variables analizadas, corroborándose también por los altos valores de desviación estándar y varianza encontradas

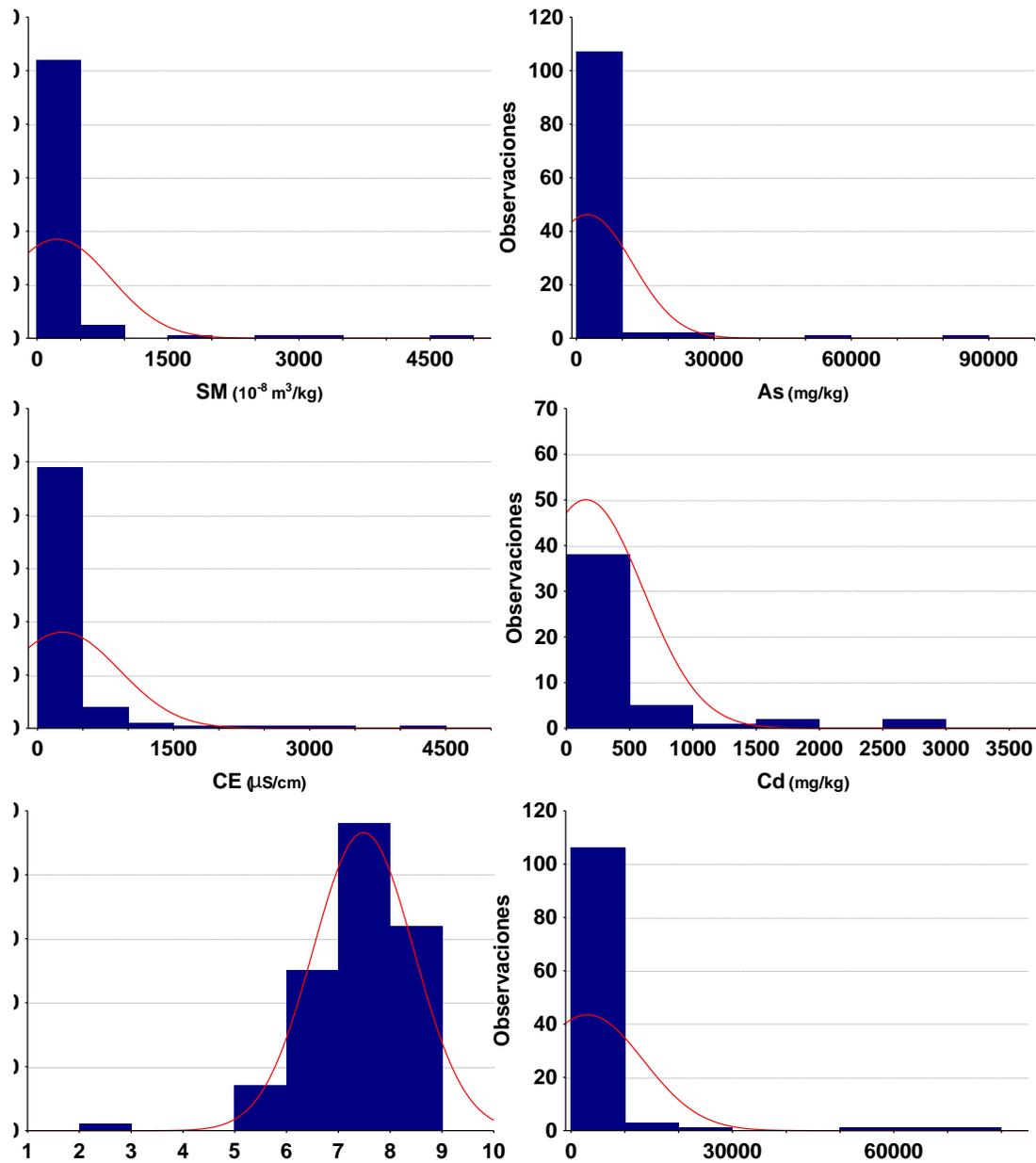


Figura 5.4 Histogramas de las variables SM; CE y pH y del As, Cd y Pb, mostrando la línea de la distribución normal, para la zona metalúrgica.

La presencia de datos atípicos se puede corroborar a través de los diagramas de cajas de las **figuras 5.5** y **5.6**, para cada una de las variables de las dos zonas de estudios.

Conforme a lo descrito anteriormente, el conjunto de datos de las variables analizadas no presentan una distribución normal, dada su distribución asimétrica y su alta

curtosis ($K > 3$). Sin embargo, para asegurar que en realidad los datos no presentan una distribución normal, se realizaron los test de bondad de ajuste Kolmogorov-Smirnov modificado por Lilliefors (D) y el de Shapiro-Wilk (W) (**tabla 5.5 y 5.6**), donde para el primero se rechaza la normalidad para valores altos y/o cuando el p-valor es menor al nivel de significancia (α) y para el test de S-W se acepta la normalidad para valores altos ($W \approx 1$).

Los resultados del test K-S modificado por Lilliefors, muestran que no se puede aceptar la normalidad de los datos tanto para la zona minera como para la zona metalúrgica, ya que el p-valor es menor al nivel de significancia ($p < 0.01$, $\alpha = 0.05$), además que los valores de D son altos para todas las variables. De los resultados del test S-W, se comprueba de la misma manera que los datos de las variables analizadas no presentan una distribución normal ya que al igual que el test anterior el p-valor es menor al nivel de significancia ($p = 0.000$, $\alpha = 0.05$), además que los valores de W son bajos ($W < 1$).

De acuerdo con el análisis de los diagramas de cajas (**figuras 5.5 y 5.6**) en ambas zonas, se observa que existen datos atípicos y extremos con valores muy altos, para todas las variables analizadas, excepto para la CE en la zona minera. Dada la presencia de datos atípicos⁴, los cuales presentan características diferentes a los demás datos y son elementos que pueden ser no representativos de la población, pudiendo distorsionar el comportamiento de los contrastes estadísticos, pueden omitirse del estudio para que no representen un sesgo en el análisis o tratarse por separado; pero también, pueden no omitirse pues podrían ser indicativos de las características de un segmento válido de la población (Figueras y Gallardo, 2003), por lo que se deben considerar en el manejo estadístico.

Por lo anterior, y analizando los atípicos encontrados en las variables analizadas con los puntos de muestreo, se observa que éstos corresponden a los datos de los residuos minero-metalúrgicos, siendo entonces que los atípicos son indicativos de un cierto segmento de la población, conformando éstos el grupo de valores que definen a las fuentes

⁴ Dato atípico: Los datos atípicos son aquellos cuyos valores caen fuera de los intervalos de la distribución; un atípico débil es aquel que dista del cuartil más cercano más de 1.5 veces el recorrido intercuartílico, un atípico extremo es aquel que dista del cuartil más cercano 3 veces el recorrido intercuartílico (Figueras y Gargallo, 2003).

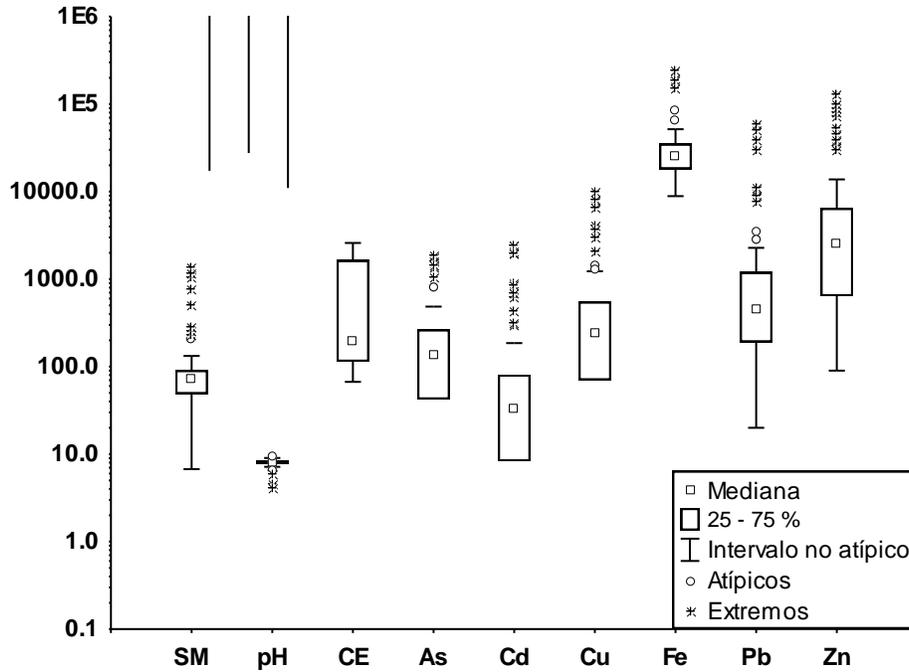


Figura 5.5 Diagrama de caja de las variables medidas de suelos contaminados y jales mineros (EPT: mg/kg; SM: $\cdot 10^{-8}$ m³/kg; CE: μ S/cm).

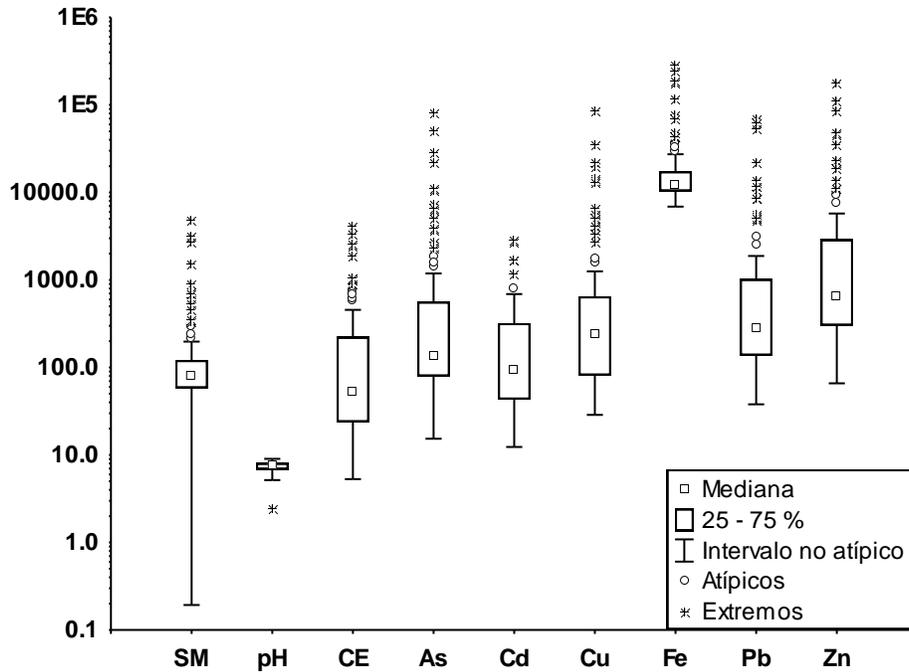


Figura 5.6 Diagrama de caja de las variables medidas de suelos contaminados y residuos metalúrgicos (EPT: mg/kg; SM: $\cdot 10^{-8}$ m³/kg; CE: μ S/cm).

de contaminación para ambos sitios de estudio, por lo que dichos datos se tienen que incluir dentro del análisis estadístico, siendo una parte importante del estudio.

5.2.2 Análisis estadístico multivariado.

5.2.2.a Análisis de correlación.

En la **tabla 5.7** y **5.8** se presentan las matrices de correlación entre los parámetros indirectos (susceptibilidad magnética “SM”, pH y conductividad eléctrica “CE”) y las concentraciones totales de los elementos potencialmente tóxicos (EPT) analizados, de la zona minera y de la zona metalúrgica, respectivamente.

a.1 Correlación entre la susceptibilidad magnética (SM) y las concentraciones totales de los elementos potencialmente tóxicos (EPT).

El valor del coeficiente de correlación “r” entre las concentraciones totales de Fe y la SM en la zona minera ($r = 0.76$) es ligeramente mayor al de la zona metalúrgica ($r = 0.57$). Sin embargo, en ambos sitios de estudio estos valores de “r” indican relación lineal y positiva entre estas variables, que permite suponer la presencia de fases sólidas magnéticas que contiene Fe.

Por otro lado, en la zona minera se determinaron coeficientes de correlación “r” que varían de 0.81 a 0.95 entre las concentraciones totales de Fe y las de As, Pb, Cd, Cu y Zn, lo que parece indicar, que en la zona minera, todos los EPT analizados están asociados a fases sólidas magnéticas que contienen Fe.

Sin embargo, en la zona metalúrgica, la fuerte asociación de las concentraciones totales de Fe solamente se da con las de As, Pb y Cd con valores de “r” igual a 0.68, 0.68 y 0.72 respectivamente; mientras que los “r” entre Fe-Zn ($r = 0.37$) y Fe-Cu ($r = 0.44$) indica una asociación débil.

Tabla 5.7 Matriz de correlación entre los parámetros indirectos (pH, CE y SM) y las concentraciones totales de los elementos potencialmente tóxicos analizados en la zona minera.

	SM	pH	CE	As	Cd	Cu	Pb	Zn	Fe
SM	1.00								
pH	-0.47	1.00							
CE	0.34	-0.68	1.00						
As	0.77	-0.63	0.62	1.00					
Cd	0.78	-0.72	0.52	0.73	1.00				
Cu	0.75	-0.82	0.58	0.75	0.89	1.00			
Pb	0.73	-0.81	0.45	0.73	0.82	0.92	1.00		
Zn	0.71	-0.83	0.55	0.75	0.91	0.94	0.92	1.00	
Fe	0.76	-0.80	0.53	0.82	0.81	0.88	0.95	0.88	1.00

Tabla 5.8 Matriz de correlación entre los parámetros indirectos (pH, CE y SM) y las concentraciones totales de los elementos potencialmente tóxicos analizados en la zona metalúrgica.

	SM	pH	CE	Pb	As	Zn	Cu	Fe	Cd
SM	1.00								
pH	-0.36	1.00							
CE	0.30	-0.33	1.00						
Pb	0.90	-0.39	0.30	1.00					
As	0.91	-0.42	0.20	0.92	1.00				
Zn	0.21	-0.20	0.24	0.27	0.21	1.00			
Cu	0.55	-0.26	0.21	0.70	0.48	0.25	1.00		
Fe	0.57	-0.62	0.43	0.68	0.68	0.37	0.44	1.00	
Cd	0.78	-0.40	0.40	0.85	0.80	0.61	0.50	0.72	1.00

Los resultados de este análisis estadístico permiten suponer que en la zona metalúrgica los elementos de naturaleza tóxica (As, Pb y Cd) están contenidos en fases sólidas magnéticas que contienen Fe; mientras que los otros metales analizados (Cu y Zn) no lo están.

a.2 Correlación entre el pH y la conductividad eléctrica (CE) con las concentraciones totales de los elementos potencialmente tóxicos EPT.

En cuanto a los otros parámetros indirectos medidos, el análisis de los resultados indica que en la zona minera existe una correlación lineal negativa entre el pH y las concentraciones totales de EPT con valores de coeficiente de correlación “r” entre -0.63 y -0.80. En cambio, en la zona metalúrgica la correlación entre el pH y las concentraciones de EPT también es negativa pero con valores de “r” relativamente bajos.

En cuanto a la CE, en las dos zonas se observa una correlación positiva entre este parámetro físico y las concentraciones totales de los EPT estudiados; pero en la zona minera los valores de “r” son mayores ($r = 0.45 - 0.62$) que los determinados en la zona metalúrgica ($r = 0.20 - 0.40$).

Estos resultados permiten suponer que los valores de pH y CE parecen ser indicadores indirectos de la presencia de los EPT analizados solamente para la zona minera.

5.2.2.b Análisis de agrupación jerárquica de variables y de componentes principales de la zona minera.

Los resultados del análisis de agrupación jerárquica de variables (cluster análisis) de la zona minera se muestran en el dendograma representado en la **figura 5.7**.

En este dendograma se pueden observar tres grupos con las variables más similares entre sí, dadas sus menores distancias euclidianas (< 0.5): Zn-Cd, Pb-Cu y SM-(Fe-As), que corroboran los altos valores de los coeficientes de correlación entre estas variables (**tabla 5.7**). A su vez los grupos Zn-Cd y Cu-Pb están relacionados entre sí y asociados con el

grupo SM-(Fe- As), que corrobora lo afirmado anteriormente acerca de que los EPT analizados están asociados a fases sólidas magnéticas que contienen Fe.

Por otro lado, en el dendograma se puede apreciar que la CE se asocia directamente con estos grupos y, además, que el pH, aunque con una distancia mayor (2.5), se asocia con la CE, lo que refleja los procesos de oxidación-neutralización (ver **ecuaciones 1 y 2**) que ocurren en los jales (que se caracterizan por altas concentraciones totales de EPT) y que conllevan a una disminución del pH y un aumento de la CE dentro de los mismos jales y en los suelos afectados por su dispersión.

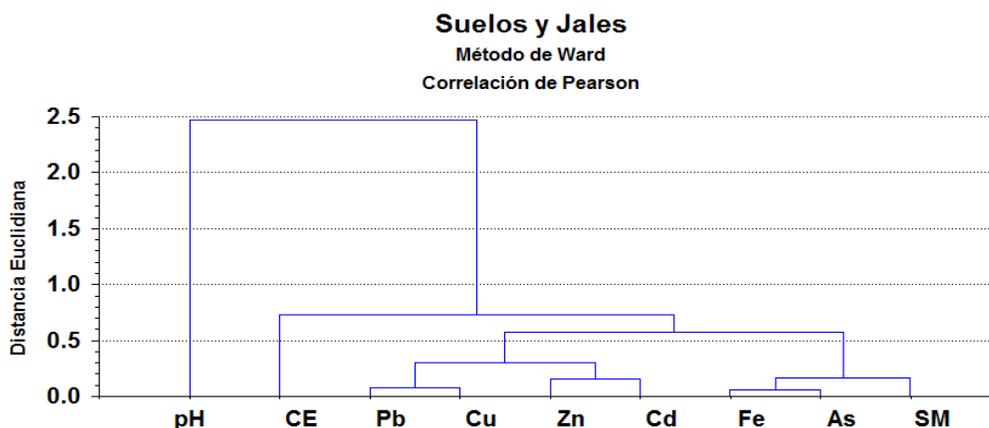


Figura 5.7 Dendograma para las muestras de la zona minera (jales y suelos contaminados).

En el análisis de componentes principales de la zona minera se obtuvieron dos factores principales (**tabla 5.9**).

El primer factor agrupa las variables que se relacionan con la mineralogía de los jales y suelos de la zona de estudio y explica una varianza del 71 % donde las variables que integran dicho factor son la SM y los EPT (As, Cd, Cu, Fe, Pb y Zn). El segundo factor agrupa las variables que se relacionan con los procesos geoquímicos que han ocurrido en los jales y suelos de la zona y explica el 13 % de la varianza total y éste se encuentra representado por las variables de CE y pH.

Tabla 5.9 Análisis de factores por componentes principales de los datos de la zona minera.

	Factor 1	Factor 2
SM	0.822	0.497
pH	-0.659	0.636
CE	0.648	-0.570
As	0.903	0.285
Cd	0.853	-0.067
Cu	0.934	-0.071
Fe	0.901	0.248
Pb	0.953	0.198
Zn	0.853	-0.195
Expl. Var.	6.394	1.206
Prp. Totl.	0.710	0.134

En la **figura 5.8** se muestra cómo se relacionan las variables con los dos factores principales; en ella se observa la correlación positiva entre las variables SM, CE, As, Cd, Cu, Fe y Zn con el factor 1 (mineralogía) y con el factor 2 (procesos geoquímicos), lo que permite interpretar que estas variables dependen principalmente de la mineralogía y en menor grado de los procesos geoquímicos que han ocurrido.

La relación del pH con alto coeficiente negativo con las otras variables, puede explicarse en términos del efecto del pH sobre la conductividad eléctrica y la concentración de los metales. Esto se explica por el hecho de que en los jales ocurre el fenómeno geoquímico de oxidación del mineral denominado pirita (ver **ecuación 1**) que tiene como consecuencia la disminución del pH. Bajo el escenario de valores de pH bajos ocurre la neutralización (ver **ecuación. 2**), lo que a su vez tiene como consecuencia el aumento de la CE (mayor cantidad de iones liberados a la solución de poro), el control del pH y del comportamiento de las concentraciones totales de EPT.

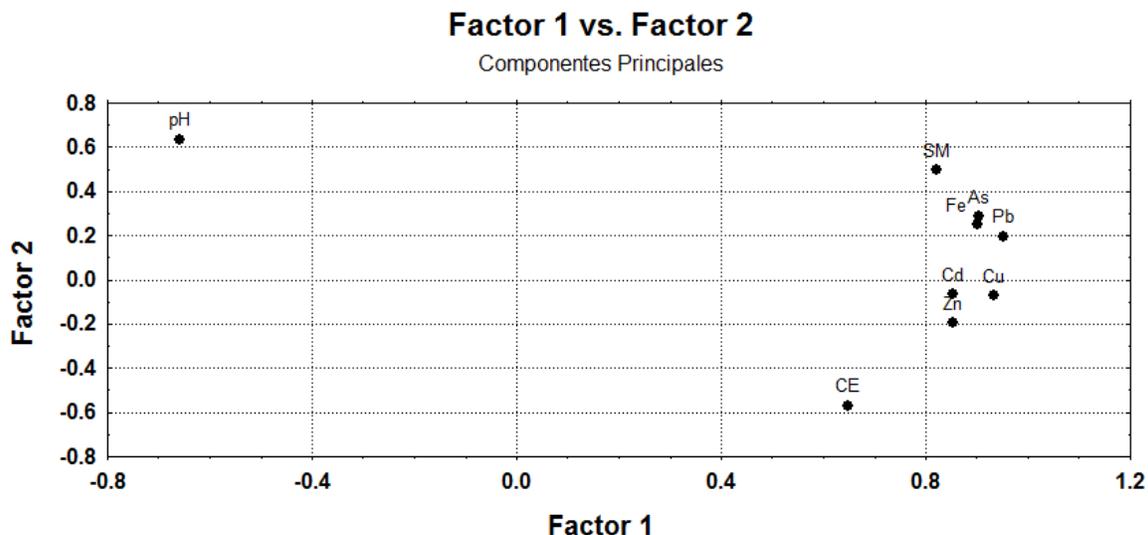


Figura 5.8 Diagrama de factor 1 vs factor 2 de los datos de la zona minera.

El análisis de agrupación jerárquica de variables (cluster análisis) y de componentes principales permite concluir que los parámetros indirectos (SM, CE y pH) están asociados a las concentraciones totales de los EPT analizados, lo que corrobora los resultados obtenidos a través del análisis de correlación.

5.2.2.c Análisis de agrupación jerárquica de variables y de componentes principales de la zona metalúrgica.

Los resultados del análisis de agrupación jerárquica de variables (cluster análisis) de la zona metalúrgica se muestran en el dendograma representado en la **figura 5.9**.

En este dendograma se puede observar un primer grupo formado por las variables más similares entre sí con las menores distancias euclidianas (< 0.6): los EPT y la SM, excepto el Zn. Un subgrupo de éste, está conformado por As, Pb y SM, corroborando los altos valores de correlación encontrados para estas variables anteriormente (ver **tabla 5.8**), debido a las posibles asociaciones mineralógicas.

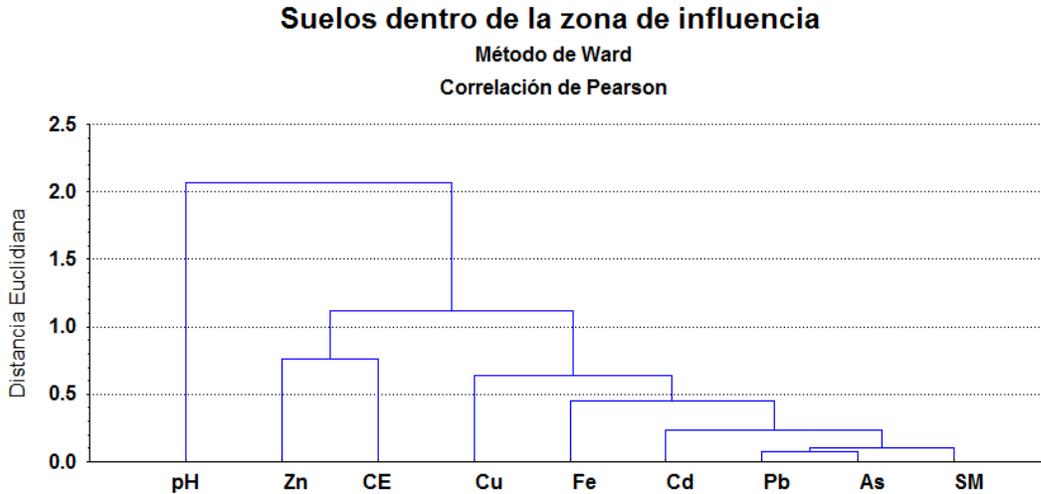


Figura 5.9 Dendrograma para las muestras de la zona metalúrgica (residuos y suelos contaminados).

El Zn y la CE forman un segundo grupo con distancias menores a 1.0, indicando la similitud entre estas variables, lo que se explicaría por la presencia de sales solubles de Zn generadas como productos de los procesos metalúrgicos.

Finalmente observamos que el pH forma un tercer grupo que, aunque con una mayor distancia (menor a 2.5) se relaciona con los dos grupos anteriores, que podría evidenciar que es un factor importante en el comportamiento de la CE y que condiciona el comportamiento de las concentraciones totales de los EPT.

En el análisis de componentes principales de la zona metalúrgica se obtuvieron dos factores principales (**tabla 5.10**). El primer factor agrupa las variables que se relacionan con la mineralogía y procesos geoquímicos in situ y el factor 2 agrupa las variables que se relacionan con los procesos geoquímicos metalúrgicos.

El análisis de componentes principales para las variables analizadas en la zona metalúrgica (**tabla 5.10**) indica que el factor 1 (mineralogía), explica el 57 % del total de la varianza representado por las variables SM, As, Cd, Fe y Pb y con menor peso Cu, y que el factor 2 (procesos geoquímicos), explica el 13 % del total de la varianza, representado por las variables CE y Zn: lo que es consistente con los resultados del análisis de agrupación jerárquica de las variables estudiadas.

Tabla 5.10 Análisis de Factores por componentes principales de los datos de la zona metalúrgica.

	Factor 1	Factor 2
SM	0.878	-0.322
pH	-0.567	-0.377
CE	0.451	0.578
As	0.894	-0.322
Cd	0.920	0.081
Cu	0.660	-0.220
Fe	0.823	0.237
Pb	0.939	-0.288
Zn	0.453	0.533
Expl.Var	5.141	1.162
Prp.Totl	0.571	0.129

En la **figura 5.10** se puede observar cómo se asocian las variables en los dos factores principales; por un lado en correlación positiva con el factor 1 (fases mineralógicas) pero negativa con el factor 2 (procesos geoquímicos) se tienen las variables As, Pb, SM y en menor medida Cu y Cd. Por otro lado, se observa que el Fe se correlaciona positivamente con el factor 1 y 2, y en mayor proporción Zn y CE. Al igual que para la zona minera el pH se encuentra en el extremo opuesto correlacionándose negativamente con los dos factores.

Este análisis de agrupación jerárquica de variables permite concluir que los parámetros indirectos (SM, CE y pH) están asociados a las concentraciones totales de los EPT analizados, lo que difiere del análisis de correlación que solamente permitió establecer que la SM es el único parámetro indirecto asociado a las concentraciones totales de los EPT.

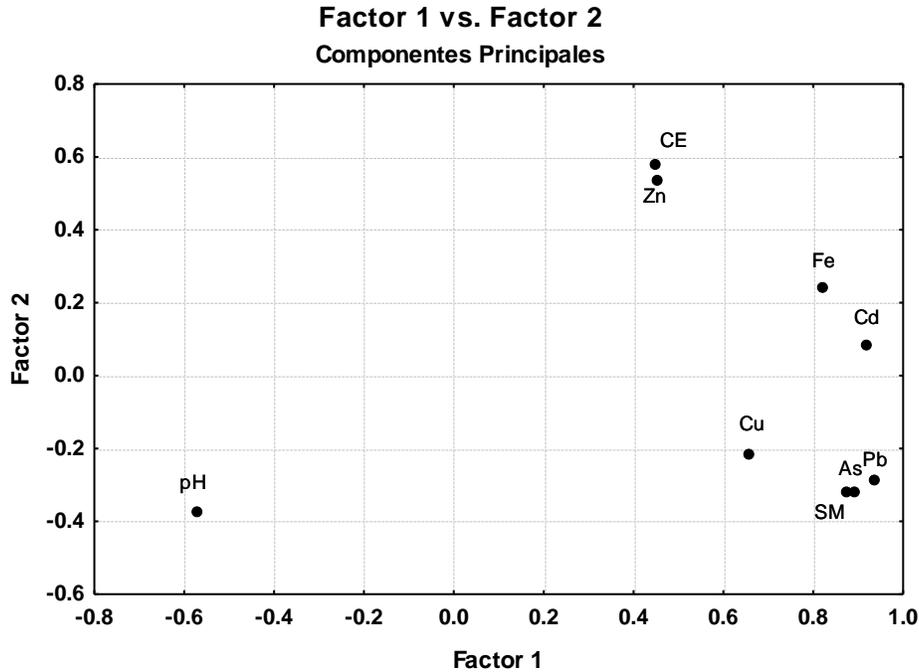


Figura 5.10 Diagrama de factor 1 vs factor 2 de los datos de la zona metalúrgica.

5.3 Identificación de fases sólidas que permitan explicar la naturaleza de la correlación entre los parámetros indirectos y la concentración total de elementos potencialmente tóxicos.

5.3.1 Mineralogía de las zonas de estudio.

En las **tablas 5.11** y **5.12** se puede observar la mineralogía de los residuos y suelos impactados por la dispersión de estos residuos, tanto en la zona minera como en la metalúrgica. Así mismo, en las **figuras 5.11** y **5.12** se pueden observar los difractogramas representativos de ambas zonas en residuos y suelos contaminados.

5.3.1.a Composición mineralógica de jales y suelos en la zona minera.

Como ya se mencionó, en el depósito de los residuos de la zona minera se identificó una zona de jales inalterados de color gris y una zona de jales con diferente grado de oxidación de color café y rojo. Esta zonificación es consecuente con la composición mineralógica de estos residuos.

En los jales grises inalterados predominan los minerales primarios como el cuarzo (SiO_2), calcita (CaCO_3), feldespatos potásicos (KAlSi_3O_8), pirita (FeS_2) y trazas de yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) y de filosilicatos indiferenciados. La pirita (FeS_2) es el único sulfuro metálico identificado por la técnica de DRX; sin embargo, la presencia de otros sulfuros metálicos como galena (PbS), esfalerita (ZnS) y arsenopirita (FeAsS) ha sido reportada con la técnica de microscopía óptica en láminas delgadas pulidas en estos mismos residuos por Luna-Celis (2008).

En los jales oxidados, de color café y rojo, además de los minerales primarios (cuarzo, calcita, K-feldespatos y pirita) se determinaron otros sulfuros metálicos como la esfalerita (ZnS) y la galena (PbS). También se identificaron minerales secundarios como yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), hematita (Fe_2O_3) y goethita ($\alpha\text{-FeO} \cdot (\text{OH})$). Adicionalmente, en los jales oxidados de color rojo se identificaron wollastonita (CaSiO_3) y celestita (SrSO_4).

En los suelos ubicados en los alrededores del depósito de jales además de los minerales comunes de un suelo (cuarzo, plagioclasa, feldespatos potásicos, filosilicatos, calcita) se identificaron algunos sulfuros metálicos (pirita, esfalerita y galena) y sulfatos (yeso, jarosita y melanterita) y óxidos (hematita). Esta composición mineralógica de los suelos constituye una evidencia de su afectación debido a la dispersión de los jales.

5.3.1.b Composición mineralógica de residuos y suelos en la zona metalúrgica.

En la zona metalúrgica de estudio funcionaron las plantas de refinación de metales donde se utilizó el proceso pirometalúrgico. A estas plantas llegaban los concentrados de sulfuros metálicos de diferentes minas de México, donde fueron sometidos a procesos de

oxidación controlada a temperaturas elevadas ($> 1\ 000\ ^\circ\text{C}$), para la separación de los metales de interés comercial (Cu, Pb y As); actividad que derivó en la generación de los residuos metalúrgicos que estuvieron acumulados en el sitio y que, de acuerdo con los resultados obtenidos, se caracterizan por una composición mineralógica compleja y muy variada.

En la composición mineralógica de los residuos metalúrgicos destaca la presencia de sulfuros (pirrotita $\text{Fe}_{(1-x)}\text{S}$, pirita FeS_2 , esfalerita ZnS y galena PbS), sulfatos (jarosita $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$, rozenita $\text{FeSO}_4\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, beudantita $\text{Pb}(\text{Fe})_3(\text{AsO}_4)(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$), hexahidrita $\text{MgSO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, anglesita (PbSO_4) y yeso $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$), Fe-oxihidróxidos (magnetita Fe_3O_4 , hematita Fe_2O_3 y goethita $\alpha\text{-FeO}(\text{OH})$), silicatos (cuarzo SiO_2), aluminosilicatos (K-feldespatos KAlSi_3O_8) y filosilicatos indiferenciados.

Por otro lado, en los suelos de los alrededores, además de los minerales comunes de un suelo (cuarzo, K-feldespatos potásicos, filosilicatos y calcita) se identificaron sulfatos (yeso, jarosita y anglesita) y Fe-oxihidróxidos (hematita, goethita y magnetita). Esta composición mineralógica de los suelos constituye una evidencia de su afectación debido a la dispersión de los residuos metalúrgicos.

5.3.2 Discusión sobre aspectos geoquímicos y mineralógicos que inciden directamente en la problemática ambiental de las dos zonas de estudio.

5.3.2.a Concentración total de elementos potencialmente tóxicos.

En ambas zonas la presencia de los sulfuros metálicos identificados, es la fuente primaria de las relativamente altas concentraciones de los EPT de interés de este estudio (As, Cd, Pb, Cu, Zn y Fe) tanto en los residuos (mineros y metalúrgicos) como en los suelos impactados por su dispersión. Así mismo, como se discute más adelante, algunos minerales secundarios contienen cantidades importantes de EPT en su estructura, lo que nos

permite inferir que éstos constituyen una fuente secundaria de los contaminantes estudiados.

Tabla 5.11 Mineralogía de jales y suelos de la zona minera (xx – muy abundante, x – poco abundante).

Minerales	Clasificación Magnética	Jales inalterados		Jales oxidados			Suelos								
	(Deraing, 1990)	Grises	Cafés	Rojos											
		J1	J2	J3	J4	J5	J6	S01	S02	S03	S04	S05	S06	S07	S08
Silicatos															
Cuarzo (SiO ₂)	Diamagnético	xx	xx	xx	xx	xx	xx	xx	xx	xx	xx	xx	xx	xx	xx
Wollastonita (CaSiO ₃)	¿?						xx								
Alumino-silicatos															
Plagioclasa (Na,Ca)Al ₂ Si ₂ O ₈	Diamagnético							x	x	x			xx	xx	xx
Feldespatos potásicos KAlSi ₃ O ₈	Diamagnético	x	xx	xx										x	x
Filosilicatos (A (B,C) (Si _m Al _m O ₄) _y (OH) _z)	Diamagnético	xx	xx	xx	xx			x	x		x		x	x	x
Carbonatos															
Calcita (CaCO ₃)	Diamagnético	xx	xx	xx	xx	xx	xx	xx	xx	xx	xx	xx	xx	xx	xx
Sulfuros															
Pirita: FeS ₂	Paramagnético	xx	xx	xx	xx					xx	xx	xx		xx	x
Galena (PbS)	¿?			x	x	x	x			xx	x				
Esfalerita (ZnS)	¿?			x		xx				xx		xx			
Sulfatos															
Yeso: CaSO ₄ ·2H ₂ O	¿?	x	x	xx	xx	xx	xx				xx	xx			
Jarrosita: KFe ₃ [SO ₄] ₂ (OH) ₆	Antiferromagnético					xx	xx				xx	xx			
Alunita: KNaAl ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	¿?												x		
Celestita: SrSO ₄	¿?					xx	xx								
Melanterita (FeSO ₄ ·7H ₂ O)	¿?					x				x		x			
Óxidos-hidróxidos															
Hematita: Fe ₂ O ₃	Antiferromagnético	x		xx	xx		xx	x	x	x					
Magnetita (Fe ₃ O ₄)	Ferrimagnético														
Goethita (α-FeO (OH))	Antiferromagnético			xx	xx										

Tabla 5.12 Mineralogía de residuos y suelos de la zona metalúrgica, (xx – muy abundante, x- poco abundante

Minerales	Clasificación Magnética	Residuos			Suelos		
	(Deraing, 1990)						
		R1	R2	R3	SM1	SM2	SM3
Silicatos							
Cuarzo (SiO ₂)	Diamagnético	xx	xx	xx	xx	xx	xx
Alumino-silicatos							
Plagioclasa (Na,Ca)Al ₂ Si ₂ O ₈	Diamagnético						
Feldespato potásico KAlSi ₃ O ₈	Diamagnético	xx				xx	xx
Filosilicatos (A (B,C) (Si _n Al _m O _i)) _y (OH) _z	Diamagnético	x			xx		xx
Carbonatos							
Calcita (CaCO ₃)	Diamagnético	xx				xx	
Sulfuros							
Pirita: FeS ₂	Paramagnético	xx	xx	xx			
Galena (PbS)	¿?		xx	xx			
Esfalerita (ZnS)	¿?		xx		x		
Pirrotita (Fe _(1-x) S)	Ferrimagnético	xx		xx			
Sulfatos							
Yeso: CaSO ₄ ·2H ₂ O	¿?	xx	xx	xx	xx	xx	x
Jarosita: KFe ₃ [SO ₄] ₂ (OH) ₆	Antiferromagnético	xx		xx		xx	x
Melanterita (FeSO ₄ ·7H ₂ O)	¿?						
Rozenita (FeSO ₄ ·4H ₂ O)	¿?	xx					
Beudantita (Pb(Fe) ₃ (AsO ₄)(SO ₄)(OH) ₆)	¿?	xx		xx			
Anglesita (PbSO ₄)	¿?	xx				xx	
Hexahidrita (MgSO ₄ ·6H ₂ O)	¿?		xx				
Óxidos-hidróxidos							
Hematita (Fe ₂ O ₃)	Antiferromagnético	xx		xx			x
Magnetita (Fe ₃ O ₄)	Ferrimagnético	xx			xx		
Goethita (α-FeO (OH))	Antiferromagnético	xx	xx			x	x

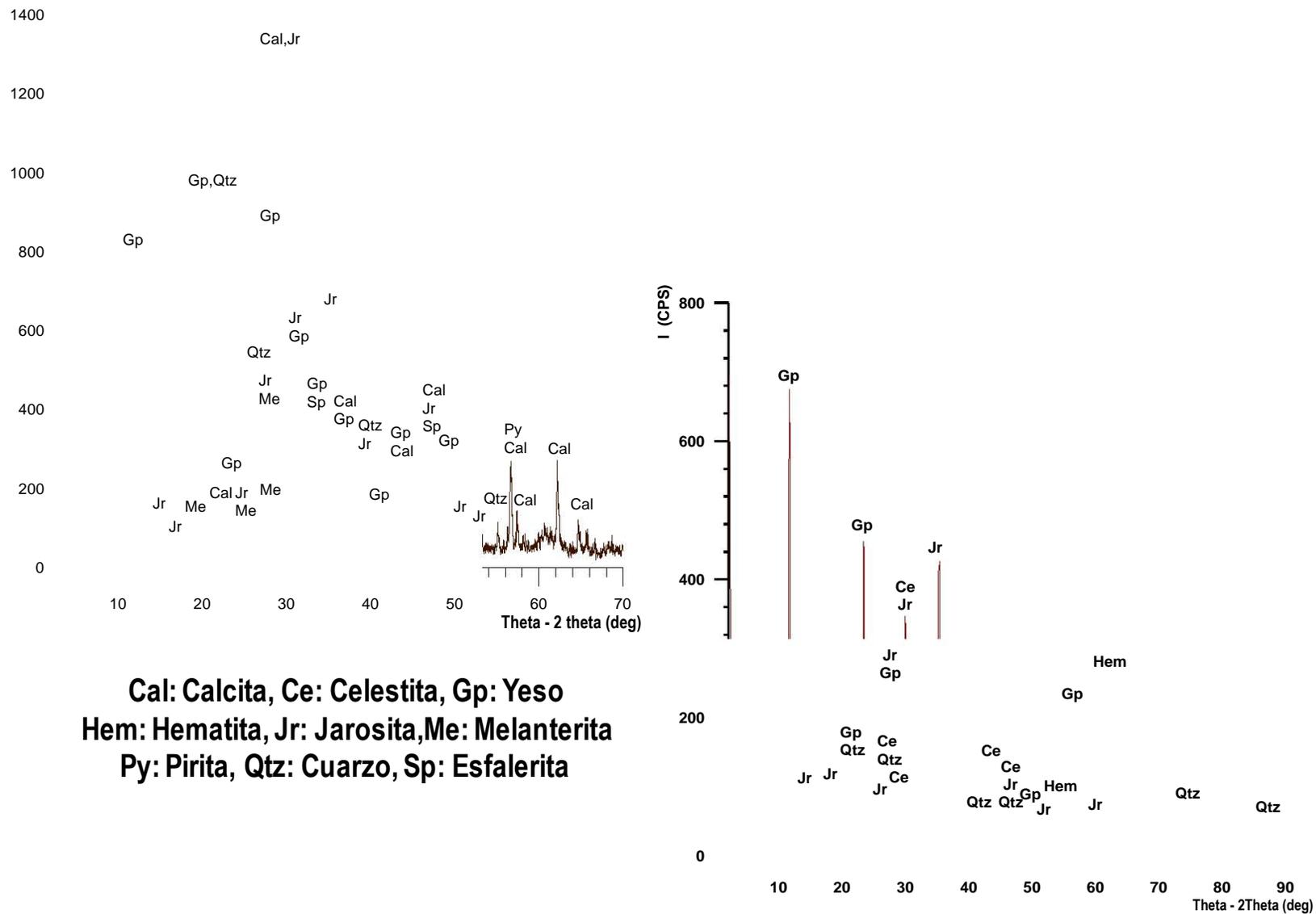
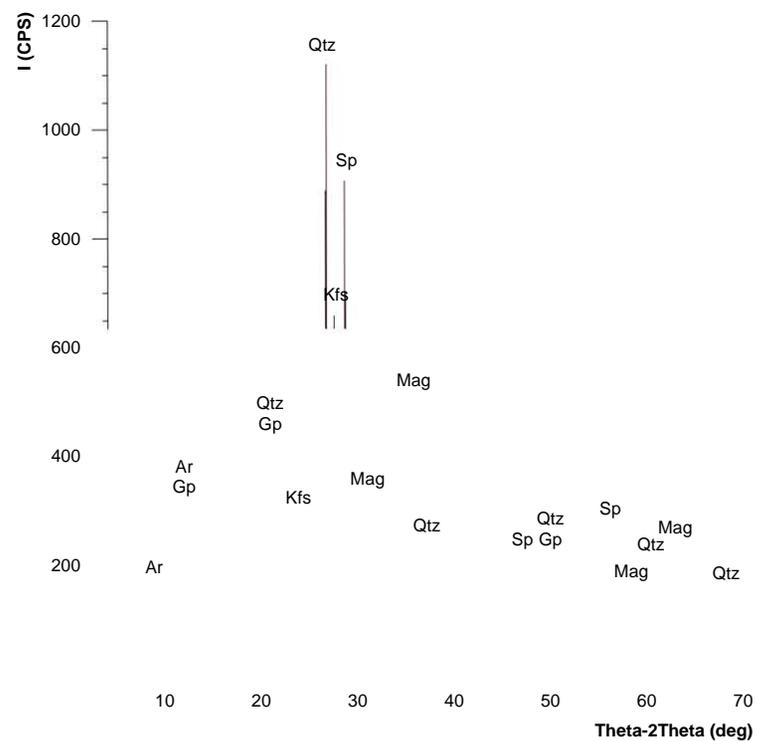
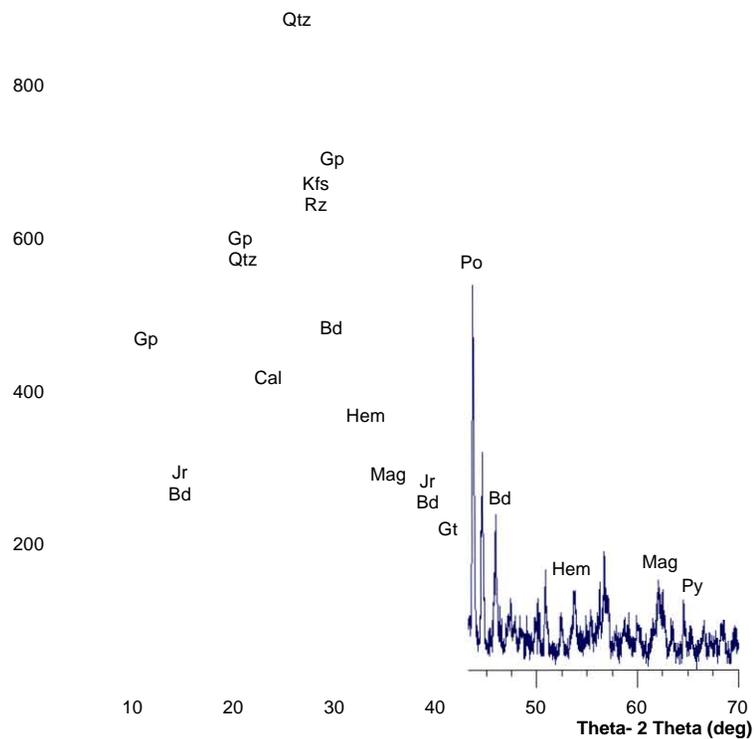


Figura 5.11 Difractogramas representativos de jales y suelos contaminados de la zona minera (S05, J6).



Ar: Arcillas, Bd: Beudantita, Cal: Calcita
Gp: Yeso, Gt: Goetita, Hem: Hematita,
Jr: Jarosita, Kfs: Feldspatos,
Mag: Magnetita, Po: Pirrotita, Py: Pirita
Qtz: Cuarzo, Rz: Rozenita

Figura 5.12 Difractogramas representativos de residuos y suelos contaminados de la zona metalúrgica (R1, SM1)

Como ya se reportó (ver **tabla 5.1** y **5.3.**), tanto en la zona minera como en la metalúrgica las concentraciones totales de los elementos potencialmente tóxicos estudiados son relativamente altas en los residuos, que son la fuente de contaminación de los suelos en ambos sitios:

- En los residuos de la zona minera se determinaron concentraciones totales relativamente altas de los elementos potencialmente tóxicos (EPT) estudiados (As = 135 – 1 893 mg/kg; Cd = 25 – 2 479 mg/kg; Cu = 190 – 9 804 mg/kg; Pb = 190 – 60 000 mg/kg, Zn = 1 466 – 128 611 mg/kg y Fe = 2.36 – 8.39 %).

En los suelos de la zona minera las concentraciones totales de EPT variaron en un amplio intervalo (As = No detectado – 4 030 mg/kg, Cd = No detectado – 2 440 mg/kg, Cu = No detectado – 4 030 mg/kg, Pb = 20 – 9 250 mg/kg, Zn = 90 – 72 880 mg/kg, Fe = 0.89 – 6.47 %).

Esta amplia variación de las concentraciones totales de EPT sugiere que hay suelos no contaminados y suelos con diferente grado de afectación debido a la dispersión de los diferentes tipos de jales del depósito estudiado.

- En los residuos de la zona metalúrgica se determinaron altas concentraciones totales de EPT (As = 648 – 83 027 mg/kg; Cd = 30 – 2 858 mg/kg; Cu = 993 – 86 411 mg/kg; Pb = 906 – 71 021 mg/kg, Zn = 599 – 175 945 mg/kg y Fe = 1.16 – 28.76 %).

Así mismo, las concentraciones totales de EPT en estos suelos variaron en un amplio intervalo (As = 15 – 10 968 mg/kg, Cd = No detectado – 691 mg/kg, Cu = 29 – 64 578 mg/kg, Pb = 38 – 13 568 mg/kg, Zn = 66 – 112 979 mg/kg, Fe = 0.7 – 4.4 %); que al igual que para la zona minera sugiere que hay suelos no contaminados y suelos con diferente grado de afectación debido a la dispersión de los residuos metalúrgicos.

5.3.2.b Oxidación de sulfuros metálicos (generación de acidez) y neutralización (consumo de acidez).

En la zona minera los jales inalterados de color gris no presentan signos visibles de alteración, lo que sugiere que el proceso de oxidación de los sulfuros metálicos identificados en estos jales (pirita, esfalerita, galena y arsenopirita) no ha ocurrido o ha sido incipiente. Como ya se explicó en el **capítulo 3** de esta tesis, la oxidación de los sulfuros metálicos deriva en la generación de drenaje ácido; por lo que al no haber ocurrido los procesos de oxidación en los jales de color gris inalterados de la zona, permite explicar razonablemente los valores de pH neutros y hasta básicos determinados en este tipo de residuos (pH = 6.5 – 9.3, ver **tabla 5.1**).

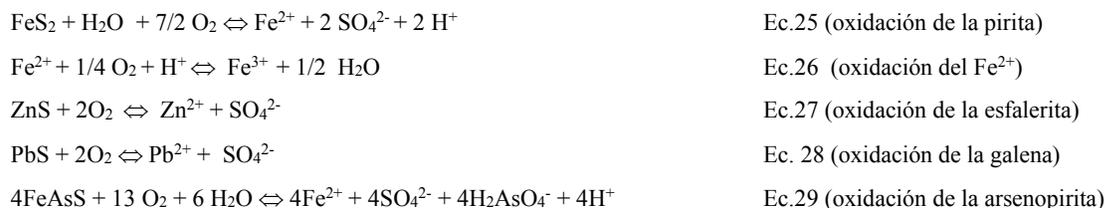
Por otro lado, los altos valores de CE determinados en estos jales inalterados (CE = 502 – 12 320 $\mu\text{S}/\text{cm}$, ver **tabla 5.1**) se pueden explicar por la abundante presencia de sulfuros metálicos, principalmente pirita, que como ha sido reportado son buenos conductores de electricidad (Blowes, 1997; Campell y Fitterman, 2000). Aunque también como ya se señaló (ver **capítulo 3**), los valores relativamente altos de CE pueden ser también explicados por la presencia de sales solubles residuales que son utilizadas como depresores en el proceso de flotación de yacimientos de sulfuros Zn-Pb, como es el caso del sitio de estudio⁵.

Así mismo, los relativamente bajos valores de susceptibilidad magnética en estos jales (6.7 a $36.6 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$, ver **tabla 5.1**) se explican debido a que en la mineralogía de estos residuos solamente se identificaron minerales diamagnéticos (silicatos, aluminosilicatos, carbonatos) y paramagnéticos (pirita, galena, esfalerita). De acuerdo con Dearing (1999) los minerales paramagnéticos como los sulfuros identificados en los jales inalterados se caracterizan por valores de susceptibilidad magnética bajos y positivos.

En cuanto a los jales oxidados de color café y rojo; la presencia importante de minerales secundarios (sulfatos y Fe-oxihidróxidos) es una evidencia robusta de que los

⁵ De acuerdo con la información de la mina de donde proceden los jales de estudio, el sistema establecido de procesamiento por flotación de plomo-zinc es agregar sulfato de zinc (ZnSO_4) al molino para controlar la activación de los iones metálicos (depresión de esfalerita).

sulfuros metálicos identificados se han oxidado a través de las siguientes reacciones (**ecuación. 25, 26, 27, 28 y 29**).



Así mismo se puede afirmar que estos procesos de oxidación han ocurrido en la zona metalúrgica donde para refinar los metales se someten a procesos de oxidación controlada, con la diferencia de que se hacen a temperaturas elevadas ($> 1000 \text{ }^\circ\text{C}$), lo que implica mayor velocidad del proceso.

Adicional a la oxidación de los sulfuros ya mencionados, en la zona metalúrgica se identificó pirrotita que se oxida a través de la siguiente ecuación (**ecuación 30**).



Como se puede observar en las **ecuaciones 25-30**, la oxidación de estos sulfuros metálicos propicia la liberación de sulfatos (SO_4^{2-}), de protones (H^+) y de metales/metaloideos disueltos.

Sin embargo, los valores de pH ligeramente ácidos, neutros y básicos (pH = 4.1 – 8.2) determinados en los jales oxidados (ver **tabla 5.1**) sugieren que el consumo de la acidez se debió a la disolución de minerales alcalinos identificados en estos residuos como la calcita, K-feldespatos y filosilicatos (**tabla 5.11**), con la subsecuente liberación a la solución de poro de especies iónicas como Ca^{2+} , HCO_3^- y K^+ (**ecuaciones 31-33**). Los resultados indican que el proceso de neutralización fue más eficiente en los jales de color café (pH = 6.6 y 8.2) que en los de color rojo (pH = 4.1 y 8.4).



En los residuos de ambas zonas también se identificaron filosilicatos indiferenciados que al disolverse en el medio ácido contribuyen a la neutralización. En la

siguiente reacción (**ecuación 34**) se ilustra este proceso para la caolinita, que es un los filosilicatos más comunes.



En la zona metalúrgica, los valores de pH en los residuos varían entre 2.4 y 7.2, lo que indica condiciones desde ácidas hasta neutras, sugiriendo que en algunos de los residuos muestreados no hubo suficiente capacidad de consumo de ácido, mientras que en otros la disolución de minerales alcalinos permitió la neutralización del ácido.

Por ejemplo, en las muestras R2 y R3 (**tabla 5.12**) no se identificaron minerales alcalinos, lo que implica falta de capacidad para la neutralización de la acidez y por lo tanto explica la presencia de residuos metalúrgicos ácidos. Sin embargo, en la muestra R1 se identificaron minerales como K-feldespatos, filosilicatos y calcita, que al disolverse (**ecuación 31, 33 y 34**) consumen los protones liberados, durante la oxidación de los sulfuros metálicos, que explicaría la existencia de los residuos metalúrgicos neutros y básicos.

En conclusión se puede afirmar que los fenómenos de oxidación de los sulfuros metálicos y los procesos de neutralización que se han llevado a cabo, en las dos zonas de estudio, han provocado la liberación de protones (disminución del pH), que parecen haber sido consumidos, con diferente eficiencia, por la disolución de minerales alcalinos, lo que ha dejado valores de pH que van desde ácidos hasta neutros en los residuos metalúrgicos y desde medianamente ácidos hasta básicos en los residuos mineros oxidados (jales café y rojos). En cambio, en los residuos mineros inalterados (jales grises), los sulfuros metálicos no se han oxidado, por lo que los valores de pH son neutros y básicos y se debe, probablemente, a los reactivos residuales utilizados en el proceso de flotación que generaron estos residuos⁶.

⁶ En los procesos de flotación selectiva de yacimientos de sulfuros de Pb-Zn, el colector de flotación de plomo y el espumante están acondicionados antes de la flotación del plomo que se lleva a cabo normalmente a un pH casi neutro a ligeramente elevado el cual puede incrementarse en el circuito de limpieza para asegurar el rechazo del sulfuro de hierro (información del proceso de la mina donde se generaron los jales de este estudio).

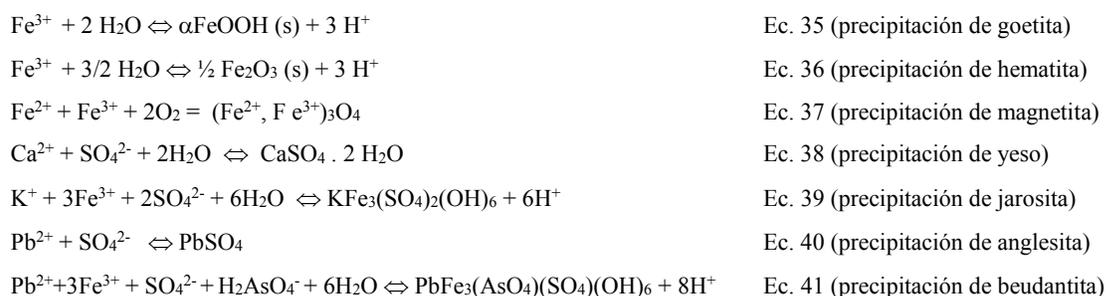
Por lo tanto, se puede afirmar que el pH podría ser un indicador indirecto para la identificación y delimitación de los residuos mineros y metalúrgicos, que contienen elementos potencialmente tóxicos en concentraciones elevadas.

También implica que los suelos afectados por la dispersión de los residuos mineros y/o metalúrgicos, además de enriquecerse en el contenido de los EPT estudiados (As, Cd, Pb, Cu, Zn y Fe) pueden variar su pH original, por lo que este parámetro, también, podría ser útil para la delimitación de suelos contaminados debido a la dispersión de estos residuos y sus elementos potencialmente tóxicos asociados como arsénico (As), cadmio (Cd) y plomo (Pb).

Esto refuerza la afirmación hecha anteriormente (ver **sección 4.2.2.B** de esta tesis), acerca de la asociación entre los valores del pH y las concentraciones totales de EPT, que fue identificada a través del análisis estadístico multivariante (agrupación jerárquica de variables y de componentes principales).

5.3.2.c Precipitación de minerales secundarios y retención de elementos potencialmente tóxicos.

Bajo las condiciones ácidas hasta neutras y básicas, determinadas en los jales oxidados y en los residuos metalúrgicos, se favorece la precipitación de minerales secundarios. Las siguientes reacciones (**ecuaciones 35 – 41**) ilustran la formación de algunos de los minerales secundarios del grupo de los óxidos - hidróxidos y sulfatos que fueron identificados en los jales oxidados del sitio de estudio y en los residuos metalúrgicos.



En el medio ácido se propicia la precipitación de los sulfatos. De los sulfatos que precipitan como minerales secundarios, la jarosita (**ecuación 39**), la anglesita (**ecuación 40**) y la beudantita (**ecuación 41**) son estables en el medio ácido ((Baron y Palmer, 1996; Lin, 1997; McGregor y Blowes, 2002; Romero et al., 2007); mientras que bajo las condiciones ligeramente ácidas y neutras-básicas se favorece la precipitación de los óxidos e hidróxidos de hierro, cuya estabilidad es mayor en el intervalo de pH entre 7 y 8 (Cornell y Schwertmann, 1996).

c.1 Análisis de jales por microscopía electrónica de barrido acoplada con espectrometría de Rayos X por energía dispersa (MEB-EDS) en muestras de la zona minera.

Los análisis por MEB-EDS permitieron la identificación de tres diferentes tipos de partículas por su composición química, en la zona minera.

- **Fe-Partículas**

En las muestras de los jales de la zona minera, los análisis por MEB-EDS indican la presencia de partículas en cuya composición química sobresale el Fe (Fe-partículas) con contenidos importantes de S, As, Cu, Pb y Zn (**figura 5.13**). Los análisis semi-cuantitativos por MEB-EDS en la Fe-partículas indican contenidos variables de Fe y de los elementos potencialmente tóxicos como el As, Cd, Cu, Pb y Zn (**figura 5.14**).

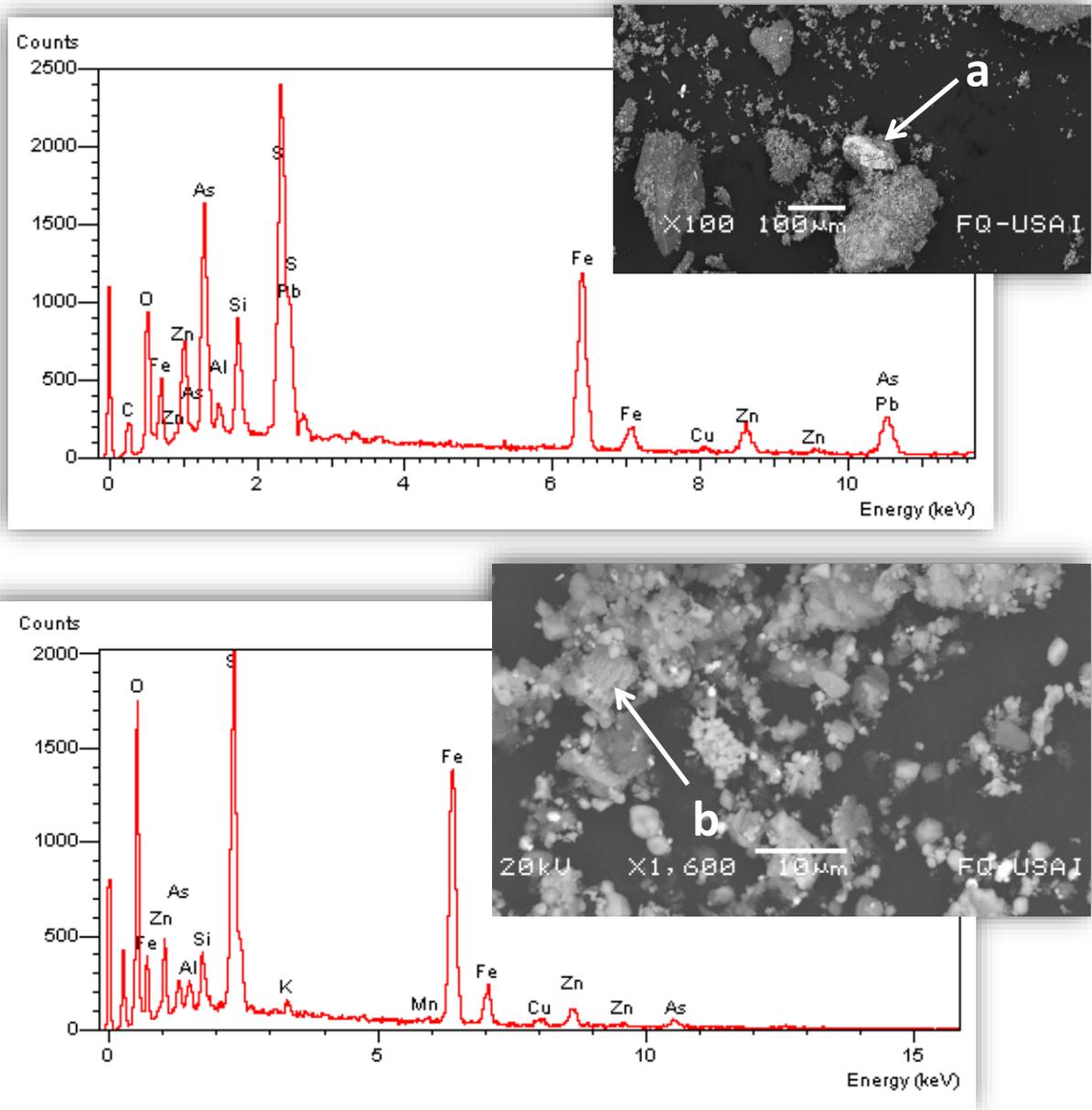


Figura 5.13 Micrografías y espectro EDS de Fe-partículas con contenidos importantes de S, As, Pb, Cu y Zn, en la zona minera.

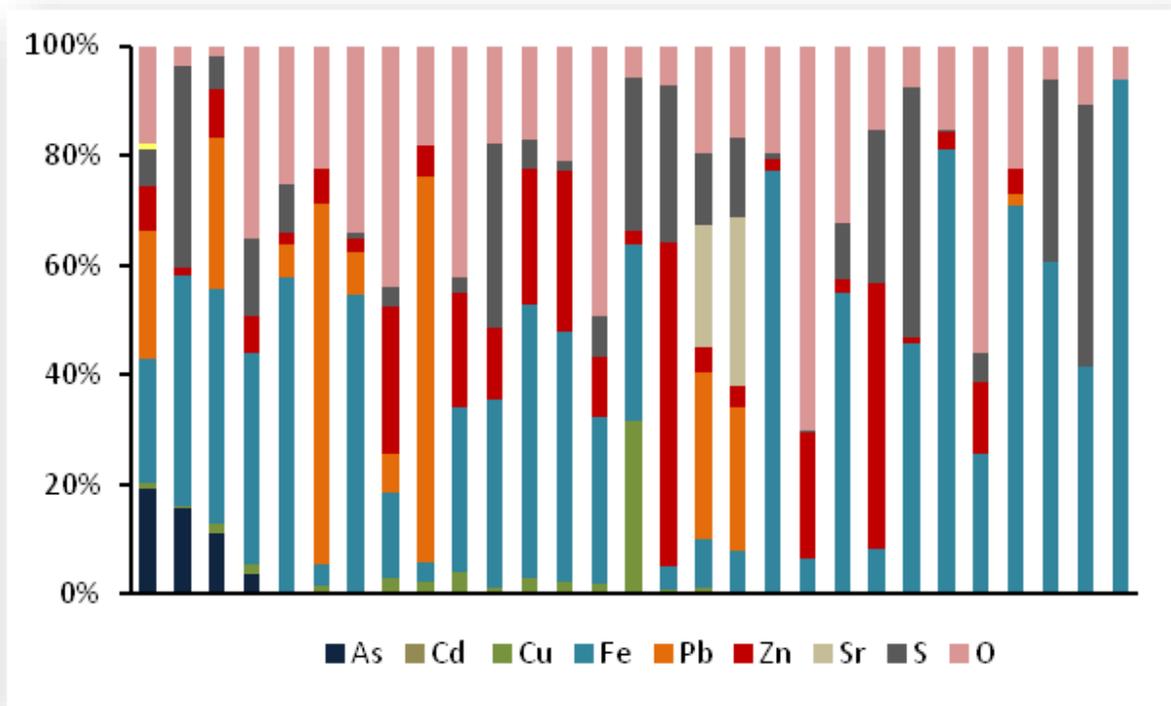


Figura 5.14 Contenido de EPT en Fe-partículas en muestras de jales oxidados de la zona minera.

Por otro lado, los resultados del mapeo elemental (**figura 5.15 y 5.16**) en muestras de la zona minera, donde abundan las Fe-partículas indican una fuerte asociación entre el Fe y S, As, Cd, Cu, Pb y Zn. Estos resultados sugieren que estas partículas son heterogéneas y, probablemente, son mezclas mecánicas de tres minerales secundarios, Fe-oxihidróxidos, anglesita y jarosita, que fueron debidamente identificados por DRX en los jales de estudio.

Adicionalmente, estos resultados permiten concluir que los minerales secundarios que han precipitado en estos residuos mineros han atrapado a los elementos potencialmente tóxicos de interés (As, Cd, Cu, Pb y Zn). En el caso de los minerales secundarios de Fe (Fe-oxihidróxidos y jarosita) se puede interpretar que éstos han retenido en su estructura a los elementos potencialmente tóxicos mencionados, lo que posiblemente se deba a procesos de sorción que es un fenómeno ampliamente reportado en estos ambientes por numerosos autores (Lin, 1997; Foster et al., 1998; McGregor et al., 1998; Moncur et al., 2005; Savage et al., 2000; Romero et al., 2007).

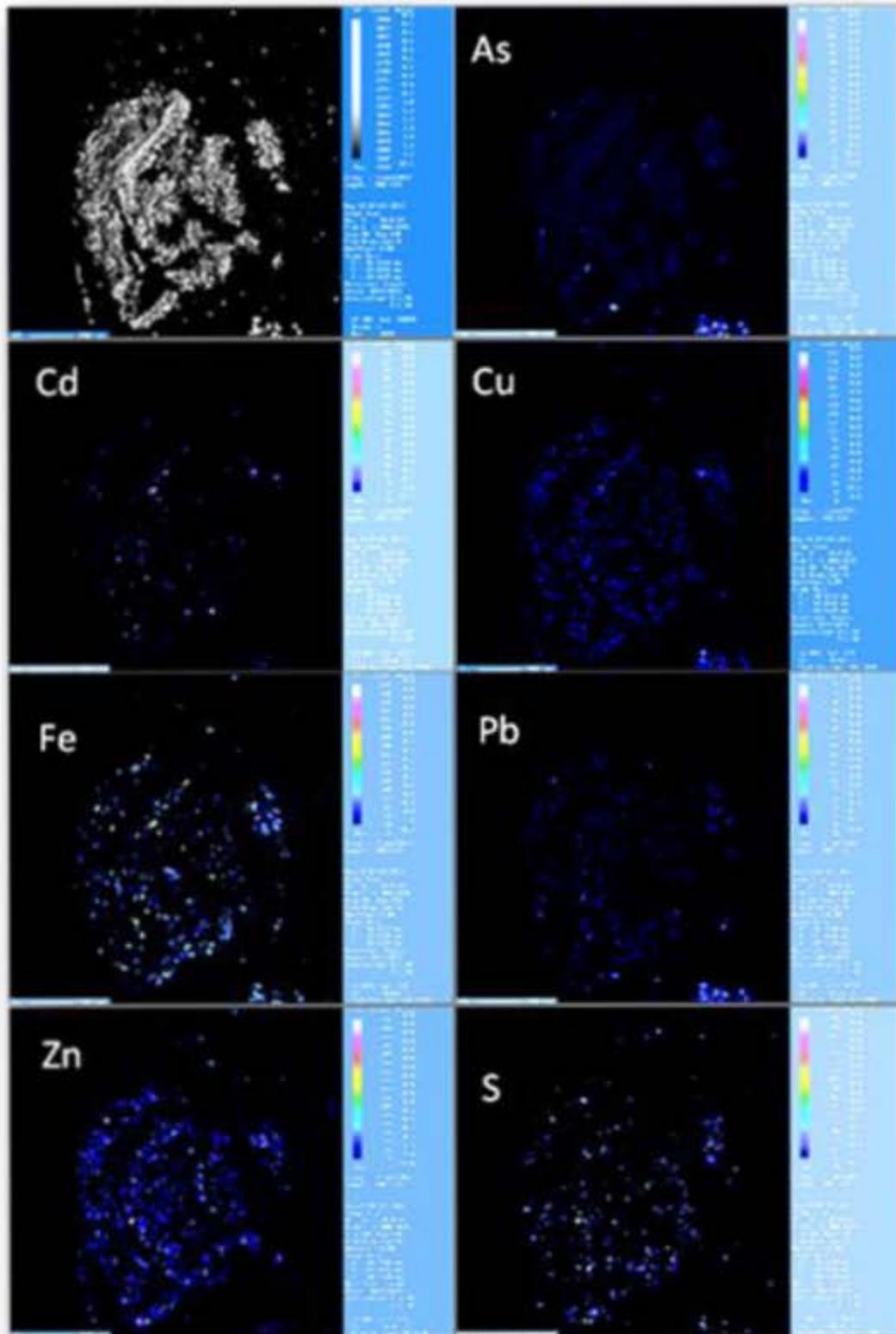


Figura 5.15 Mapeo elemental en jales oxidados de la zona minera que se caracterizan por la abundancia de Fe-partículas con azufre (S).

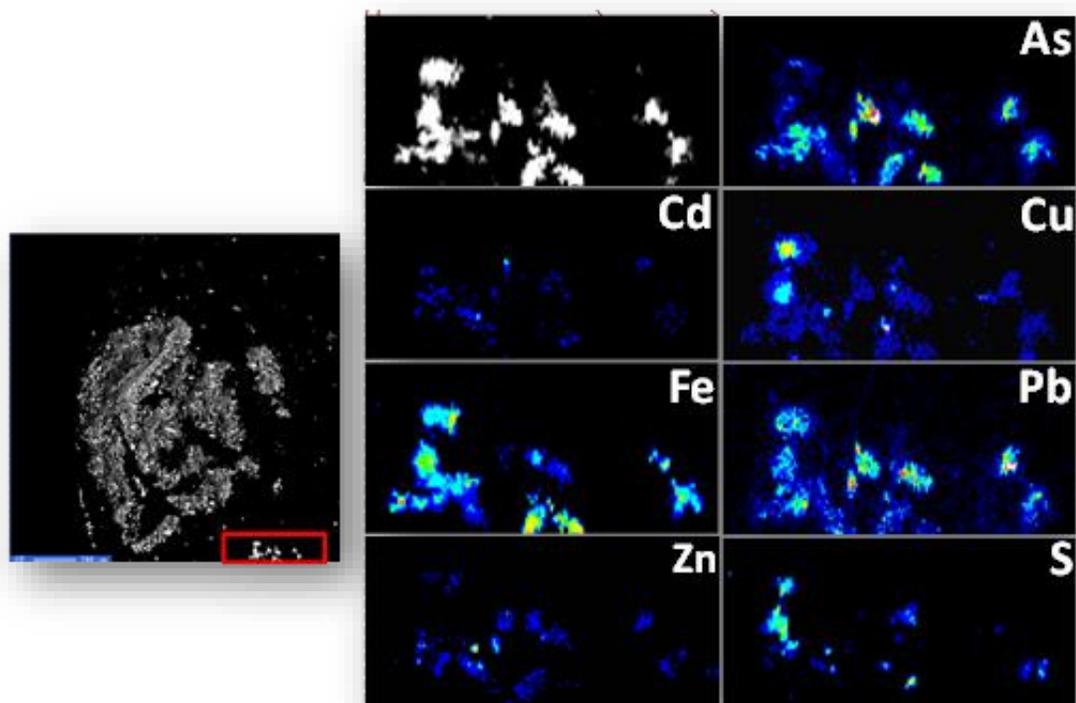


Figura 5.16 Detalle del mapeo elemental en jales oxidados de la zona minera que se caracterizan por la abundancia de Fe-partículas con azufre (S).

El mapeo elemental (**figura 5.17**) en otras muestras de la zona minera en las que también abundan la Fe-partículas indican fuerte asociación entre el Fe, Cd, Cu y Zn; lo que permite suponer la presencia de Fe-oxihidróxidos que están reteniendo vía sorción a los elementos potencialmente tóxicos como el Cd, Cu y Zn.

- **Partículas Zn-S**

En las muestras de jales, el análisis por MEB-EDS también permitió la identificación de partículas donde predomina el Zn y el S (partículas Zn-S) con contenidos importantes de Fe y Cu (**figura 5.18**).

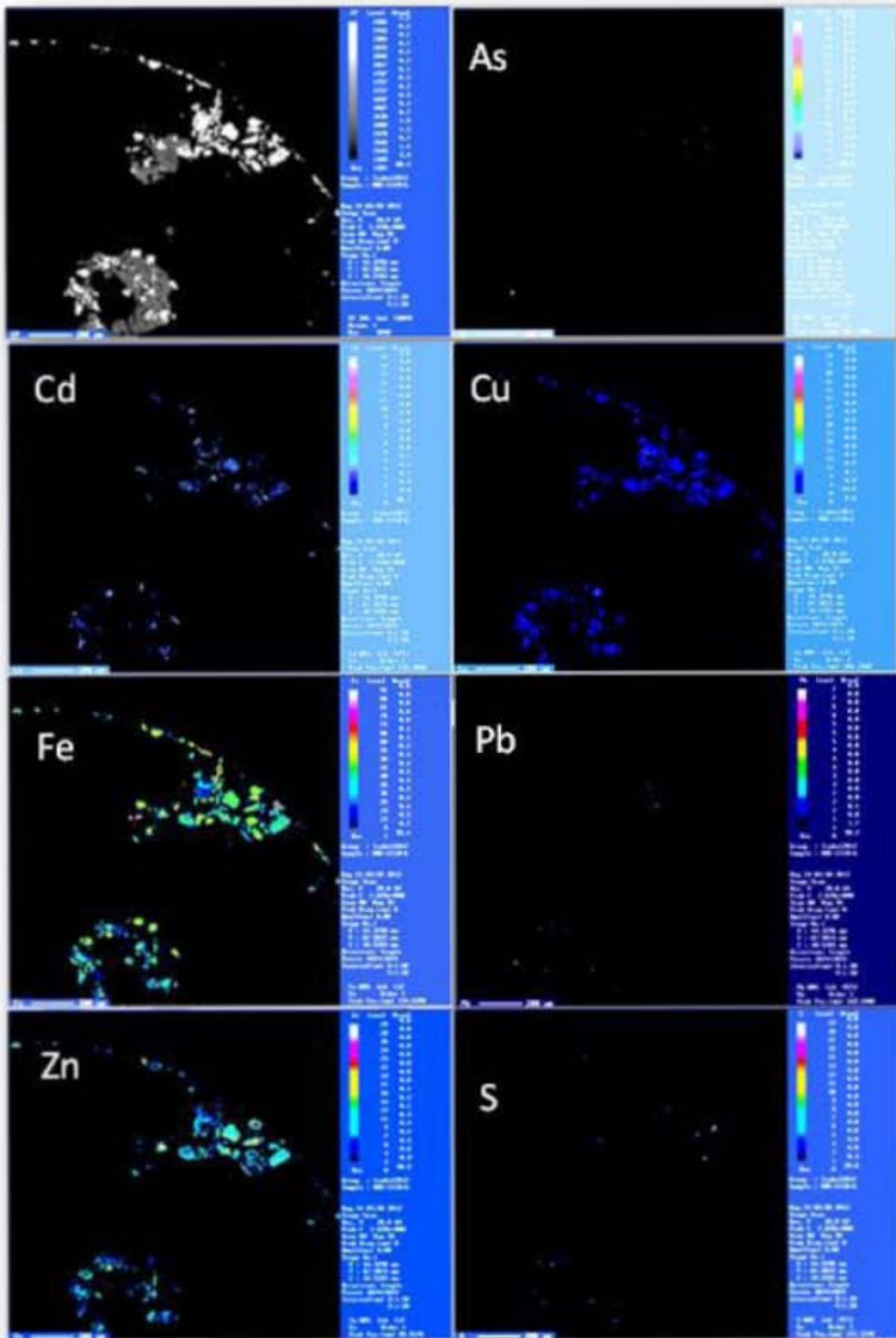


Figura 5.17 Mapeo elemental en jales de la zona minera que se caracterizan por la abundancia de Fe-partículas sin azufre (S).

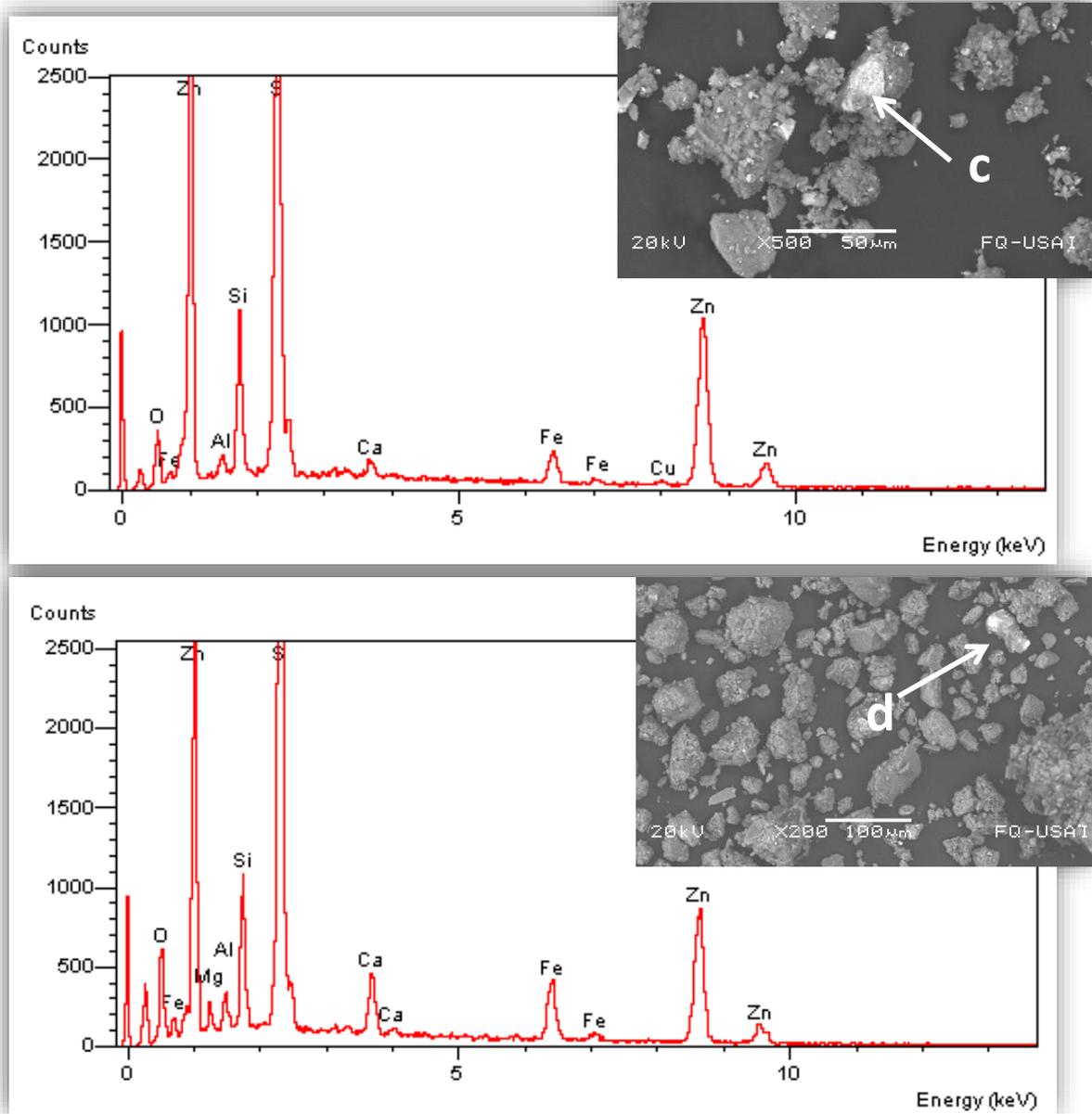


Figura 5.18 Micrografías y espectro EDS de partículas Zn-S con impurezas de Fe y Cu.

En los jales, donde se observó la abundancia de partículas Zn-S se realizó el mapeo elemental (**figura 5.19**). Los resultados indican una fuerte asociación entre Zn, S y Fe. Por DRX se identificó esfalerita (ZnS), pero considerando la asociación de Zn-S y Fe en estas partículas, podemos especular la presencia de la marmatita “(Zn,Fe)S”. Además, estos resultados también, permiten observar contenidos variables de Pb, Cd y As en estas partículas de Zn-S-Fe.

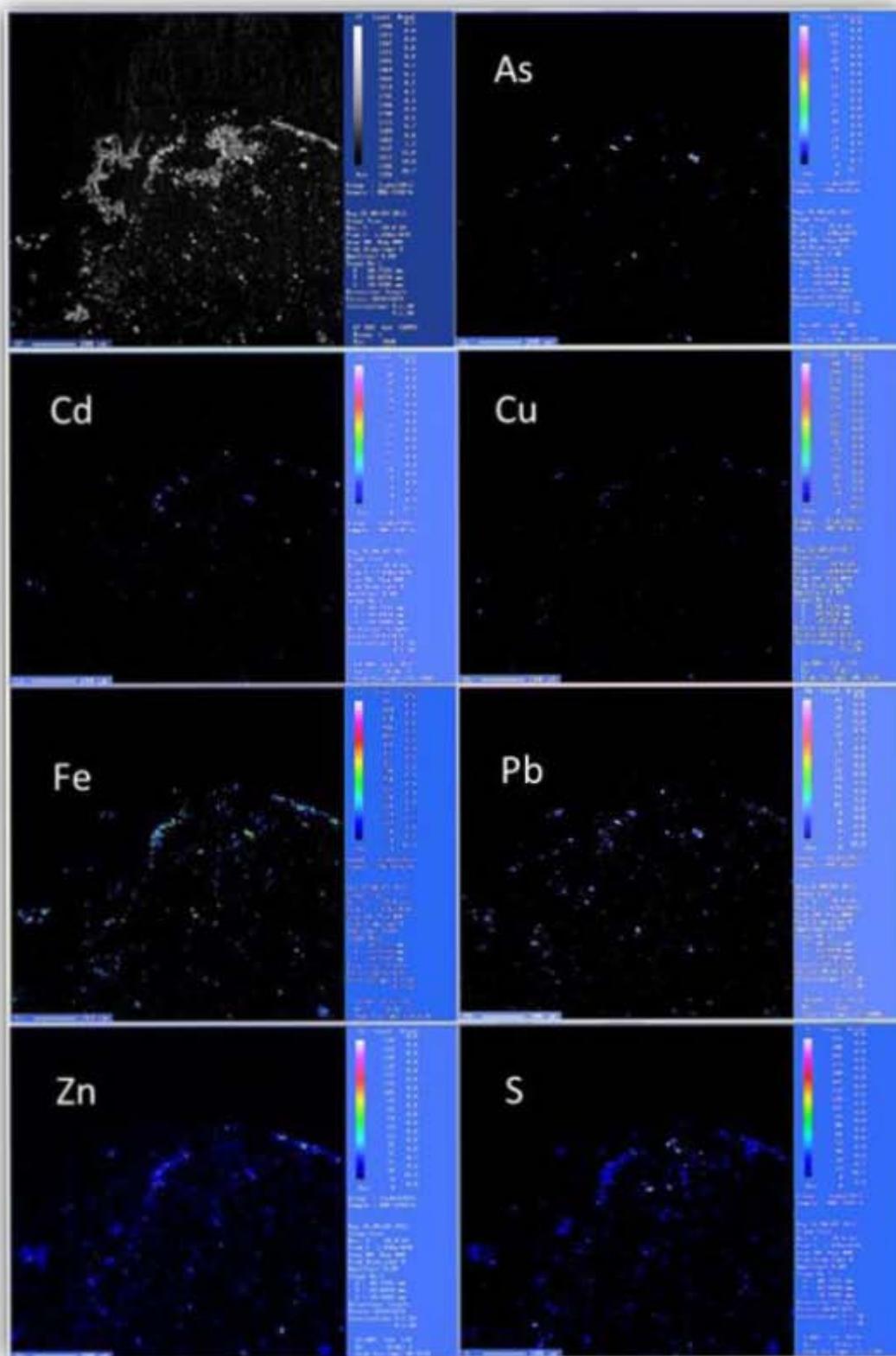


Figura 5.19 Mapeo elemental en jales que se caracterizan por la abundancia de partículas Zn-S-Fe

- **Partículas Sr-S-Pb**

Finalmente se identificaron partículas en cuya composición química sobresale el Sr, Pb y S (partículas Sr-Pb-S) con impurezas de Fe y Zn (**figura 5.20**); y que probablemente son mezclas mecánicas de dos fases, anglesita y celestita, que fueron plenamente identificados por DRX en los jales de estudio.

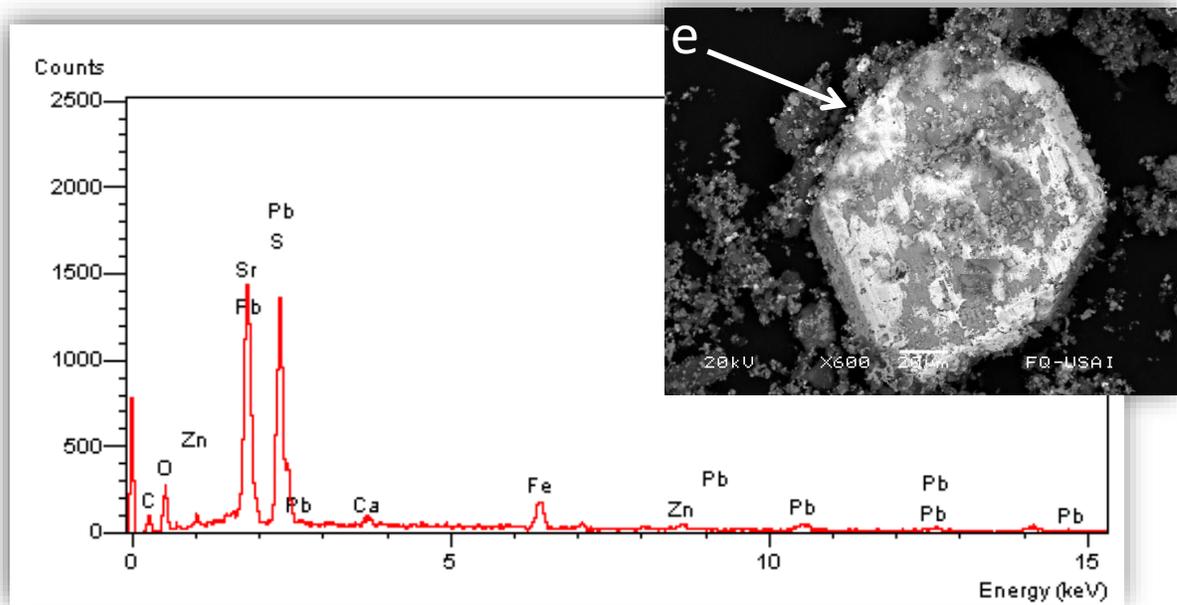


Figura 5.20 Micrografías y espectro EDS de partículas Sr-Pb-S con impurezas de Fe y Zn.

Los resultados del análisis por MEB-EDS permiten concluir que los minerales secundarios en los residuos mineros se caracterizan por el contenido, en cantidades variables, de elementos potencialmente tóxicos, por lo que constituyen una fuente secundaria de estos contaminantes, que al dispersarse por la vía hídrica y/o eólica afectan los suelos de los alrededores.

c.2 Análisis de residuos metalúrgicos por microscopía electrónica de barrido acoplada con espectrometría de rayos X por energía dispersa (MEB-EDS)

Los análisis por MEB-EDS permitieron la identificación de cuatro diferentes tipos de partículas de acuerdo con su composición química.

- **Fe-Partículas**

En las muestras de los residuos de la zona metalúrgica, los análisis por MEB-EDS indican la presencia de partículas en cuya composición química sobresale el Fe (Fe-partículas) con contenidos importantes de S, As, Cu, Pb y Zn (**figura 5.21**). Los análisis semi-cuantitativos por MEB-EDS en la Fe-partículas indican contenidos variables de Fe y de los elementos potencialmente tóxicos como el As, Cd, Cu, Pb y Zn (**figura 5.22**).

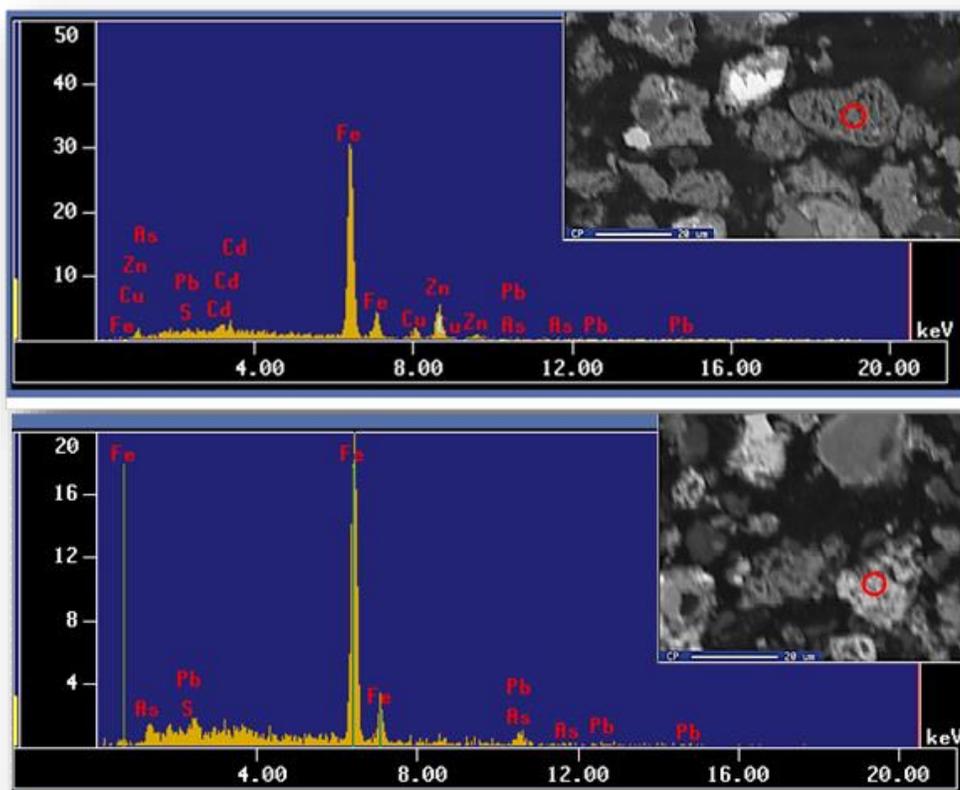


Figura 5.21 Micrografías y espectro EDS de Fe-partículas con contenidos importantes de As, Cd, Pb, Cu y Zn.

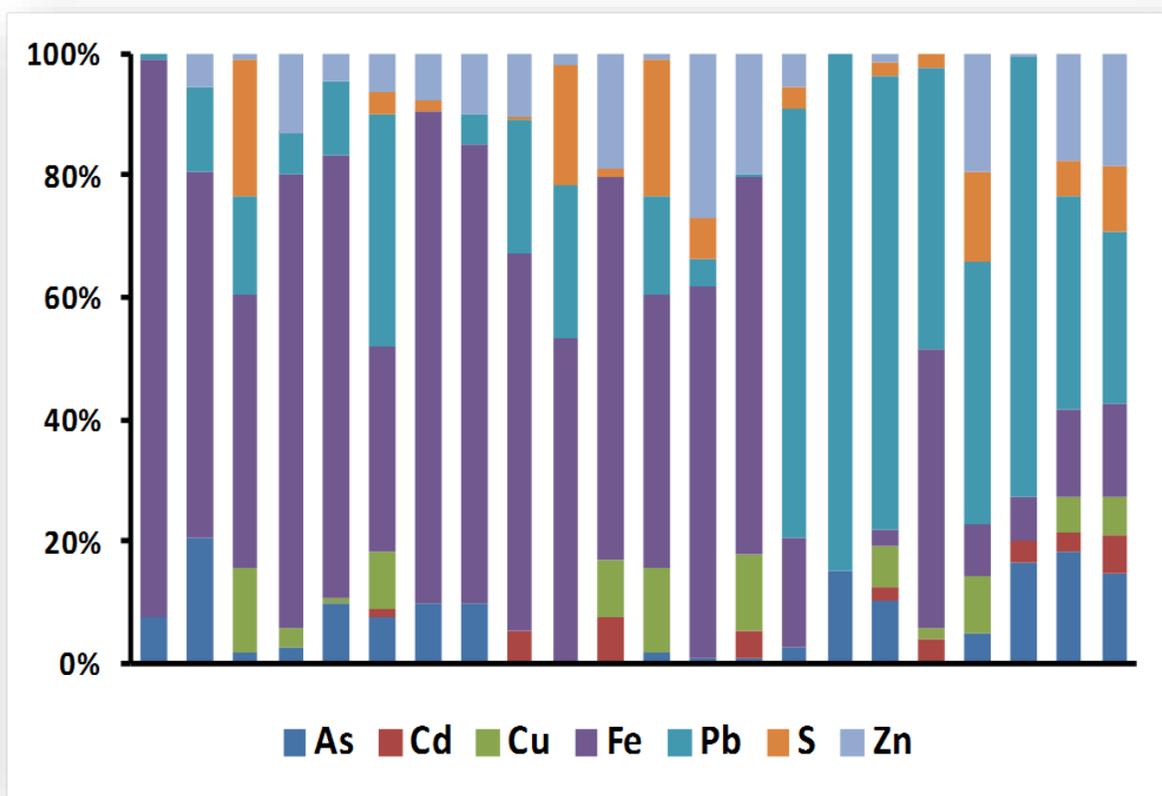


Figura 5.22 Contenido de EPT en Fe-partículas en muestras de residuos en la zona metalúrgica.

El mapeo elemental detallado (**figura 5.23**), en muestras de la zona metalúrgica en las que abundan las Fe-partículas, indican una fuerte asociación entre el Fe y los elementos potencialmente tóxicos (EPT) como el As y Pb. También se observa una asociación muy débil entre el Fe y los EPT como Cd, Cu, Zn. En esta misma imagen se puede observar el poco contenido de S en las Fe- As- Pb partículas.

Estos resultados permiten suponer que los Fe-oxihidróxidos están reteniendo a los elementos potencialmente tóxicos como el As y Pb, principalmente vía sorción, que, como ya se ha mencionado, es un fenómeno ampliamente reportado en estos ambientes por numerosos autores (Lin, 1997; Foster et al. 1998; McGregoret al., 1998; Moncur et al., 2005; Savage et al., 2000; Romero et al., 2007).

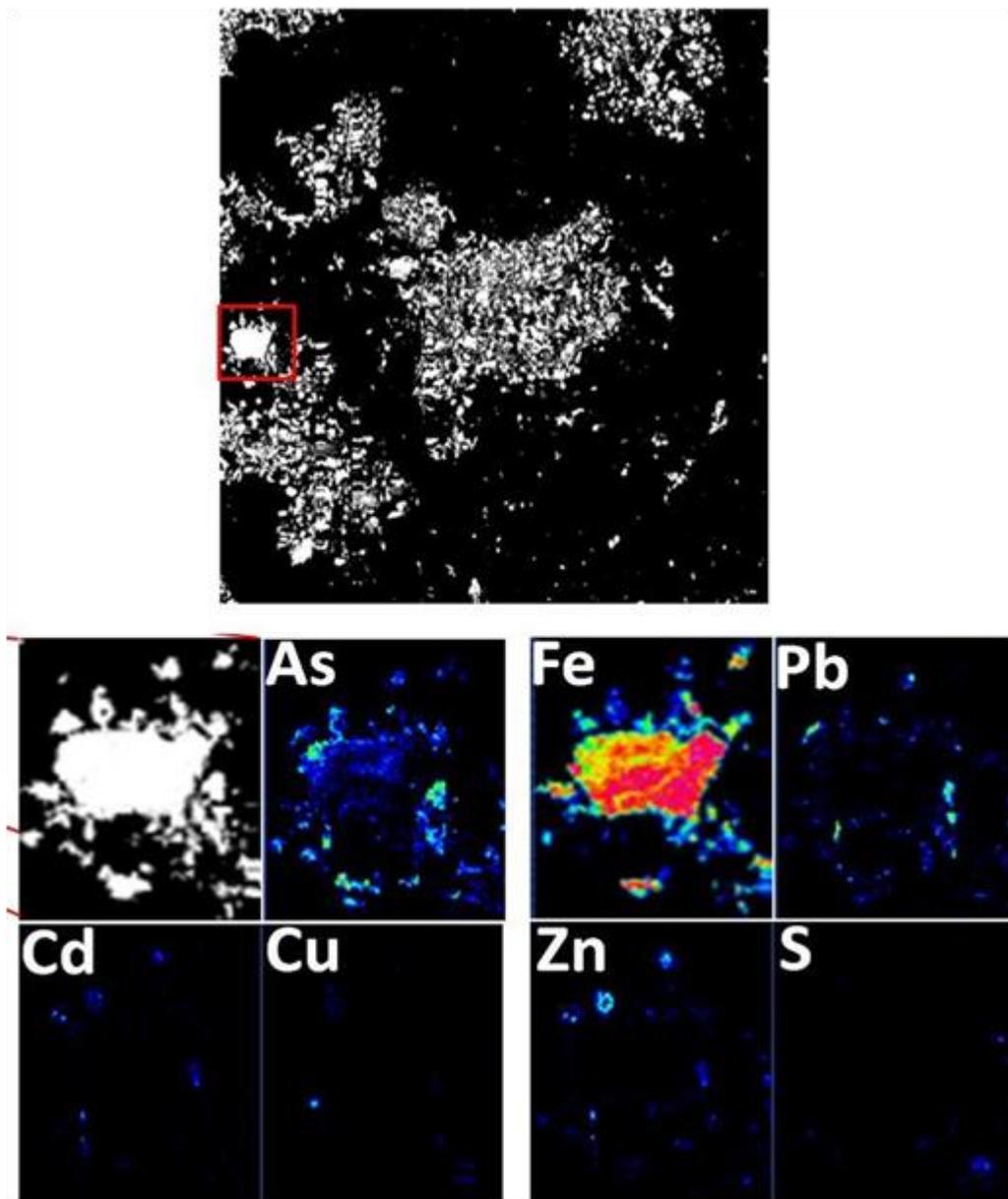


Figura 5.23 Detalle del mapeo elemental en residuos metalúrgicos que se caracterizan por la abundancia de Fe-partículas y muy poco azufre (S).

- **Fe-Pb-S Partículas**

En las muestras de los residuos metalúrgicos los análisis por MEB-EDS indican la presencia de partículas en cuya composición química sobresale el Fe, S y Pb (Fe-Pb-S partículas) con contenidos importantes de As, Cu, Zn (**figura 5.24**).

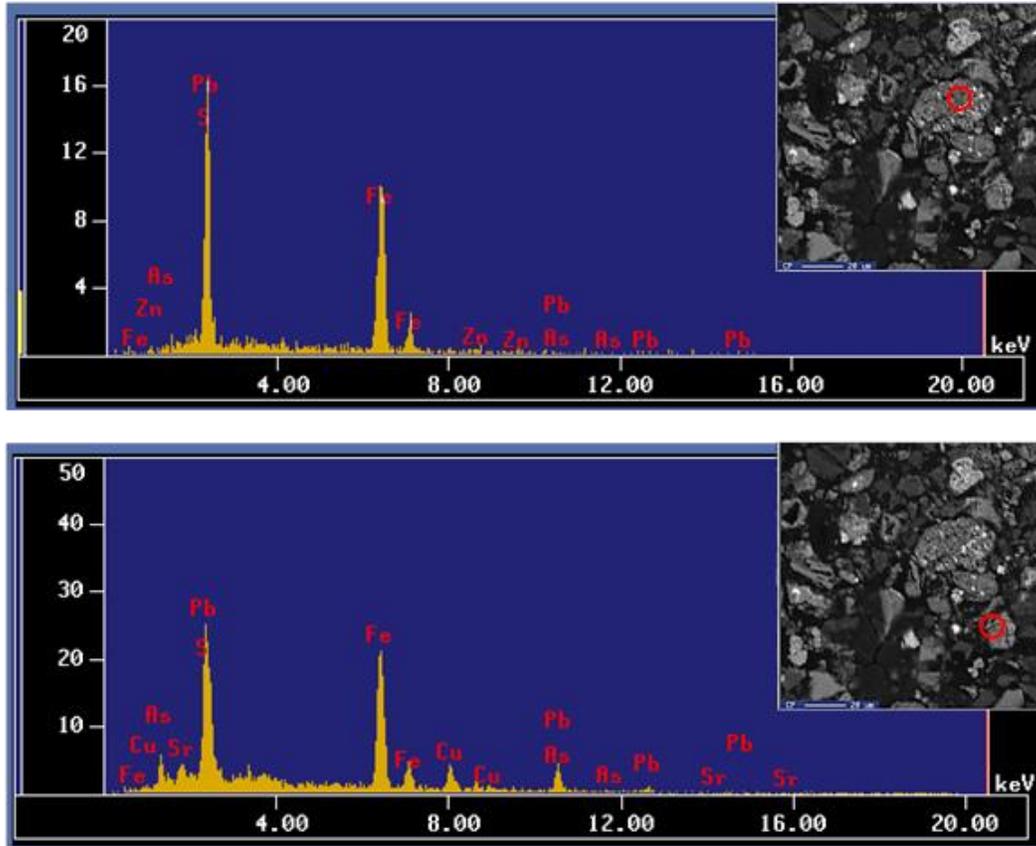


Figura 5.24 Micrografías y espectro EDS de Fe – S - Pb partículas con contenidos importantes de As – Cu - Zn.

Los resultados del mapeo elemental (**figuras 5.25** y **5.26**) en este tipo de muestras indican fuerte asociación de As, Cd, Cu, Pb y Zn con las Fe-Pb-S partículas. Estos resultados sugieren que dichas partículas son heterogéneas y, probablemente mezclas mecánicas de cuatro minerales secundarios, Fe-oxihidróxidos (Hematita: Fe_2O_3 Magnétita: Fe_3O_4 y goethita: $\alpha\text{-FeO(OH)}$), anglesita (PbSO_4), jarosita ($\text{KFe}_3[\text{SO}_4]_2(\text{OH})_6$) y beudantita ($\text{Pb(Fe)}_3(\text{AsO}_4)(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$), que fueron identificados por DRX en los jales de estudio.

Los resultados semi-cuantitativos EDS permiten concluir que estos minerales secundarios, que han precipitado en los residuos metalúrgicos, han atrapado a los elementos potencialmente tóxicos de interés (As, Cd, Cu, Pb y Zn).

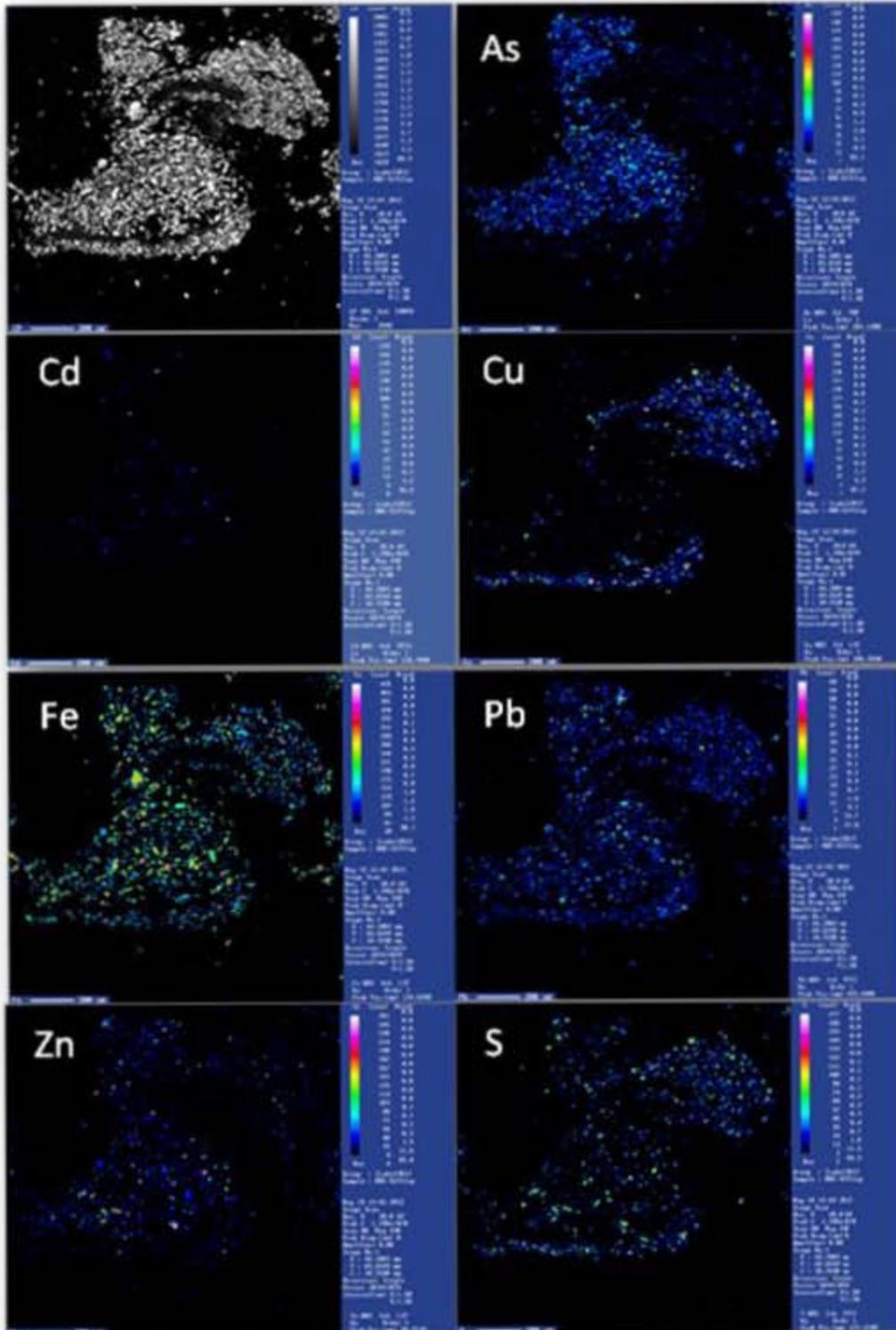


Figura 5.25 Mapeo elemental en muestras de residuos metalúrgicos que se caracterizan por la abundancia de Fe-Pb-S-partículas.

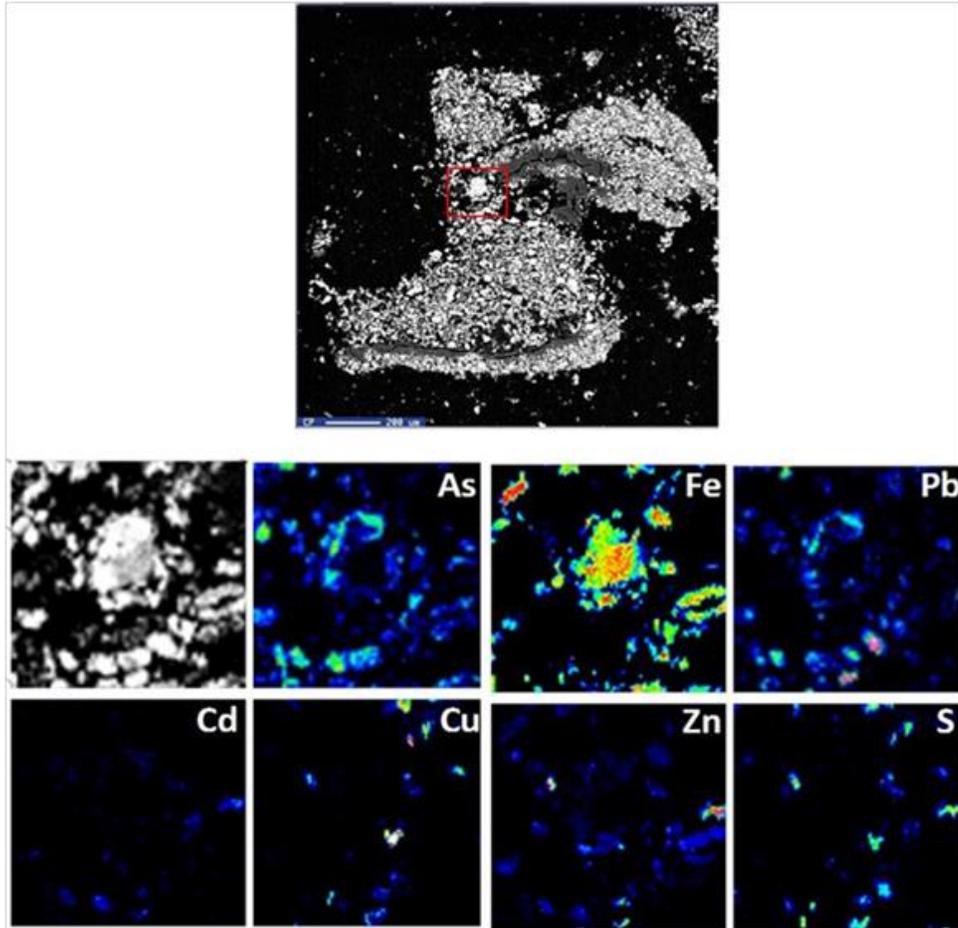


Figura 5.26 Detalle del mapeo elemental en muestras de residuos metalúrgicos que se caracterizan por la abundancia de Fe-Pb-S-partículas.

En el caso de los Fe-oxihidróxidos se puede interpretar que éstos han retenido en su estructura a los elementos potencialmente tóxicos debido probablemente, a procesos de sorción.

Por otro lado, la formación de anglesita, como producto de la oxidación de la galena, es uno de los mecanismos más documentados que controlan la movilidad del plomo en ambientes ácidos (Lin 1997).

La beudantita es un mineral secundario que ha sido reportado como un importante control de la movilidad del As y Pb; se forma en ambientes naturales y mineros durante la oxidación de sulfuros metálicos (Roussel et al., 2000), pertenece a la familia de los minerales alunita-jarosita, que son estables en un amplio intervalo de valores de pH y Eh y

que pueden contener metales pesados (Cu y Zn) en su estructura debido a procesos de coprecipitación (Romero et al., 2007).

En el caso de la jarosita se ha reportado que el As (como arseniato) puede desplazar al ion sulfato de la estructura cristalina de este mineral y consecuentemente sustituirlo (Foster et al., 1998), lo que constituye un importante mecanismo que controla de movilidad del As en ambientes minero-metalúrgicos. Finalmente, también se ha reportado que el Pb, Zn y Cu pueden co-precipitar en la jarosita, (Gieré et al., 2003; McGregor et al., 1998), lo que explicaría la presencia de estos metales pesados en su estructura cristalina.

- **Pb-S Partículas**

En las muestras de los residuos metalúrgicos, los análisis por MEB-EDS también indican la presencia de partículas en cuya composición química sobresale el Pb y S (Pb-S partículas) con contenidos importantes de As, Cu, Zn (**figura 5.27**). Estos resultados sugieren que dichas partículas pueden corresponder al mineral primario galena (PbS) o bien al mineral secundario denominado anglesita (PbSO₄), ambos debidamente identificados por DRX en estas muestras.

Como ya se afirmó anteriormente, la anglesita es el producto de la oxidación de la galena y es uno de los mecanismos más documentados que controlan de movilidad del plomo en ambientes ácidos (Lin, 1997). Sin embargo, la presencia de As, Cu y Zn en la estructura de la anglesita no ha sido reportada, de acuerdo con la búsqueda bibliográfica realizada en este estudio. Pero, considerando el hecho de que el As (como arseniato) puede desplazar al ion sulfato de la estructura cristalina de la jarosita y consecuentemente sustituirlo (Foster et al., 1998), es razonable especular que el arsénico (como arseniato) puede intercambiarse con el ion sulfato de la anglesita. Por otro lado, la presencia de los metales pesados como el Cu y Zn en la estructura de la anglesita se podría explicar por la sustitución con el Pb de la anglesita debido a que presentan cargas similares.

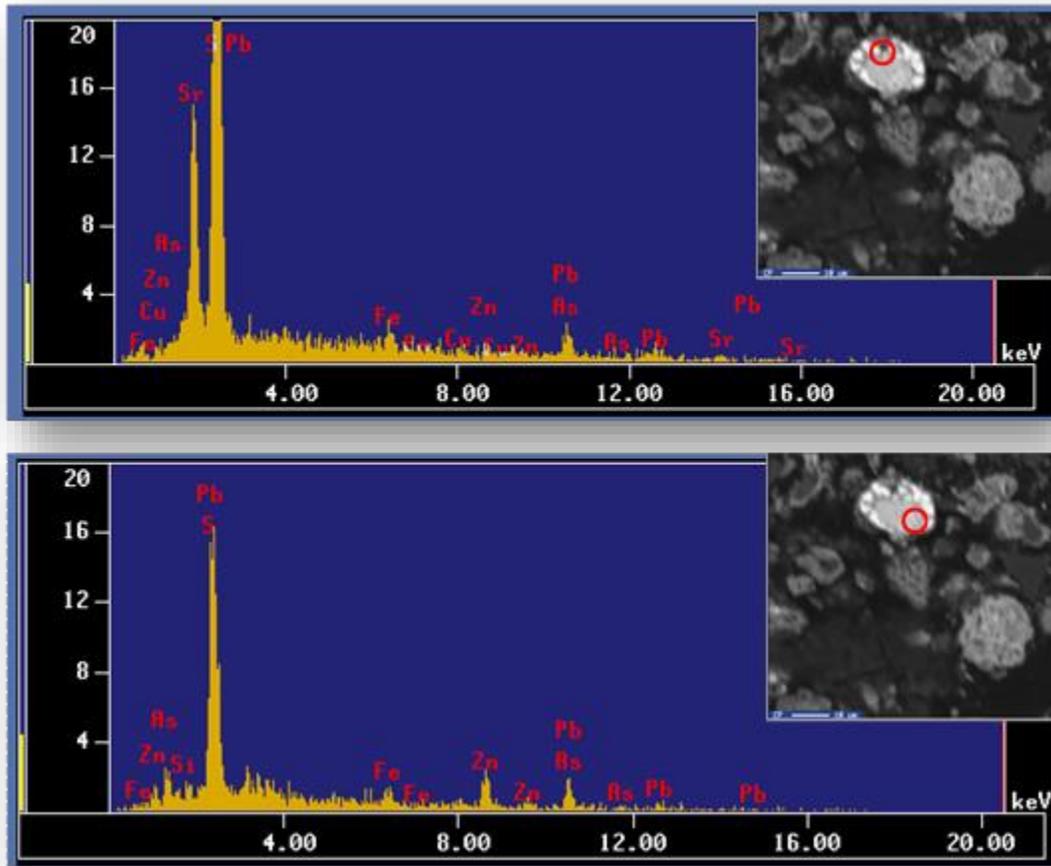


Figura 5.27 Micrografías y espectro EDS de Pb-S partículas con contenidos importantes de As, Cu y Zn.

- **Fe-S Partículas**

Los análisis por MEB-EDS en las muestras de los residuos metalúrgicos, también indican la presencia de partículas en cuya composición química sobresale el Fe y S (Fe-S partículas) con contenidos importantes de Cu y Zn (**figura 5.28**).

Estos resultados sugieren que estas partículas pueden corresponder a los minerales primarios como pirita (FeS_2) y pirrotita ($\text{Fe}_{(1-x)}\text{S}$) o a minerales secundarios como la melanterita ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) o rozenita ($\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$). Estos cuatro minerales, también fueron identificados por DRX en estas muestras.

Así mismo, estas observaciones MEB-EDS también permiten interpretar que la presencia de Zn o Cu en las Fe-S partículas se debe a la presencia de esfalerita enriquecida en Fe (marmatita: $(\text{Zn,Fe})\text{S}$) y de la calcopirita (FeCuS). Es importante resaltar que aunque la presencia de calcopirita no fue identificada por DRX, la esfalerita si se pudo identificar por esta técnica.

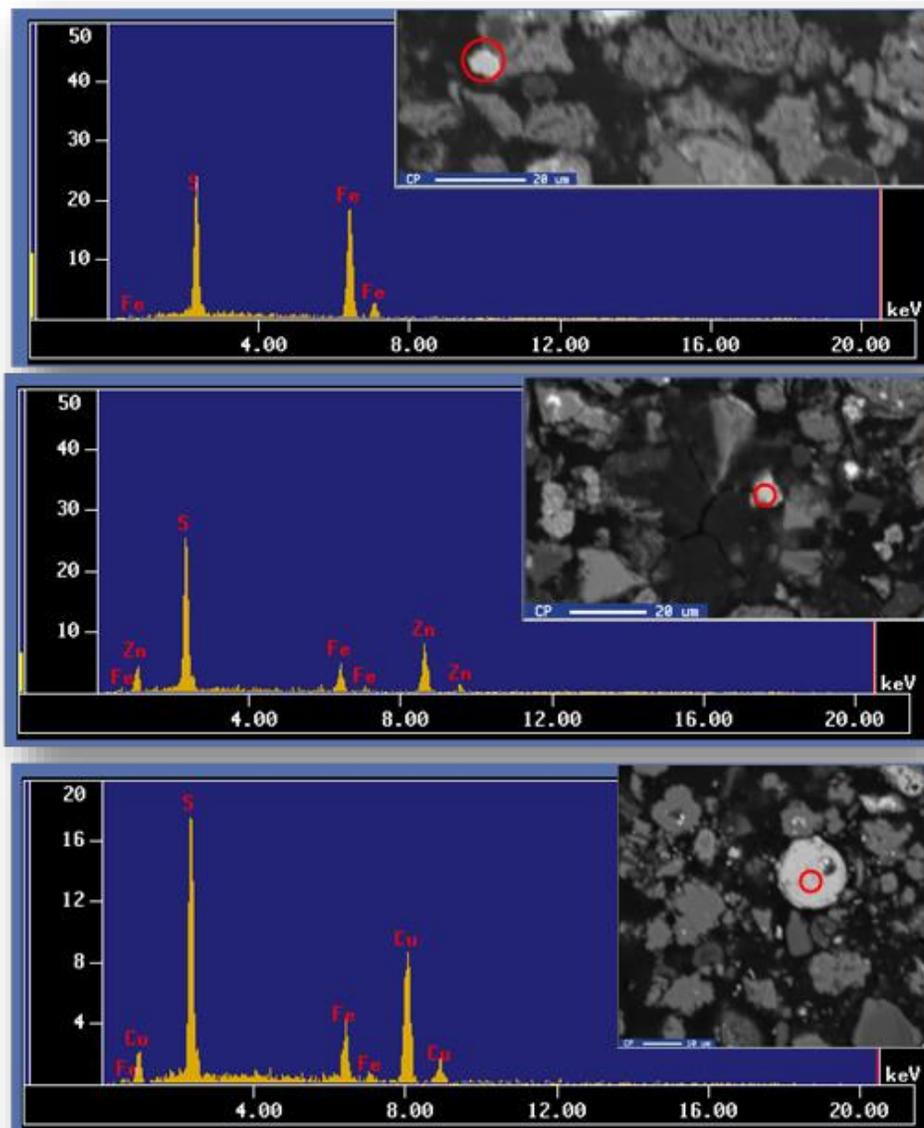


Figura 5.28 Micrografías y espectros EDS de Fe-S partículas con contenidos importantes de Zn y Cu.

- **Si-Al Partículas**

En los mismos análisis por MEB-EDS, también se observó la presencia de partículas en cuya composición química sobresale el Si y Al (Si-Al partículas) con contenidos importantes de Ca y K (**figura 5.29**).

Estos resultados sugieren que esas partículas pueden corresponder a minerales del grupo de los aluminosilicatos, tales como plagioclasa ((Na,Ca)Al₂Si₂O₈), feldespato potásico KAl₃Si₃O₁₀(OH)₂ o filosilicatos, en general.

Es importante resaltar la presencia de Fe, Pb, Zn y As en estas Si-Al partículas, lo que sugiere que están siendo retenidas en la superficie de estos compuestos. La retención de metales y As en filosilicatos también ha sido reportada en la literatura (Frost y Giffin, 1976; Manning y Goldberg, 1997; Celis et al., 2000; Malferrari et al., 2007).

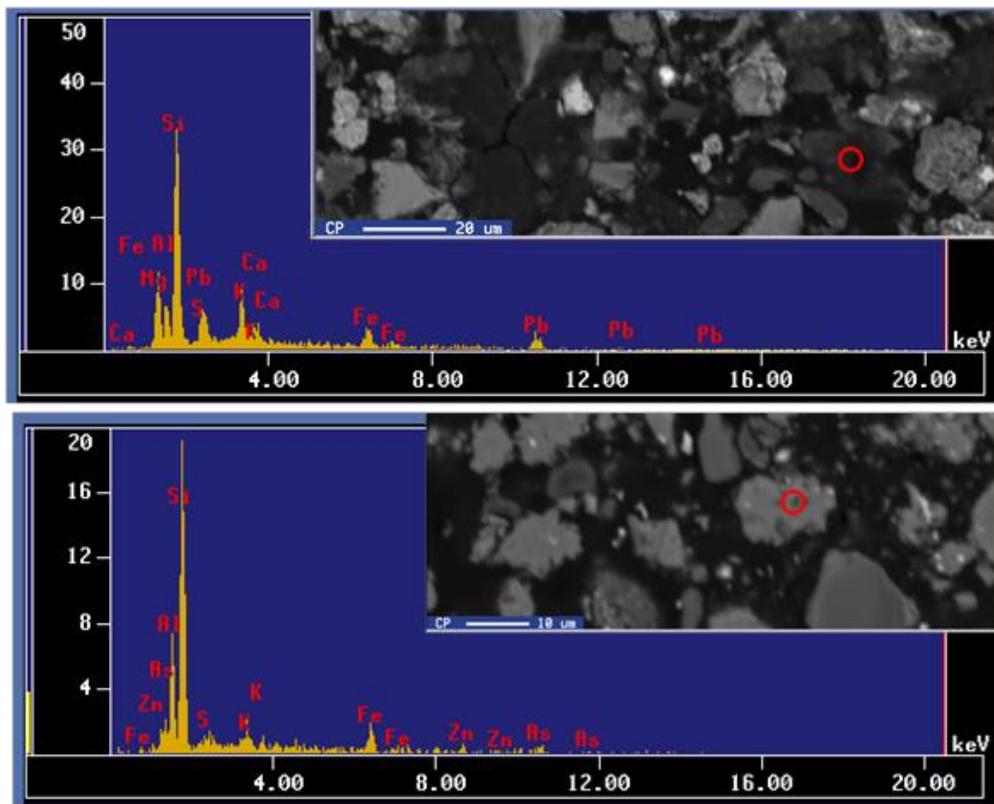


Figura 5.29 Micrografías y espectros EDS de Si-Al partículas con contenidos importantes de Ca y K.

Al igual que en la zona minera, los resultados del análisis por MEB-EDS permiten concluir que los minerales secundarios en los residuos metalúrgicos se caracterizan por el contenido, en cantidades variables, de elementos potencialmente tóxicos, por lo que constituyen una fuente secundaria de estos contaminantes, que al dispersarse por la vía hídrica y/o eólica afectan los suelos de los alrededores.

5.3.2.d Naturaleza de la relación entre la susceptibilidad magnética y las concentraciones totales de EPT en las dos zonas de estudio.

De acuerdo con Dearing (1999), en las muestras ambientales se pueden encontrar diferentes minerales magnéticos:

- (i) Ferrimagnéticos que se caracterizan por valores de susceptibilidad magnética (SM) fuertemente positivos (valores altos). Entre los minerales ferrimagnéticos más comunes están algunos Fe-oxihidróxidos como la magnetita y maghemita, y algunos sulfuros como la pirrotita.
- (ii) Antiferrimagnéticos que se caracterizan por valores de SM moderadamente positivos (valores intermedios). Entre los minerales antiferrimagnéticos más comunes están algunos Fe-oxihidróxidos como la hematita y goethita.
Adicionalmente, algunos autores reportan que la K- jarosita es un mineral antiferrimagnético (Inami et al., 2000).
- (iii) Paramagnéticos que se caracterizan por valores de SM débilmente positivos (valores bajos). Entre los minerales paramagnéticos más comunes están algunos sulfuros como la pirita y una gran variedad de Fe-aluminosilicatos como la biotita, olivino, También se asocian a los minerales paramagnéticos los sulfatos de Fe.
- (iv) Diamagnéticos que se caracterizan por valores de SM débilmente negativos. Entre estos minerales diamagnéticos más comunes están el cuarzo, feldespatos y calcita.

Considerando lo anterior, entonces se asume que la SM de una muestra ambiental es la suma de todos los valores de SM correspondientes a los minerales magnéticos que la componen: ferrimagnéticos, antiferrimagnéticos y paramagnéticos.

Los valores de la SM en los residuos y suelos afectados de las dos zonas de estudio varían en un amplio intervalo, lo que indica una composición heterogénea en cuanto al tipo y contenido de minerales magnéticos.

d.1 Zona minera

La SM en los residuos mineros varía entre $6.7 - 1\,407.8 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$; mientras que en los suelos varía entre 24.5 y $282.4 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$ (ver **tablas 5.1** y **5.2**).

d.1.1 Residuos mineros (jales)

Los valores de SM en los jales son variados y dependen del estado de oxidación de los mismos, su aumento sigue el siguiente orden, según el grado de oxidación:

jales inalterados grises < jales oxidados café < jales oxidados rojos.

- En los jales inalterados grises los valores de SM varían entre 6.7 y $36.6 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$ con un valor promedio de $23.4 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$.

Estos valores de SM podrían corresponder a la pirita, principalmente y en menor proporción a la hematita. De acuerdo con los análisis por DRX, en estos jales, la pirita es uno de los minerales predominantes y la hematita fue identificada en menor proporción (**tabla 5.11**, **figura 5.11**), por lo que considerando la cantidad relativa de estos minerales y su naturaleza magnética (la pirita es paramagnética y la hematita es antiferrimagnética) se puede asumir que su presencia combinada, explica los valores de SM relativamente bajos determinados en este estudio.

Es importante resaltar que en términos de valores promedio, las concentraciones de los elementos potencialmente tóxicos en los jales grises inalterados son relativamente altas (As = 261 mg/kg, Cd = 86 mg/kg, Cu = 904 mg/kg, Pb = 1 411 mg/kg, Zn = 7 360 mg/kg y Fe = 3.86 %); por lo que se puede concluir que la SM

no es un buen parámetro indirecto de la presencia de EPT en los jales inalterados de color gris.

- En los jales oxidados de color café se determinaron valores de SM intermedios que varían entre 37.6 y $87.5 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$ con un valor promedio de $64.8 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$. Estos valores positivos intermedios de SM podrían corresponder principalmente a la goethita y la hematita y en menor proporción a la pirita.

De acuerdo con los análisis por DRX, en estos jales, la goethita, la hematita y la pirita son minerales predominantes en su composición mineralógica (**tabla 5.11, figura 5.11**), por lo que considerando la cantidad relativa de estos minerales y su naturaleza magnética (la goethita y la hematita son antiferrimagnéticas y la pirita paramagnética), se puede asumir que su presencia combinada explica los valores intermedios de SM determinados en este estudio.

Por otro lado, en estos jales se identificó esfalerita por DRX y por MEB-EDS se observó la presencia de Fe en varias partículas en cuya composición química sobresale Zn-S (**figura 5.18**), lo que permite especular sobre la presencia de la marmatita “(Zn,Fe)S”, que es un mineral clasificado como paramagnético (Engelhardt et al., 2005), por lo que su presencia también podría explicar parcialmente los valores intermedios de SM determinada en estos jales oxidados café.

En términos de valores promedio, las concentraciones totales de EPT en los jales oxidados café son más altas que las determinadas en los jales inalterados grises (As = 323 mg/kg, Cd = 108 mg/kg, Cu = 552 mg/kg, Pb = 1 046 mg/kg, Zn = 7 028 mg/kg y Fe = 3.37 %). Como ya se reportó en la **sección c.1** de este capítulo, los minerales secundarios del grupo Fe-oxihidróxidos, que incluyen a la goethita y hematita, y las Zn-S-partículas (posible marmatita) contienen en su estructura elementos potencialmente tóxicos, como el As, Cd, Cu y Zn, en cantidades variables (**figura 5.13 y 5.18**). Por lo anterior, se puede concluir que la SM es un buen parámetro indirecto de la presencia de EPT en jales oxidados de color café.

- En los jales oxidados rojos se determinaron valores de SM relativamente altos que varían entre 501.5 y $1\,407.8 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$ con un valor promedio de $983.98 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$.

Lo análisis de DRX permitieron identificar a la hematita, goethita y jarosita como los minerales predominantes en estos jales (ver **tabla 5.11** y **figura 5.11**), que son clasificados como minerales antiferrimagnéticos; lo que explica parcialmente los altos valores de SM determinados en estos jales oxidados rojos.

Sin embargo, los valores máximos de SM, sugieren que además de los minerales antiferrimagnéticos identificados, estos residuos deben contener minerales ferrimagnéticos, como la magnetita, que se caracterizan por valores de SM fuertemente positivos (Dearing, 1999). Sin embargo, la magnetita no fue identificada en estos residuos.

De tal manera que los altos valores de SM, se pueden explicar por la presencia de otros minerales magnéticos poco comunes en ambientes naturales. En estos jales oxidados de color rojo se identificó por DRX (**tabla 5.11** y **figura 5.11**) la presencia de celestita (SrSO_4) y el análisis por MEB-EDS indicó la presencia de Fe y Pb en partículas donde predomina el Sr y S (**figura 5.20**), lo que nos permite inferir que se trata de celestita enriquecida en Fe con contenidos importantes de Pb. Estas Sr-S-partículas son químicamente similares a las ferrihidritas de Sr ($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$) que han sido reportadas como minerales muy magnéticos (Ürögioba et al., 2006) y que posiblemente estén reteniendo al Pb por procesos de co-precipitación o intercambio catiónico.

En términos de valores promedio, las concentraciones totales de EPT son mayores en los jales oxidados rojos (As = 1 472 mg/kg, Cd = 1 848 mg/kg, Cu = 7 361 mg/kg, Pb = 38 078 mg/kg, Zn = 85 819 mg/kg y Fe = 17.49 %), que en las determinadas en los jales oxidados café y mucho más altas que en los jales inalterados grises.

Así mismo, como ya hemos reportado en la **sección c.1** de este capítulo, los minerales secundarios de Fe (Fe-oxihidróxidos y jarosita) contienen en su estructura

elementos potencialmente tóxicos, en cantidades variables como el As, Cd, Cu y Zn (**figura 5.13- 5.16**), lo que posiblemente se deba a procesos de sorción, co-precipitación e intercambio iónico, que son fenómenos geoquímicos reportados en este tipo de residuos oxidados (Lin, 1997; Foster et al., 1998; McGregor et al., 1998; Moncur et al., 2005; Savage et al., 2000; Romero et al., 2007).

Por lo anterior, se puede concluir que la SM es un buen parámetro indirecto de la presencia de EPT en los jales oxidados de color rojo.

d.1.2 Suelos de la zona minera

En estos suelos los valores de SM varían en un amplio intervalo ($24.5 - 282.4 \times 10^{-8}$ m³/kg). Así mismo, las concentraciones totales de EPT, también varían en un amplio intervalo (As = No detectado – 4 030 mg/kg, Cd = No detectado – 2 440 mg/kg, Cu = No detectado – 4 030 mg/kg, Pb = 20 – 9 250 mg/kg, Zn = 90 – 72 880 mg/kg, Fe = 0.89 – 6.47 %) (**tabla 5.2**).

Esta amplia variación de la SM y de las concentraciones totales de EPT sugiere diferente grado de contaminación debido a la dispersión de los diferentes tipos de jales del depósito estudiado.

La presencia de algunos minerales antiferrimagnéticos (hematita y jarosita) y paramagnéticos (pirita) en los suelos (**tabla 5.11** y **figura 5.11**) con su contenido variable de elementos potencialmente tóxicos (**figuras 5.13 – 5.16**), producto de la dispersión de los jales que los están afectando, podría explicar los valores intermedios y altos de SM determinados en las muestras de suelos de la zona minera; y además los valores altos de las concentraciones totales de EPT.

Los valores más altos de la SM y de las concentraciones totales de EPT se determinaron en muestras de suelos ubicados alrededor del depósito de jales a distancias entre 100 y 300 m.

Por otro lado, los valores más bajo de SM y de las concentraciones totales de EPT se determinaron en los suelos localizados a mayores distancias y fuera de la influencia de los jales (en sitios topográficamente más altos y fuera de la dirección preferencial de vientos), lo cual indica que no están contaminados por la dispersión de los jales.

Por lo anterior, se puede concluir que la SM es un buen parámetro indirecto de la presencia de EPT en los suelos contaminados principalmente por la dispersión de los jales oxidados de la zona de estudio.

d.2 Zona metalúrgica

d.2.1 Residuos metalúrgicos

Los valores de SM en los residuos metalúrgicos son relativamente altos y varían entre 65 y $4\,894 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$ con un valor promedio de $1\,482 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$ (ver **tabla 5.3**).

Entre los minerales magnéticos los análisis de DRX permitieron identificar a algunos sulfuros como la pirita y pirrotita; algunos Fe-oxihidróxidos como la magnetita, hematita y goethita; y finalmente algunos sulfatos como la jarosita (ver **tabla 5.12** y **figura 5.12**).

De estos minerales magnéticos la pirrotita y la magnetita son clasificados como ferrimagnéticos (Dearing, 1999), lo que junto a los antiferrimagnéticos (hematita, goethita y jarosita) y paramagnéticos (pirita) explican los altos valores de SM determinados en estos residuos metalúrgicos.

Por otro lado, entre los sulfatos identificado por DRX, sobresale la beudantita, que aunque no se ha reportado como mineral magnético, al contener Fe^{3+} en su estructura y pertenecer al grupo de los minerales de la jarosita, se puede asumir que es un mineral antiferrimagnético.

Como ya hemos reportado, las concentraciones totales de los elementos potencialmente tóxicos (EPT) analizados, varían en un amplio intervalo (As = 648 – 83 027 mg/kg; Cd = 30 – 2 858 mg/kg; Cu = 993 – 86 411 mg/kg; Pb = 906 – 71 021 mg/kg, Zn = 599 – 175 945 mg/kg y Fe = 1.16 – 28.76 %, ver **tabla 5.3**). Así mismo, en la **sección c.2** de este capítulo, hemos demostrado que los minerales secundarios de Fe (Fe-oxihidróxidos, jarosita y beudantita) contienen en su estructura elementos potencialmente tóxicos, en cantidades variables, como el As, Cd, Cu y Zn (**figura 5.21 – 5.26**), lo que posiblemente se deba a procesos de sorción, co-precipitación e intercambio iónico, que son fenómenos geoquímicos reportados en este tipo de residuos oxidados (Lin, 1997; Foster et al., 1998; 1997; McGregoret al., 1998; Moncur et al., 2005; Savage et al., 2000; Romero et al., 2007).

Por lo anterior, se puede concluir que la SM es un buen parámetro indirecto de la presencia de EPT en los residuos metalúrgicos.

d.2.2 Suelos de la zona metalúrgica

En estos suelos los valores de SM varían en un amplio intervalo de 16 a 734×10^{-8} m³/kg. Así mismo, las concentraciones totales de EPT, en estos suelos, también varían en un amplio intervalo: As = 15 – 10968 mg/kg, Cd = No detectado – 691 mg/kg, Cu = 29 – 64578 mg/kg, Pb = 38 – 13568 mg/kg, Zn = 66 – 112979 mg/kg, Fe = 0.7 – 4.4% (ver **tabla 5.4**).

Esta amplia variación de la SM y de las concentraciones totales de EPT sugiere diferente grado de contaminación debido a la dispersión de los residuos metalúrgicos.

La presencia de algunos minerales ferrimagnéticos (magnetita) y antiferrimagnéticos (hematita, goethita y jarosita) en estos suelos (**tabla 5.12** y **figura 5.12**), con su contenido variable de elementos potencialmente tóxicos (**figuras 5.21 – 5.26**), producto de la dispersión de los residuos metalúrgicos que los están afectando, podría explicar los valores intermedios y altos de SM determinados en las muestras de suelos de la zona metalúrgica; y además los valores altos de las concentraciones totales de EPT.

Los mayores valores de la SM y de las concentraciones totales de EPT se determinaron en muestras de suelos ubicados alrededor de los depósitos de residuos metalúrgicos. Mientras que, los valores más bajos de SM y de las concentraciones totales de EPT se determinaron en los suelos localizados a mayores distancias y fuera de la influencia de los residuos (en sitios topográficamente más altos y fuera de la dirección preferencial de vientos), lo cual indica que no están contaminados por la dispersión de los residuos.

Por lo anterior, se puede concluir que la SM es un buen parámetro indirecto de la presencia de EPT en los suelos contaminados por la dispersión de los residuos metalúrgicos en la zona de estudio.

d.3 Naturaleza de la correlación entre el Fe y la SM

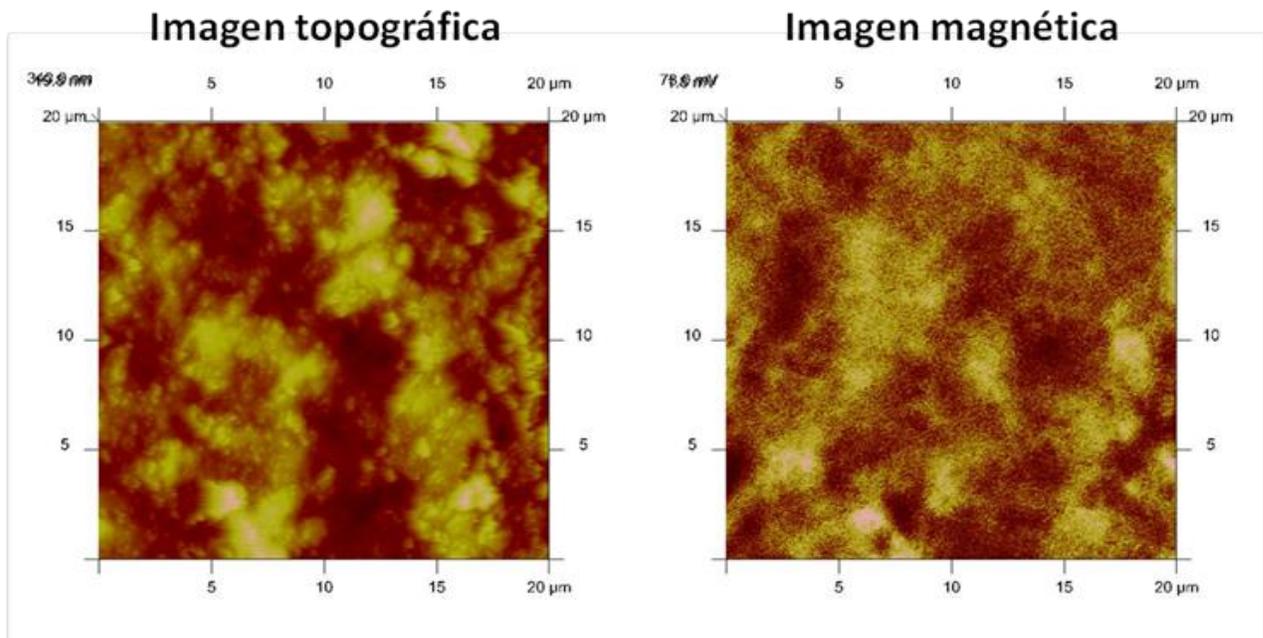
El coeficiente de correlación entre las concentraciones totales de Fe y la susceptibilidad magnética varía entre 0.76 para la zona minera y 0.57 para la zona metalúrgica. Estos valores de correlación sugieren la presencia de compuestos o minerales que contienen Fe magnético y Fe no magnético.

Con el fin de explicar la presencia de compuestos o minerales que contienen Fe magnético y Fe no magnético se analizaron muestras con abundante Fe total con la técnica MFM (microscopio de fuerza magnética).

Las **figuras 5.30 y 5.31**, muestran las imágenes obtenidas en el MFM, para la zona minera y metalúrgica, respectivamente. La imagen de la izquierda de estas figuras corresponde al relieve topográfico de la muestra; mientras que la imagen del lado derecho corresponde a la respuesta del Fe magnético en la muestra analizada.

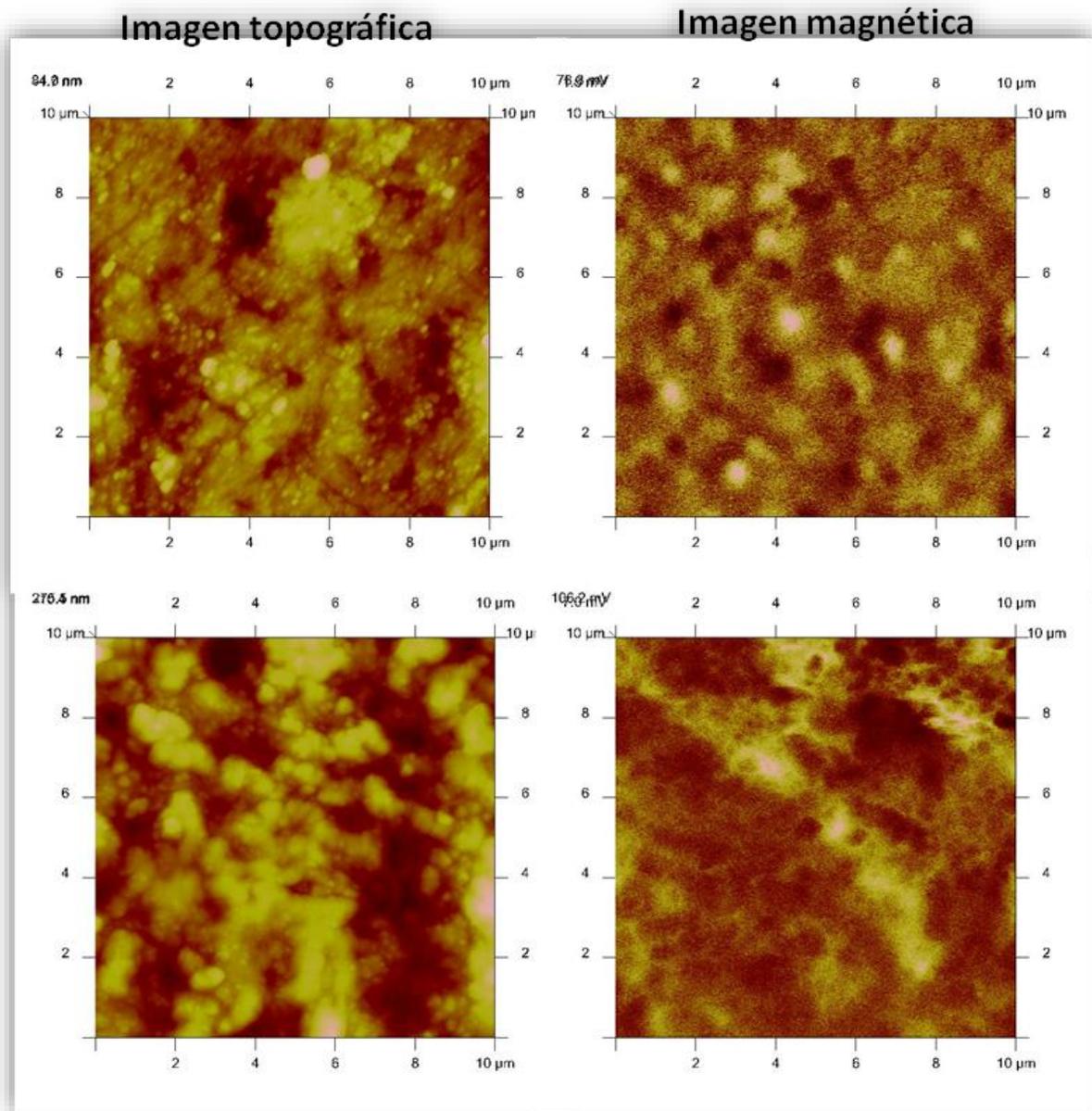
En estas dos figuras podemos observar que la imagen topográfica (imagen de la izquierda) indica una superficie rugosa que presenta regiones del material que sobresale de la superficie; y que es diferente a la imagen de respuesta magnética (imagen de la derecha), lo que indica que la respuesta magnética del Fe es confiable ya que no depende del relieve de la muestra.

Las imágenes de MFM indican la presencia de Fe magnético y Fe no magnético; lo que explicaría los coeficientes de correlación entre las concentraciones de Fe y la SM en las muestras de los dos sitios de estudio. De acuerdo con los resultados de DRX y observaciones de MEB-EDS el Fe magnético está asociado a minerales ferrimagnéticos (pirrotita, magnetita), antiferromagnéticos (hematita, goethita, jarosita y beudantita) y paramagnéticos (pirita, marmatita, calcopirita). En cambio, el Fe no magnético parece estar asociado a minerales diamagnéticos con contenido importantes de Fe como lo demuestra la existencia de Si-Al-partículas con contenidos de Fe, que se interpreta como la presencia de feldespatos o filosilicatos que son minerales diamagnéticos (ver **figura 5.29**).



Nota: En la imagen topográfica se muestran zonas altas (tonos claros) y zonas bajas o depresiones (tonos oscuros) que conforman el relieve, la magnética presenta dominios positivos (zonas claras) y dominios negativos (zonas oscuras).

Figura 5.30 Imágenes topográfica y de dominios magnéticos de minerales de Fe en la zona minera.



Nota: En la imagen topográfica se muestran zonas altas (tonos claros) y zonas bajas o depresiones (tonos oscuros) que conforman el relieve, la magnética presenta dominios positivos (zonas claras) y dominios negativos (zonas oscuras).

Figura 5.31 Imágenes topográfica y de dominios magnéticos de minerales de Fe en la zona metalúrgica.

5.3.2.e. Naturaleza de la relación entre la conductividad eléctrica y las concentraciones totales de EPT definida previamente a través del análisis estadístico.

e.1 Conductividad eléctrica (CE) y sulfuros metálicos.

Como ya se reportó en las **tablas 5.1 y 5.2**, en los jales la conductividad eléctrica (CE) varía entre 502 y 2 590 $\mu\text{S}/\text{cm}$; y en los residuos metalúrgicos varía entre 123 y 4 120 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

Los altos valores de CE en los residuos mineros y metalúrgicos se debe probablemente a la presencia de sulfuros metálicos identificados por DRX (**tabla 5.11 y 5.12**), que son buenos conductores eléctricos (Blowes, 1997; Campell y Fitterman, 2000).

Sin embargo, es importante destacar que en los jales mineros adicional, a la presencia de sulfuros metálicos, los altos valores de CE se pueden deber a la presencia de reactivos residuales que se utilizan durante la concentración de los minerales con valor comercial a través del proceso de flotación selectiva de yacimientos de sulfuros de Pb-Zn, que es el caso del sitio de estudio. En el proceso de concentración de minerales con valor comercial se agrega sulfato de zinc (ZnSO_4) al molino para controlar la activación de los iones metálicos (depresión de esfalerita). Esta sal de Zn es muy soluble y puede quedar como reactivo residual en los jales generados durante el proceso, lo que contribuiría a elevar los valores de CE en los jales del sitio de estudio.

Es importante resaltar que las reacciones de oxidación-neutralización y de precipitación de minerales secundarios en los residuos mineros y metalúrgicos tiene como consecuencia el agotamiento o disminución de los sulfuros metálicos, que son buenos conductores de la electricidad, y el aumento de los Fe-oxihidróxidos o sulfatos férricos, que por el contrario no conducen la electricidad (Blowes, 1997). Sin embargo, estos mismos procesos geoquímicos permiten la liberación de especies iónicas a la solución de poro de los residuos (ver **ecuaciones. 25 - 34** de la **sección 5.3.2 c** de este tesis), lo que podría contribuir a los altos valores de conductividad eléctrica determinados en los jales y residuos metalúrgicos.

e.2 Concentración de especies iónicas en la solución de poro de los residuos mineros y metalúrgicos.

Con el propósito de valorar la concentración de especies iónicas en la solución de poro de los residuos minero y metalúrgicos, y su contribución en los relativamente altos valores de conductividad eléctrica, se prepararon lixiviados sintéticos acuosos con estos residuos.

En las **tablas 5.13 a 5.16** se presenta la estadística descriptiva de los resultados, de las concentraciones de iones mayores y de los elementos potencialmente tóxicos de interés, en los lixiviados acuosos sintéticos (los resultados totales se muestran en el **Anexo**). Estos resultados indican el predominio de las concentraciones de Ca^{2+} y SO_4^{2-} en la composición química de dichos lixiviados.

Tabla 5.13 Concentración de iones mayores en lixiviados acuosos de la zona minera.

Estadígrafo	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	F ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻
	mg/L								
Máximo	14.51	18.78	581.52	5.54	0.59	10.91	39.96	1 223.67	114.23
Mínimo	0.09	0.75	18.05	0.02	0.08	0.23	0.92	2.98	19.87
Media	3.44	3.89	246.51	1.63	0.29	2.53	6.91	515.95	39.44
Desv. Est.	3.78	5.03	219.95	1.49	0.13	2.49	11.62	471.44	24.88

Tabla 5.14 Concentración disuelta de los elementos potencialmente tóxicos de interés en lixiviados acuosos de la zona minera.

Estadígrafo	As	Cd	Pb	Cu	Fe	Zn
	mg/L					
Máximo	< L.D.	1.57.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	10.6
Mínimo	< L.D.					
Media	< L.D.	1.57	< L.D.	< L.D.	< L.D.	10.6
Desv. Est.	0	0	0	0	0	0

Tabla 5.15 Concentración de iones mayores en lixiviados acuosos de la zona metalúrgica.

Estadígrafo	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	F ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻
	mg/L								
Máximo	108.28	31.12	520.33	32.20	11.66	30.60	0.14	3 803.17	100.97
Mínimo	3.75	1.75	6.41	2.30	0.36	0.59	0.00	2.55	0.00
Media	24.15	11.29	209.10	10.95	3.50	0.63	0.02	1 118.90	24.96
Desv. Est.	32.00	9.07	210.39	9.17	3.33	8.75	0.05	1 358.50	37.20

Tabla 5.16 Concentración disuelta de los elementos potencialmente tóxicos de interés en lixiviados acuosos de la zona metalúrgica.

Estadígrafo	As	Cd	Cu	Fe	Pb	Zn
	mg/L					
Máximo	119.10	66.98	68.81	455.50	3.02	650.60
Mínimo	0.05	<LD	0.01	<LD	<LD	<LD
Media	14.03	17.03	8.53	38.01	0.09	113.90
Desv. Est.	34.70	22.54	20.62	131.48	0.89	203.00

En los residuos mineros solamente en una muestra del lixiviado acuoso de los jales oxidados rojos (pH = 4.1) se determinaron concentraciones disueltas de Cd (1.57 mg/L) y Zn (10.6 mg/L); en las demás muestras las concentraciones de los EPT fueron inferiores al límite de detección de la técnica de análisis, lo que es congruente con el hecho de que el pH de los lixiviados es prácticamente neutro y ligeramente básico, lo que no favorece la disolución de la mayoría de los minerales que contienen a los EPT.

Sin embargo, en los lixiviados de los residuos metalúrgicos se determinaron concentraciones relativamente altas de As, Cd, Cu, Fe y Zn en las muestras con valores de pH ácidos; pero en las muestras de residuos con valores de pH neutros y ligeramente básicos, las concentraciones de los EPT de interés fueron relativamente bajas y hasta no detectadas por la técnica de análisis.

Estos resultados permiten concluir que la CE podría ser un indicador indirecto para la identificación y delimitación de los residuos mineros y metalúrgicos.

e.3 Análisis de correlación entre la CE y las concentraciones disueltas de iones mayores y EPT disueltos.

En las muestras de la zona minera, se encontró una alta correlación lineal y positiva (**tabla 5.17**) entre la conductividad eléctrica (CE) con los iones de Ca^{2+} ($r = 0.74$) y SO_4^{2-} ($r = 0.76$), lo que es una evidencia robusta que la presencia de estos iones, en la solución de poro en los jales, explica los altos valores de CE. Por otro lado, entre las concentraciones de Ca^{2+} y SO_4^{2-} se encontró una correlación positiva y extremadamente alta ($r = 0.99$), lo que sugiere que la principal fuente de estos iones es la disolución del yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) que es un mineral secundario debidamente identificado, por DRX, tanto en jales inalterados como oxidados.

Como ya se mencionó, en los residuos mineros solamente en una muestra del lixiviado acuoso de los jales oxidados rojos ($\text{pH} = 4.1$) se determinaron concentraciones disueltas de Cd (1.57 mg/L) y Zn (10.6 mg/L); en las demás muestras las concentraciones de los EPT fueron inferiores al límite de detección de la técnica de análisis; lo que sugiere que la CE no es un indicador indirecto de la geodisponibilidad de los metales pesados y en consecuencia permitiría valorar la peligrosidad de estos residuos mineros.

En la zona metalúrgica los coeficientes de correlación más altos se encontraron entre CE - SO_4^{2-} ($r = 1.0$), CE - Ca^{2+} ($r = 0.95$) y CE - Mg^{2+} ($r = 0.71$), lo que indica que la presencia de estos iones en la solución de poro de los residuos metalúrgicos explica los altos valores de CE. Así mismo, se observó una alta correlación entre Ca^{2+} - SO_4^{2-} (0.94) y Mg^{2+} - SO_4^{2-} (0.68) lo que sugiere que la principal fuente de estos iones es la disolución del yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) y la hexahidrita ($\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$); que son minerales secundarios identificados por DRX en los residuos metalúrgicos (**tabla 5.18**).

Por otro lado, el análisis de correlación entre CE y los elementos potencialmente tóxicos disueltos (**tabla 5.19**), indica una correlación alta y positiva entre la CE-Cd ($r = 0.69$), CE-Cu ($r = 0.7$), CE-Fe ($r = 0.58$), CE-Pb ($r = 0.64$) y CE-Zn ($r = 0.83$): lo que revela la presencia de compuestos que contienen EPT que son relativamente solubles bajo las condiciones ambientales en los residuos metalúrgicos de la zona de estudio. Estos resultados sugieren que la CE podría ser un indicador indirecto de la geodisponibilidad de

los metales pesados y en consecuencia permitiría valorar la peligrosidad⁷ de estos residuos metalúrgicos.

Tabla 5.17 Matriz de correlación entre los iones mayores y la CE en la zona minera.

	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	F ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	CE
Na ⁺	1	0.17	-0.03	0.19	0.00	0.38	0.59	-0.05	0.12	0.02
K ⁺		1	0.19	0.45	0.66	0.74	0.35	0.16	0.33	0.02
Ca ²⁺			1	0.52	0.36	0.25	-0.22	0.99	-0.55	0.74
Mg ²⁺				1	0.24	0.68	-0.33	0.54	-0.49	0.38
F ⁻					1	0.31	0.26	0.33	0.26	-0.07
Cl ⁻						1	0.02	0.24	0.08	0.17
NO ₃ ⁻							1	-0.26	0.54	-0.21
SO ₄ ²⁻								1	-0.60	0.76
HCO ₃ ⁻									1	-0.60
CE										1

Tabla 5.18 Matriz de correlación entre la concentración de iones mayores y la CE para la zona metalúrgica.

	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	F ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	CE
Na ⁺	1	0.76	0.33	0.55	0.56	0.54	-0.28	0.24	-0.31	0.27
K ⁺		1	0.26	0.33	0.61	0.39	-0.32	0.06	-0.09	0.11
Ca ²⁺			1	0.63	0.63	0.00	-0.43	0.94	-0.56	0.95
Mg ²⁺				1	0.29	0.40	-0.40	0.68	-0.48	0.71
F ⁻					1	-0.01	-0.42	0.54	-0.41	0.55
Cl ⁻						1	-0.51	-0.04	-0.41	0.02
NO ₃ ⁻							1	-0.38	0.63	-0.42
SO ₄ ²⁻								1	-0.52	1.00
HCO ₃ ⁻									1	-0.55
CE										1

Tabla 5.19 Matriz de correlación entre la concentración disuelta de elementos potencialmente tóxicos (EPT) y la CE para la zona metalúrgica.

	CE	As	Cd	Cu	Fe	Pb	Zn
EC	1	0.19	0.69	0.7	0.58	0.64	0.83
As		1	0.07	0.06	-0.04	0.16	-0.03
Cd			1	0.17	-0.06	0.7	0.93
Cu				1	0.92	0.54	0.37
Fe					1	0.19	0.25
Pb						1	0.59
Zn							1

e.4 Suelos contaminados por la dispersión de los residuos mineros y metalúrgicos.

En suelos de la zona minera los valores de CE varían entre 67 – 2 510 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Así mismo, las concentraciones totales de EPT, en estos suelos, también varían en un amplio intervalo (As = No detectado – 4 030 mg/kg, Cd = No detectado – 2 440 mg/kg, Cu = No detectado – 4 030 mg/kg, Pb = 20 – 9 250 mg/kg, Zn = 90 – 72 880 mg/kg, Fe = 0.89 – 6.47 %, ver **tabla 5.2**).

Por otro lado, en estos suelos de la zona metalúrgica, los valores de CE varían entre 5 y 2520 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Así mismo, las concentraciones totales de EPT, en estos suelos, también varían en un amplio intervalo (As = 15 – 10 968 mg/kg, Cd = No detectado – 691 mg/kg, Cu = 29 – 64 578 mg/kg, Pb = 38 – 13 568 mg/kg, Zn = 66 – 112 979 mg/kg, Fe = 0.7 – 4.4 %).

Los mayores valores de la CE junto con las mayores concentraciones totales de EPT se determinaron en muestras de suelos ubicados alrededor inmediatos del depósito de los residuos mineros y metalúrgicos. En cambio, los valores más bajos de CE y de las concentraciones totales de EPT se determinaron en los suelos localizados a mayores distancias y fuera de la influencia de los residuos mineros y metalúrgicos (en sitios

topográficamente más altos y fuera de la dirección preferencial de vientos), lo cual indica que no están contaminados por la dispersión de los jales.

Lo anterior implica que los suelos afectados por la dispersión de los residuos mineros y metalúrgicos, además de enriquecerse en el contenido de los EPT estudiados (As, Cd, Pb, Cu, Zn y Fe) aumentan su capacidad conductora debido a la presencia de minerales conductores de electricidad como los sulfuros metálicos y la presencia de especies iónicas en la solución de poro; de tal manera que se puede concluir que la CE es un parámetro que puede ser útil para la delimitación de suelos contaminados debido a la dispersión de los residuos minero-metalúrgicos y sus elementos potencialmente tóxicos asociados como arsénico (As), cadmio (Cd) y plomo (Pb).

5.4 Parámetros indirectos (SM, CE y pH) como indicadores del índice de peligro en las dos zonas estudiadas.

5.4.1 Índice de peligro

En marzo de 2007 fue publicada, en el Diario Oficial de los Estados Unidos Mexicanos, la Norma Oficial Mexicana NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004, que establece las concentraciones máximas permisibles (CMP) de arsénico y metales pesados en suelos contaminados; de los EPT analizados en este estudio, en México se regulan el As, Cd y Pb. De acuerdo con la NOM-147, las concentraciones máximas permisibles para As, Cd y Pb son 22, 37 y 400 mg/kg respectivamente; lo que indica que concentraciones superiores a las señaladas, pueden representar un peligro para el ambiente y salud humana.

Varios autores (Jung, 2001; Bhattacharya et. al 2006) han reportado que el índice de contaminación multielemental (IC) es útil para seleccionar las zonas que requieren la intervención urgente, con el fin de minimizar el riesgo que representan los EPT en los suelos contaminados para el ambiente y salud humana. Para valorar la situación general de peligro como resultado de la contribución simultánea del As, Cd y Pb, en las dos zonas de estudio, se propone calcular el índice de peligro (IP) a través de la **ecuación 42**:

$$IP = [(CT_{As}/CMP_{As} + CT_{Cd}/CMP_{Cd} + CT_{Pb}/CMP_{Pb})] / 3 \quad \text{Ecuación 42}$$

CT_{As} , CT_{Cd} , CT_{Pb} : Concentraciones totales de As, Cd y Pb en las muestras de la zona de estudio.

CMP_{As} , CMP_{Cd} , CMP_{Pb} : Concentraciones Máximas Permisibles señaladas en la NOM-147-SEMARNAT/SSA¹.

De acuerdo con el valor calculado del IP se identifican diferentes grados de peligrosidad:

IP < 1: Peligro nulo
 IP = 1-3: Peligro bajo
 IP = 3-10 Peligro alto
 IP > 10 Peligro extremo

Los valores de IP calculados para la zona minera varían de 0.02 a 91, y para la zona metalúrgica el IP varía entre 0.3 y 1 336; lo que indica que en ambas zonas hay áreas con diferente grado de peligrosidad. Del total de muestras analizadas en la zona minera (n = 107), en el 28 % la presencia del As, Cd y Pb no representa ningún peligro (IP < 1), en el 21 % el peligro es bajo (IP = 1- 3), en el 40 % el peligro es alto (IP = 3_ 10) y en el 11 % el peligro es extremo (IP > 10). Así mismo, en la zona metalúrgica del total de muestras analizadas (n = 113), en el 18 % el peligro es nulo, en el 37 % el peligro es bajo, en el 19 % el peligro es alto y en el 27 % el peligro es extremo.

Considerando que el IP aporta información cuantitativa acerca de la problemática ambiental relacionada con los residuos y suelos contaminados, se realizó el análisis de regresión lineal con el fin de valorar el grado de dependencia del IP con relación a parámetros indirectos como SM, CE y pH, con el fin de valorar la utilidad de estos últimos como indicadores indirectos de la problemática ambiental en las dos zonas estudiadas.

Los diagramas de dispersión y las ecuaciones de regresión lineal entre los parámetros indirectos (SM, CE y pH) versus el índice de peligro (IP) para las dos zonas de estudio se muestran en la **figura 5.32**.

En estos diagramas se puede observar que la correlación linear más significativa ocurre entre la SM y el IP, en ambas zonas de estudio. El coeficiente de correlación calculado entre la SM y el IP es de 0.82 para la zona minera y de 0.91 para la zona metalúrgica. Sin embargo, para el caso de los otros parámetros indirectos analizados, se puede observar que hay mejor correlación entre el pH y la CE con el IP en la zona minera.

En la zona minera la correlación entre la CE y el PI es positiva ($r = 0.57$); mientras que entre el pH y el PI es alta y negativa ($r = -0.8$).

En la zona metalúrgica los coeficientes de correlación calculados indican una débil correlación positiva entre la CE y el IP ($r = 0.21$) y una débil correlación negativa entre el pH y el IP.

Sin embargo, el análisis de agrupación jerárquica de variables (cluster análisis) y de componentes principales permite concluir que todos los parámetros indirectos (SM, CE y pH) están asociados a los valores de IP, lo que corrobora los resultados obtenidos del análisis multivariante para las concentraciones de los tres elementos de naturaleza tóxica (As, Cd y Pb) que son los mayor interés ambiental.

En el dendograma de la **Fig. 5.33** se puede observar un primer grupo formado por las variables más similares entre sí con las menores distancias euclidianas (< 0.2): el IP y la SM, lo que corrobora los altos valores de correlación determinados para estas variables (**Fig. 5.32**), que refuerza lo afirmado anteriormente acerca de que los EPT analizados están asociados a fases sólidas magnéticas que contienen Fe. Por otro lado, en el dendograma se puede apreciar que la CE se asocia directamente con este grupo “IP-SM” con distancias euclidianas menores a 1.0. Además se puede observar que el pH, aunque con una distancia mayor (< 2.0), se asocia con el subgrupo de la CE-IP, SM, lo que refleja los procesos de oxidación-neutralización que ocurren en los residuos mineros y metalúrgicos (que se caracterizan por altas concentraciones totales de EPT) y que conllevan a una disminución del pH y un aumento de la CE dentro de los mismos residuos y en los suelos afectados por su dispersión.

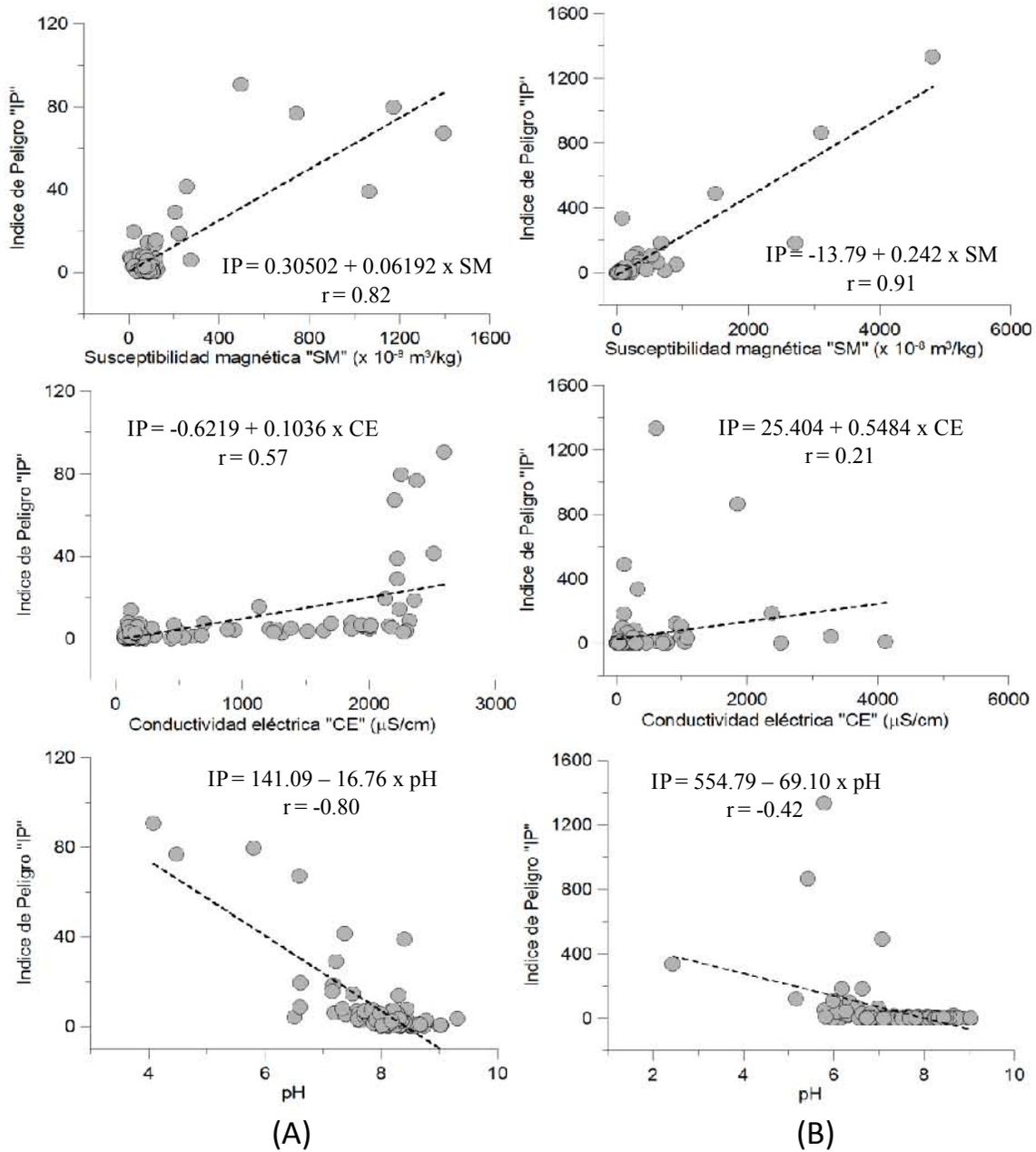


Figura 5.32 Diagramas de dispersión entre los parámetros indirectos (pH, CE y SM) y el índice de peligro (IP), de las zonas de estudio; (A) zona minera, (B) zona metalúrgica.

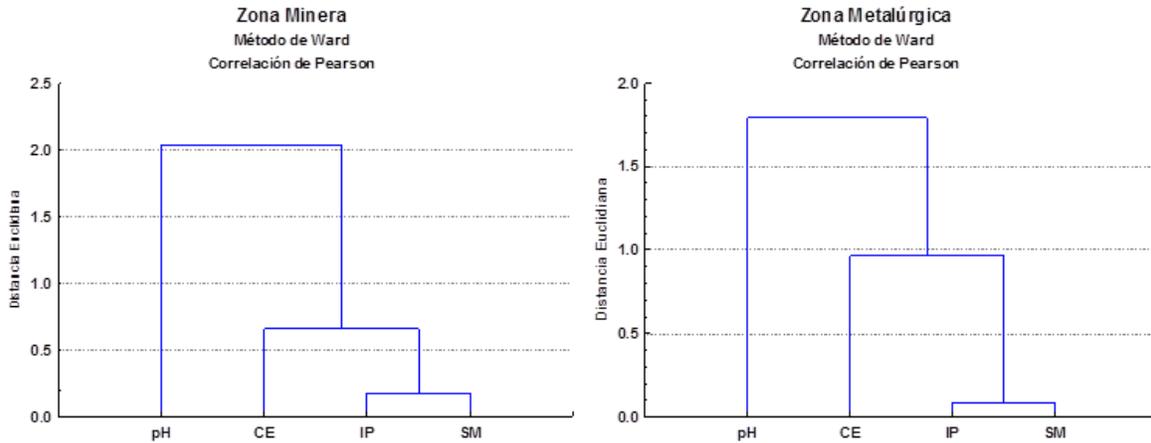


Figura 5.33 Dendrograma para las muestras de la zona minera y metalúrgica que muestra la relación entre Índice de Peligro (IP) con los parámetros indirectos (SM, CE y pH).

Basados en los análisis estadísticos multivariantes que indican la relación entre los valores de índice de peligro y los parámetros indirectos (SM, CE y pH) se construyeron los mapas de distribución de los valores de IP asociados a las anomalías de SM, CE y pH, para ambas zonas de estudio (Fig. 5.34 y 5.35).

SM - IP

De acuerdo con los valores de SM en los suelos de ambas zonas se delimitaron cuatro tipos de anomalías: “baja”, “intermedia”, “alta” y “extrema”. La anomalía “baja”, corresponde a valores de SM inferiores a valor promedio (\bar{X}), determinado en suelos.

El valor promedio de la SM se asume como el valor de fondo natural en las dos zonas de estudio. En la zona minera la SM promedio (\bar{X}) es de $84 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$; mientras que en la zona metalúrgica es de $114 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$.

Las anomalías “intermedia”, “alta” y “muy alta” corresponden a valores de $< 2 * \bar{X}$, $2 - 5 * \bar{X}$ y $> 5 * \bar{X}$, respectivamente. En las dos zonas de estudio los valores de IP que indican un grado de peligrosidad nulo ($IP < 1.0$) y bajo ($IP = 1 - 3$) corresponden a las áreas de anomalías de susceptibilidad magnética “baja” ($SM < 84 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$); mientras que los valores que indican un grado de peligrosidad alto ($IP = 3 - 10$) y extremo ($IP > 10$)

se localizan en las áreas de anomalías de SM “intermedia” ($SM = 84 - 168 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$), “alta” ($SM = 168 - 420 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$) y “muy alta” ($SM = > 420 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$).

Sin embargo, en ambas zonas se observa que en algunas áreas de anomalías de SM “baja” ($SM < 84 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$) se localizan valores de IP que corresponden a un grado de peligrosidad “alto” ($IP = 3 - 10$), lo que se puede explicar debido a la presencia de alguna fuente primaria de EPT como As, Pb y Cd y que son minerales que pueden ser clasificados como paramagnéticos (Dearing, 1994).

Por otro lado, en la zona minera se pueden observar áreas hacia el NE del depósito de jales donde las anomalías de la SM son “intermedias” ($SM = 84 - 126 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$) pero que los valores del IP son inferiores a 1 (grado de peligro nulo), lo que pudiera indicar que no están afectados por la dispersión de los jales. Este comportamiento parece indicar que en la zona minera existen minerales magnéticos de origen natural, adicional a los asociados con los jales de estudio.

CE - IP

Para la zona minera se observan áreas con un grado de peligro “alto” ($IP = 3 - 10$) y “muy alto” ($IP > 10$) que corresponden a valores de CE mayor a $506 \mu\text{S}/\text{cm}$, que equivale a 1.5 veces el valor promedio determinado en suelos ($337 \mu\text{S}/\text{cm}$), que se asume como valor de fondo.

En las áreas con valores de CE menor a $337 \mu\text{S}/\text{cm}$, se asocian valores de $IP < 1$ (peligro nulo); y en las áreas con CE entre 337 y $506 \mu\text{S}/\text{cm}$, valores de $IP < 1$ (peligro nulo) y valores de $IP = 1 - 3$ (peligro bajo).

Para la zona metalúrgica, los valores más altos de CE ($>149 \mu\text{S}/\text{cm}$), se asocian con las áreas de “peligro muy alto” ($IP > 10$), donde se ubican las zonas de almacenamiento de los residuos.

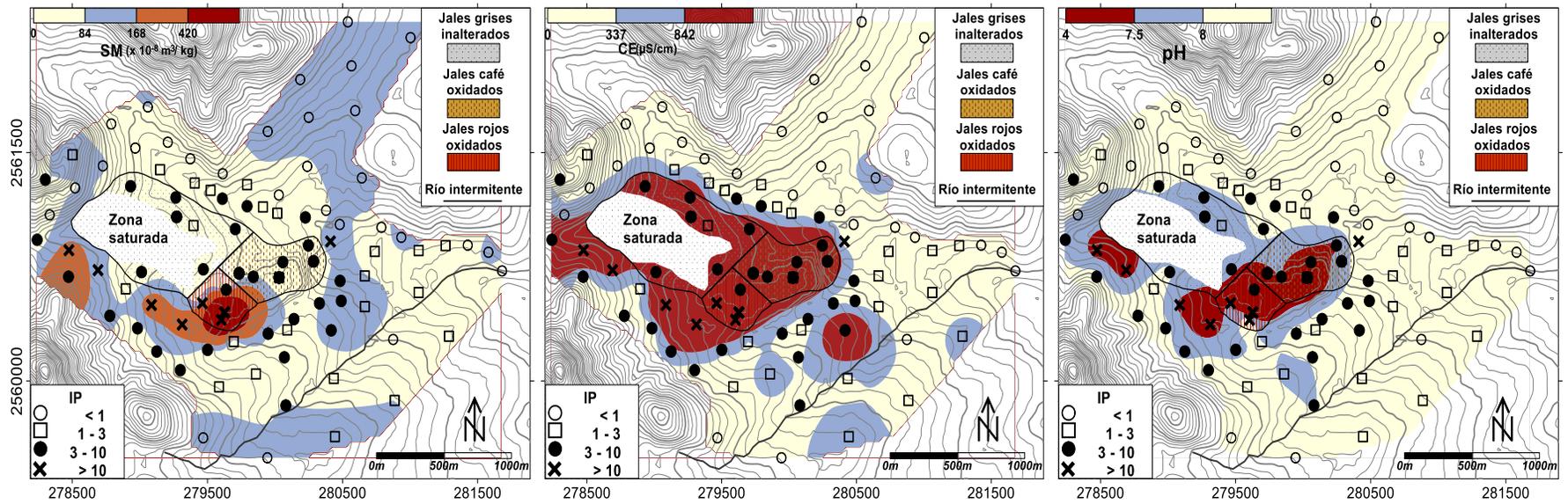


Figura 5.34 Mapa de distribución del índice de peligro (IP) y los parámetros indirectos SM, CE y pH en la zona minera.

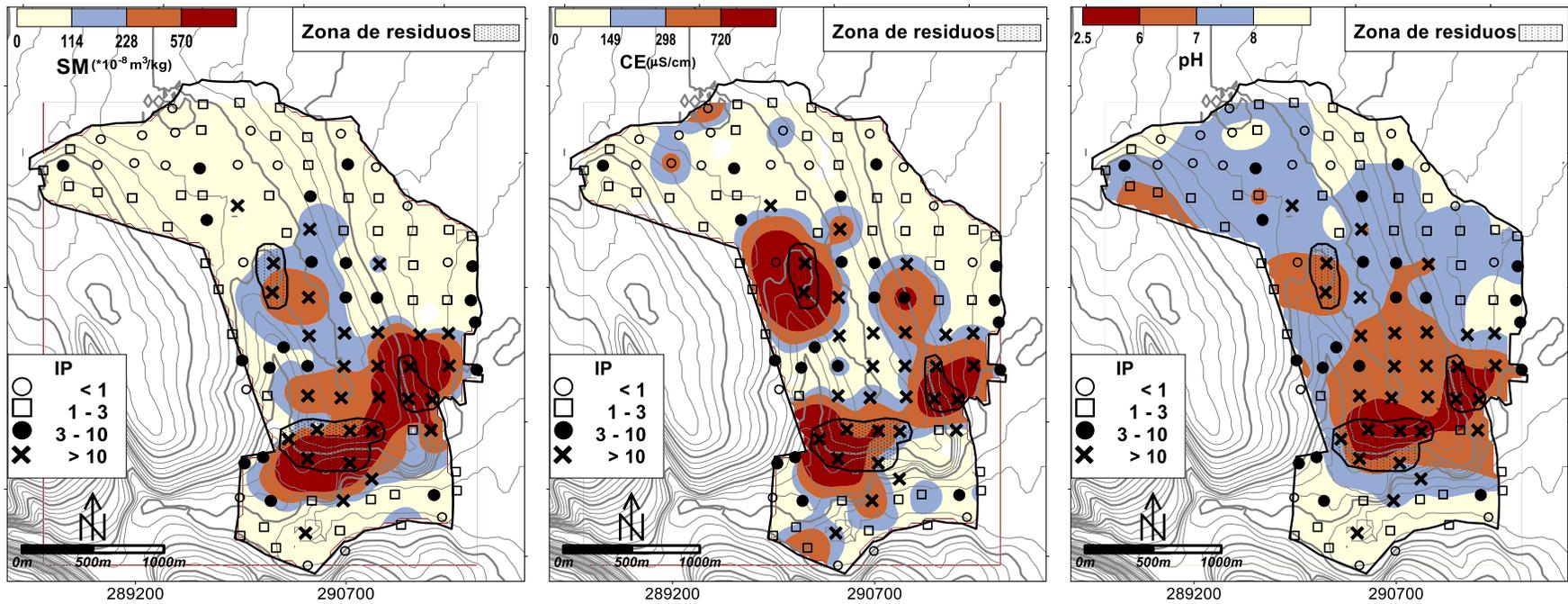


Figura 5.35 Mapa de distribución del índice de peligro (IP) y los parámetros indirectos SM, CE y pH en la zona metalúrgica.

pH - IP

En la zona minera se delimitan áreas con valores de pH entre 6.5 y 7.5 que corresponden a valores de $IP > 10$ (peligro extremo); mientras que en áreas con valores de pH entre 7.5 y 8 se localizan los valores de $IP = 3 - 10$ (peligro “alto”). Finalmente, en áreas con valores de $pH > 8$, se localizan los valores de $IP < 1$ (peligro nulo) y valores de $IP = 1 - 3$ (peligro bajo).

En la zona metalúrgica, las zonas donde se encuentran condiciones de pH de ácido a neutro (2.5 – 7), corresponden con los valores de $IP > 10$ e $IP = 3 - 10$ (peligro alto y muy alto); mientras que las áreas con pH entre 7 y 8 corresponden a valores de IP entre 1 y 3 (peligro bajo); las zonas con $pH > 8$ corresponden a valores $IP < 1$ (peligro nulo).

Con esto se puede concluir que la SM puede definir el grado de contaminación de los suelos afectados por la dispersión de los residuos minero-metalúrgicos derivado de sus contenidos de As, Cd y Pb. En cuanto a la CE, también ayuda en la delimitación de las zonas con diferente grado de contaminación al igual que el pH, aunque estos últimos parámetros tienen un mejor comportamiento para la zona minera.

5.5 Remediación de suelos contaminados por EPT a través de la separación magnética aprovechando la correlación entre la SM y las concentraciones totales de EPT.

Dada la alta correlación obtenida entre la susceptibilidad magnética y las concentraciones totales de los elementos potencialmente tóxicos encontrados en las dos zonas de estudio, debido a los procesos de retención de dichos elementos tóxicos en los minerales magnéticos, se consideró valorar esta información para evaluar la separación magnética como un método alternativo de remediación de suelos contaminados por EPT en la zona metalúrgica, que fue parte de la tesis de licenciatura de Xilotl de Jesús (2013).

De acuerdo con los resultados del mencionado trabajo este método de separación magnética como alternativa de remediación resultó ser más eficiente para muestras con altas concentraciones totales de EPT

Con el fin de valorar la separación magnética como alternativa de remediación se prepararon muestras compuestas. Los resultados de las concentraciones totales y la SM de las muestras compuestas donde se obtuvo la mayor eficiencia del método de separación magnética se presenta en la **tabla 5.20**.

Tabla 5. 20 Concentración total y valores de SM en las muestras compuestas de la zona metalúrgica, donde el método de separación magnética resulta ser efectivo como alternativa de remediación.

Muestra	As	Cd	Pb	Cu	Fe	Zn	SM
	mg/kg						$10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$
C-1	34 606	2 573	32 947	29 205	89 553	21 828	779
C-2	2 849	202	7 589	18 898	58 227	5 071	1 206

En estas muestras se realizó la separación de las partículas magnéticas de las no magnéticas, previa separación granulométrica. Los resultados de la separación magnética se muestran en la **tabla 5.21**.

La separación magnética en estas muestras con altas concentraciones totales de EPT indica una eficiencia que varía entre el 36 y 37 %. Los análisis de las concentraciones totales de EPT en las fases magnéticas y no magnéticas de las muestras compuestas se presentan en las tablas **5.22 y 5.23 y figuras 5.36 y 5.37**.

En la muestra C1, en el 36 % de la fase magnética se concentra el 70 % de As, el 65 % de Cd, el 77 % de Cu, el 81 % de Fe, el 75 % de Pb y el 75 % de Zn, lo cual es una evidencia robusta de la eficiencia alta de la separación magnética como alternativa de tratamiento.

El 81 % de Fe magnético comprueba la relación entre la concentración total de este elemento y la susceptibilidad magnética de la muestra C1.

Tabla 5.21. Eficiencia de la separación magnética en las muestras compuestas de la zona metalúrgica.

Fracción granulométrica	Peso total	Peso por fase		% de eficiencia	
		Magnética (g)	No magnética (g)	Fase magnética	Fase No magnética
Muestra C-1	(g)				
Fina	118	56	62	47	53
Media	37	7	30	19	81
Gruesa	72	18	54	25	75
Total	227	81	146	36	64

Fracción granulométrica	Peso total	Peso por fase		% de eficiencia	
		Magnética (g)	No magnética (g)	Fase magnética	Fase No magnética
Muestra C-2	(g)				
Fina	124	52	73	42	59
Media	42	14	28	33	67
Gruesa	60	19	41	32	68
Total	226	84	142	37	63

En la muestra C2, en el 37 % de la fase magnética se concentra el 69 % de As, el 68 % de Cd, el 81 % de Cu, el 89 % de Fe, el 79 % de Pb y el 82 % de Zn, lo cual es una evidencia robusta de la eficiencia alta de la separación magnética como alternativa de tratamiento.

El 89 % de Fe magnético comprueba la relación entre la concentración total de este elemento y la susceptibilidad magnética de la muestra C2.

Tabla 5.22. Concentración total absoluta y porcentual de los EPT de interés en las fases magnética y no magnética en la muestra compuesta C1 de la zona metalúrgica.

Muestra C-1	Peso, g	As, mg/kg	As, g	% de As	Muestra C-1	Peso, g	Cd, mg/kg	Cd, g	% de Cd
Total	227.00	34 606.00	6.29	100.00	Total	227.00	2 573.00	0.44	100.00
Fracción magnética					Fracción magnética				
Fina	56.00	54 74	3.07	49.00	Fina	56.00	3 458.00	0.19	44.50
Media	7.00	71 93	0.47	7.00	Media	7.00	4 610.00	0.03	6.90
Gruesa	18.00	48 62	0.87	14.00	Gruesa	18.00	3 385.00	0.06	13.90
% total de As en fracción magnética				70.00	% total de Cd en fracción magnética				65.30
Fracción no magnética					Fracción no magnética				
Fina	62.00	19 37	1.20	19.00	Fina	62.00	1 558.00	0.10	22.20
Media	30.00	10 06	0.31	5.00	Media	30.00	971.00	0.03	6.80
Gruesa	54.00	6 93	0.37	6.00	Gruesa	54.00	469.00	0.02	5.80
% total de As en fracción no magnética				30.00	% total de Cd en fracción no magnética				34.70
Muestra C-1					Muestra C-1				
Peso, g		Cu, mg/kg	Cu, g	% de Cu	Peso, g		Fe, mg/kg	Fe, g	% de Fe
Total	227.00	29 20	6.12	100.00	Total	227.00	89 55	23.02	100.00
Fracción magnética					Fracción magnética				
Fina	56.00	51 31	2.88	47.00	Fina	56.00	154 51	8.67	37.70
Media	7.00	79 00	0.51	8.40	Media	7.00	308 11	2.00	8.70
Gruesa	18.00	76 87	1.38	22.50	Gruesa	18.00	441 10	7.90	34.30
% total de Cu en fracción magnética				77.90	% total de Fe en fracción magnética				80.70
Fracción no magnética					Fracción no magnética				
Fina	62.00	15 31	0.95	15.50	Fina	62.00	36 67	2.28	9.90
Media	30.00	6 63	0.20	3.30	Media	30.00	25 14	0.76	3.30
Gruesa	54.00	3 73	0.20	3.30	Gruesa	54.00	26 15	1.40	6.10
% total de Cu en fracción no magnética				22.10	% total de Fe en fracción no magnética				19.30
Muestra C-1					Muestra C-1				
Peso, g		Pb, mg/kg	Pb, g	% de Pb	Peso, g		Zn, mg/kg	Zn, g	% de Zn
Total	227.00	3 2947.00	5.76	100.00	Total	227.00	21 828.00	4.57	100.00
Fracción magnética					Fracción magnética				
Fina	56.00	54 249.00	3.04	52.90	Fina	56.00	38 609.00	2.17	47.40
Media	7.00	67 334.00	0.44	7.60	Media	7.00	62 586.00	0.41	8.90
Gruesa	18.00	46 434.00	0.83	14.50	Gruesa	18.00	49 188.00	0.88	19.30
% total de Pb en fracción magnética				75.00	% total de Zn en fracción magnética				75.60
Fracción no magnética					Fracción no magnética				
Fina	62.00	16 256.00	1.01	17.60	Fina	62.00	11 309.00	0.70	15.40
Media	30.00	7 660.00	0.23	4.00	Media	30.00	6 796.00	0.21	4.50
Gruesa	54.00	3 710.00	0.20	3.50	Gruesa	54.00	3 845.00	0.21	4.50
% total de Pb en fracción no magnética				25.00	% total de Zn en fracción no magnética				24.40

Tabla 5.23 Concentración total absoluta y porcentual de los EPT de interés en las fases magnética y no magnéticas en la muestra compuesta C2 de la zona metalúrgica.

Muestra C-2	Peso, g	As, mg/kg	As, g	% de As	Muestra C-2	Peso, g	Cd, mg/kg	Cd, g	% de Cd
Total	226.00	2.85	0.76	100.00	Total	226.00	202.00	0.05	100.00
Fracción magnética					Fracción magnética				
Fina	52.00	7.66	0.40	52.30	Fina	52.00	479.00	0.02	49.90
Media	14.00	3.02	0.04	5.50	Media	14.00	194.00	0.003	5.40
Gruesa	19.00	4.46	0.08	11.20	Gruesa	19.00	330.00	0.006	12.60
% total de As en fracción magnética				69.00	% total de Cd en fracción magnética				67.90
Fracción no magnética					Fracción no magnética				
Fina	73.00	1.47	0.11	14.20	Fina	73.00	117.00	0.009	17.30
Media	28.00	1.20	0.03	4.40	Media	28.00	115.00	0.003	6.50
Gruesa	41.00	2.25	0.09	12.40	Gruesa	41.00	100.00	0.004	8.40
% total de As en fracción no magnética				31.00	% total de Cd en fracción no magnética				32.10
Muestra C-2	Peso, g	Cu, mg/kg	Cu, g	% de Cu	Muestra C-2	Peso, g	Fe, mg/kg	Fe, g	% de Fe
Total	226.00	18.90	4.81	100.00	Total	226.00	58.23	24.24	100.00
Fracción magnética					Fracción magnética				
Fina	52.00	52.09	2.69	55.80	Fina	52.00	169.98	8.76	36.20
Media	14.00	18.11	0.25	5.20	Media	14.00	118.27	1.63	6.70
Gruesa	19.00	49.61	0.94	19.50	Gruesa	19.00	597.49	11.28	46.50
% total de Cu en fracción magnética				80.50	% total de Fe en fracción magnética				89.40
Fracción no magnética					Fracción no magnética				
Fina	73.00	6.88	0.5	10.40	Fina	73.00	16.34	1.19	4.90
Media	28.00	5.99	0.17	3.50	Media	28.00	21.28	0.59	2.40
Gruesa	41.00	6.49	0.27	5.60	Gruesa	41.00	18.85	0.78	3.20
% total de Cu en fracción no magnética				19.50	% total de Fe en fracción no magnética				10.60
Muestra C-2	Peso, g	Pb, mg/kg	Pb, g	% de Pb	Muestra C-2	Peso, g	Zn, mg/kg	Zn, g	% de Zn
Total	226.00	7.59	1.94	100.00	Total	226.00	5.07	1.59	100.00
Fracción magnética					Fracción magnética				
Fina	52.00	18.88	0.97	50.10	Fina	52.00	13.27	0.68	43.10
Media	14.00	9.48	0.13	6.70	Media	14.00	6.84	0.09	5.90
Gruesa	19.00	22.34	0.42	21.70	Gruesa	19.00	27.37	0.52	32.60
% total de Pb en fracción magnética				78.60	% total de Zn en fracción magnética				81.60
Fracción no magnética					Fracción no magnética				
Fina	73.00	3.12	0.23	11.70	Fina	73.00	1.93	0.14	8.80
Media	28.00	2.66	0.07	3.80	Media	28.00	2.00	0.06	3.50
Gruesa	41.00	2.75	0.11	5.90	Gruesa	41.00	2.31	0.10	6.00
% total de Pb en fracción no magnética				21.40	% total de Zn en fracción no magnética				18.40

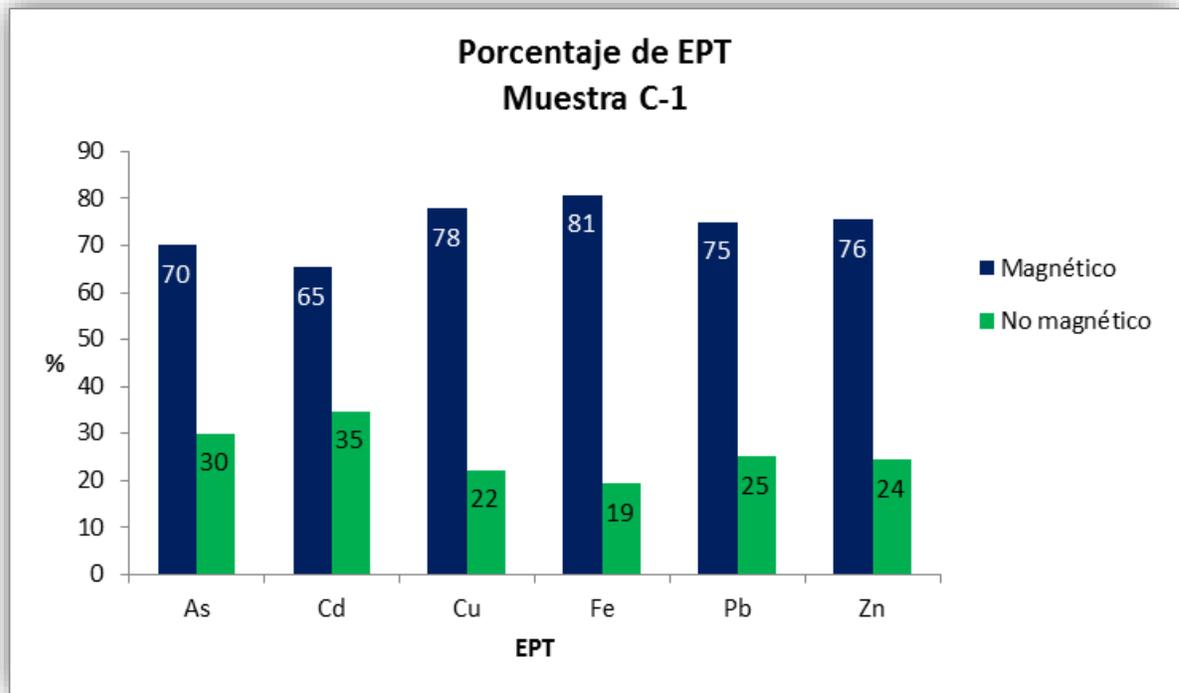


Figura 5.36 Concentración porcentual de los EPT de interés en las fases magnética y no magnética en la muestra compuesta C1 de la zona metalúrgica.

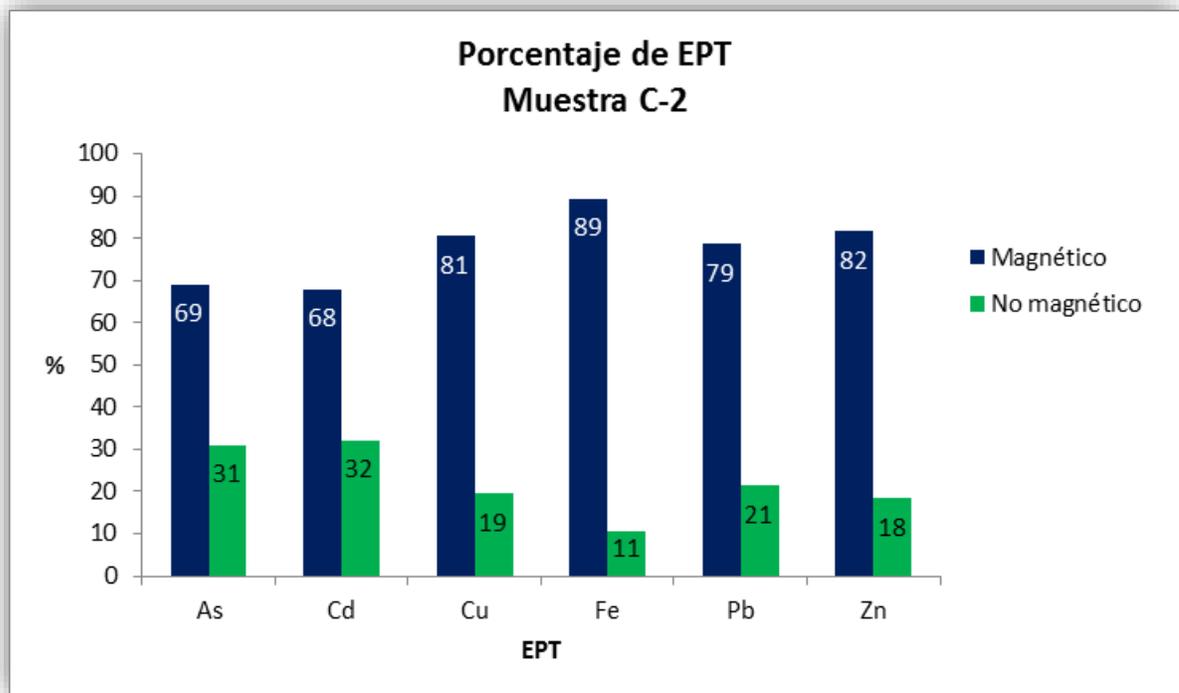


Figura 5.37 Concentración porcentual de los EPT de interés en las fases magnética y no magnética en la muestra compuesta C2 de la zona metalúrgica.

CAPÍTULO 6. CONCLUSIONES

Los resultados de esta investigación demuestran que el uso combinado de la susceptibilidad magnética (SM), conductividad eléctrica (CE) y pH puede ser utilizado como medida indirecta para la identificación de residuos minero-metalúrgicos como fuentes de contaminación y para la delimitación de suelos contaminados debido a la dispersión de estos residuos y sus elementos potencialmente tóxicos asociados como arsénico (As), cadmio (Cd) y plomo (Pb), en las dos zonas de estudio. Así mismo, la interpretación de los resultados indica que la mineralogía y los procesos geoquímicos que han ocurrido en los residuos mineros y metalúrgicos explican razonablemente la naturaleza de la relación que se identificó entre los parámetros indirectos (SM, CE y pH) y las concentraciones totales de los EPT, tanto en los residuos como en los suelos afectados por la dispersión de éstos.

En los residuos mineros y metalúrgicos (fuentes de contaminación) se determinaron las mayores concentraciones totales de los elementos estudiados (As, Cd, Cu, Fe, Pb y Zn), SM y CE; así como los valores más bajos de pH. Los suelos de ambas zonas de estudio presentan una amplia variación de los parámetros indirectos (pH, CE y SM) y de las concentraciones totales de EPT; lo que sugiere diferente grado de contaminación de los suelos debido a la dispersión de los residuos mineros y metalúrgicos. Los valores más altos de las concentraciones totales de EPT se determinaron en muestras de suelos ubicados alrededor de los depósitos de residuos a distancias entre 300 y 500 m de los mismos. Por otro lado, las concentraciones totales más bajas de EPT se determinaron en los suelos localizados a mayores distancias y fuera de la influencia de estos residuos (en sitios topográficamente más altos y fuera de la dirección preferencial de vientos), lo cual indica que no están contaminados por la dispersión de los residuos

El análisis estadístico indica que los valores del coeficiente de correlación “r” entre las concentraciones totales de Fe y la SM en la zona minera ($r = 0.76$) y en la zona metalúrgica ($r = 0.57$) presentan una relación lineal positiva entre estas variables, la cual permite interpretar la presencia de fases sólidas magnéticas que contienen Fe. En las dos zonas de estudio los valores de “r” varían de 0.68 a 0.95 entre las concentraciones totales de Fe y las de los elementos potencialmente tóxicos (EPT) como As, Pb y Cd, lo que indica que estos contaminantes están asociados a fases sólidas magnéticas que contienen Fe.

Por otro lado, el análisis de regresión indica que los valores de pH están relacionados de manera lineal y negativa con las concentraciones totales de EPT en la zona minera con un valor de “r” que varía entre -0.63 y -0.80; pero que esta relación es más débil en la zona metalúrgica con valores de “r” entre -0.39 y -0.42. Así mismo se observó que los valores de CE están más relacionados con las concentraciones totales de EPT en la zona minera con un valor de “r” que varía entre 0.45 y 0.62, pero que esta relación es mucho más débil en la zona metalúrgica con valores de “r” entre 0.20 y 0.40. Sin embargo, el análisis multivariante de agrupación jerárquica de variables (cluster análisis) y de componentes principales permite concluir que los tres parámetros indirectos considerados (SM, CE y pH) están asociados a las concentraciones totales de los EPT de interés.

La interpretación de los resultados indica que la mineralogía y los procesos geoquímicos que han ocurrido en los residuos mineros y metalúrgicos explican razonablemente la naturaleza de la relación que se identificó entre los parámetros indirectos (SM, CE y pH) y las concentraciones totales de los EPT, tanto en los residuos como en los suelos afectados por la dispersión de éstos.

- Entre los minerales primarios identificados y reportados sobresalen los sulfuros metálicos como la pirita, galena, esfalerita, esfalerita férrica, arsenopirita y calcopirita. Adicionalmente en la zona metalúrgica se identificó a la pirrotita. Estos sulfuros metálicos además de ser la fuente primaria de las concentraciones totales de EPT se ha reportado que son conductores de la electricidad, lo que explicaría la relación entre concentraciones totales de los EPT y la conductividad eléctrica (CE) en los residuos y suelos afectados por su dispersión.

Por otro lado, la pirrotita es considerada como un mineral ferrimagnético; mientras que la pirita y la esfalerita férrica son considerados como paramagnéticos; por lo que su presencia explica parcialmente los valores de SM determinados en las muestras de los dos sitios de estudio y la relación entre las concentraciones totales de los EPT y la SM en los residuos y suelos afectados por su dispersión.

- Los procesos geoquímicos de oxidación y neutralización han derivado en la precipitación de minerales secundarios y en la disminución del contenido de los

minerales primarios. Así mismo, la ocurrencia de estos procesos ha derivado en el aumento de la composición iónica y en la variación del pH en la solución de poro de los residuos.

- ✓ La liberación de especies iónicas a la solución de poro de los residuos, debido a la disolución de los sulfatos -principalmente yeso-, también podría contribuir a los altos valores de CE determinados en los residuos mineros-metalúrgicos y también explicaría la relación entre las concentraciones totales de los EPT y la CE en los suelos afectados por la dispersión de los residuos.
- ✓ Las variaciones de pH debido a las diferencias de eficiencia del proceso de neutralización también explicaría la relación entre las concentraciones totales de EPT y los valores de pH en los residuos y suelos afectados.
- ✓ Entre los minerales secundarios que precipitaron, en las dos zonas de estudio, se encuentran la goethita, hematita y jarosita, que son minerales antiferrimagnéticos. Adicionalmente en la zona metalúrgica se identificó magnetita, que es un mineral ferrimagnético. Las observaciones por MEB-EDS aportan evidencias de que estos minerales secundarios magnéticos contienen cantidades variables de los EPT, debido probablemente, a procesos de sorción; lo que explicaría la relación entre las concentraciones totales de EPT y la SM en los residuos y suelos afectados por su dispersión.

Además de estos minerales magnéticos, comúnmente reportados en la literatura, en este estudio se identificó a la celestita férrica (Fe-SrSO_4) en la zona minera, que podría asociarse a la ferrita de estroncio ($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$), que ha sido reportada como un mineral muy magnético. Así mismo, en la zona metalúrgica se identificó beudantita ($\text{Pb(Fe)}_3(\text{AsO}_4)(\text{SO}_4)(\text{OH}_6)$), que aunque no se ha reportado como mineral magnético, al contener Fe^{3+} en su estructura y pertenecer al grupo de los minerales de la jarosita, se puede asumir que es antiferrimagnética. La presencia de estos dos minerales podría contribuir al valor de la SM de las muestras de las dos zonas de estudio.

En este estudio también se determinó el índice de peligrosidad (IP), que permite valorar la contribución simultánea del As, Cd y Pb. El análisis estadístico indica que el IP está relacionado con los parámetros indirectos (SM, CE y pH); lo que indica que éstos podrían ser utilizados para delimitación de zonas con diferente grado de peligrosidad.

Aprovechando la excelente correlación entre la SM y el IP en la zona metalúrgica ($r = 0.91$) se valoró la separación magnética como un método alternativo de remediación de suelos contaminados por EPT en la zona metalúrgica. Los resultados indican que en la fracción magnética separada (36 – 37 %) del suelo contaminado se concentran altos porcentajes de los contaminantes (69 – 70 % de As, 65 – 68 % de Cd, 78 – 80 % de Cu, 81 – 89 % de Fe, 75 - 79% de Pb y 76 – 82 % de Zn), a los que habría que dar una disposición final adecuada. Estos resultados constituyen una evidencia robusta de la alta eficiencia de la separación magnética como alternativa de tratamiento.

6.1 Recomendaciones:

Para poder explicar mejor las correlaciones encontradas entre la SM y las concentraciones de Fe en los sitios de estudio, en donde éstas presentan valores intermedios, se sugiere realizar análisis magnéticos más detallados como los ciclos de histéresis. Con este análisis se puede determinar la fracción dominante de la muestra (ferrimagnéticos, paramagnéticos o diamagnéticos), pues aporta datos acerca de la composición y tamaño de la partícula magnética. Dado que los órdenes de magnitud de los valores de susceptibilidad magnética, entre las diferentes fracciones que componen una muestra magnética, presentan un comportamiento logarítmico, entonces, si las fracciones paramagnética o diamagnética dominan pueden ocultar la respuesta de los minerales ferrimagnéticos y dar como resultado una baja correlación entre la SM y el contenido de Fe; con lo que con los análisis de los ciclos de histéresis, se podría definir mejor la correlación entre las variables.

Referencias bibliográficas:

- Adriano D. C. (2001). Trace elements in terrestrial environments. Biogeochemistry, bioavailability and risks of metals; 2a. ed.; Springer-Verlag New York; 867 pp.
- Appelo, C. A. J., Hendriks, J. A. and Veldhuizen, M. (1993). Flushing factors and a sharp front solution for solute transport with multicomponent ion exchange; Journal of Hydrology, 140 89-113.
- Bain J.G., Blowes D.W., Robertson W.D., Frind E.O. (2000). Modeling of sulfide oxidation with reactive transport at a mine drainage site: Journal of Contaminant Hydrology, 41(1-2), 23-47.
- Baron D., Palmer C. D. (1996). Solubility of jarosite at 4-35 vdegrees C. Geochim. Cosmochim. Acta, 60, 185-195.
- Bautista Z. F. (1999). Introducción al estudio de la contaminación del suelo por metales pesados. Universidad de Yucatán, México.
- Bea S.A., C. Ayora, J. Carrera, M.W. Saaltink, B. Dold. (2010). Geochemical and environmental controls on the genesis of soluble efflorescent salts in Coastal Mine Tailings Deposits: A discussion based on reactive transport modeling. Journal of Contaminant Hydrology, 111: 65–82.
- Berkowitz B., Dror I. y Yaron B. (2008). *Contaminants Geochemistry. Interactions and Transport in the Subsurface Environment*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 412 pp.
- Bhattacharya P., Ahmed K.M., Hasan M.A., Broms S., Fogelström J., Jacks G., Sracek O., von Brömssen M., Routh J. (2006). Mobility of arsenic in groundwater in a part of Brahmanbaria district, NE, Bangladesh. In: *Managing Arsenic in the Environment: from Soils to Human Health*. CSIRO Publishing Collingwood, Australia, 95-115.
- Blowes, D. W., Ptacek C. J., Jurjover J. (2003). Mill Tailings: Hydrogeology and Geochemistry in Environmental Aspects of mine Waste, (Ed Jambor. J. L., Blowes

- D.W. and Ritchie A.I.M) Short Course Series, Vol. 31, Mineralogical Association of Canada, Vancouver British Columbia, Series Editor Robert Raeside, p 96-116.
- Blowes D. W. (1997). The environmental effects of mine wastes En: Proceedings of Exploration 97: Fourth Decennial International Conference on Mineral Exploration, (A. Gubbins, Ed.), Mapping and Monitoring the Mine Environment, paper, 119 887-892.
- Blowes D. W. and Jambor J. L. (1990). The pore-water geochemistry and the mineralogy of the vadose zone of sulfide tailings; Waite Amulet. Quebec, Canada; Applied Geochemistry, 5, 327-346.
- Bradl H. (2005). *Heavy metals in the environment: Origin, interaction and remediation*. University of Applied Sciences. Elsevier Academic Press, Neubrucke, Germany 282 pp.
- Campbell D. y Fitterman D. (2000). Geoelectrical methods for investigating mine dumps, En: Proceedings of the Fifth International Conference on Acid Rock Drainage, (Society for Mining, Metallurgy and Exploration, Inc.) Denver, Colorado, v. II, 1513-1523.
- Carrizales L., Razo I., Tellez-Hernández J.I., Torres-Nerio R., Torres A., Batres L.E., Cubillas A.C., Días-Barriga F. (2006). Exposure to arsenic and lead of children living near a cooper-smelter in San Luis Potosi, Mexico: Importance of soil contamination for exposure of children. *Env. Res.* 101: 1-10.
- Celis R., Hermosín M.C. and Cornejo J.E. (2000). Heavy metal adsorption by functionalized clays. *Environ. Sci. Technol.* 34, 4593-4599.
- CETENAL (Comisión de Estudios del Territorio Nacional) (1978). Carta edafológica de Loreto F-14-A-71.
- CETENAL (Comisión de Estudios del Territorio Nacional) (1973). Carta edafológica F-14-C-14.

- Chaparro M.A. (2005). Análisis y estudio de parámetros magnéticos de suelos y sedimentos de arroyos y lagunas relativamente contaminados, Métodos de mediciones magnéticas. Tesis de Doctorado. Facultad de Ciencias Exactas de la U.N.C.P.B.A. Tandil, Provincia de Buenos Aires, Argentina. 248 pp.
- CNA (Comisión Nacional del Agua) (2009). Actualización de la disponibilidad media anual de agua subterránea. Acuífero (2411) San Luis Potosí. Estado de San Luis Potosí. 30 pp.
- CNA (Comisión Nacional del Agua) (2002). Determinación de la disponibilidad de agua en el acuífero Villa de Arista, estado de San Luis Potosí. Comisión Nacional del Agua. Subdirección General Técnica. Gerencia de Aguas Subterráneas. Subgerencia de Evaluación y Modelación Hidrogeológica, 20 pp.
- COREMI (Consejo de Recursos Minerales) (1992). Monografía Geológico Minera del Estado de San Luis Potosí. 1ª ed. México.
- Cornell R. M., Schwertmann U. (1996). The iron oxides. Weinheim: VCH Verlag. 570 pp.
- Dearing, John (1999). Environmental Magnetic Susceptibility – Using the Bartington MS2 System. Bartington Instruments.
- Dearing J. A. (1994). Booklet-Environmental Magnetic Susceptibility – Using the Bartington MS2.
- Díaz-Barriga F., Santos M.A., Mejía J.J., Batres L., Yáñez L., Carrizales L., Vera E., Del Razo L.M., Cebrian M.E. (1993). Arsenic and cadmium absorption in children living near a smelter complex in San Luis Potosi, Mexico, *Env. Res.* 62: 242-250.
- Dold B. (2005). Basic Concepts of Environmental Geochemistry of Sulfide Mine-Waste. Mineralogía, geoquímica y geomicrobiología para el manejo ambiental de desechos mineros. XXIV Curso Latinoamericano de Metalogenia UNESCO-SEG. Del 22 de agosto al 2 de septiembre de 2005, Lima Perú.
- Dold B. (2002). Basic Concepts of Environmental Geochemistry of Sulfide Mine Waste, Curso de Posgrado, Universidad Nacional Autónoma de México, 22-28 April. 1-38.

- Engelhardt D., Ellis K. y Lumsden B. (2005). Improving fine sulfide mineral recovery – Plan evaluation of a new technology. En Proceedings Centenary of Flotation Symposium. (The Australasian Institute of Mining and Metallurgy) Melbourn, Australia, 829-834.
- Evans M. y Heller F. (2003). *Environmental Magnetism: Principles and Applications of Enviromagnetics*. Vol. 86 in the International Geophysics Series. A series of monographs and textbook. (R. Dmowska, J. R. Holton y H. T.s Rossby Ed.), Academic Prees, Elsevier Science 299 pp.
- Fergusson J. E. (1990). *The Heavy Elements: Chemistry environmental impact and health effects*. Chemistry Department, University of Canterbury, New Zealand. Pergamon Press, 614 pp.
- Fialová H., Maier G., Petrovský E., Kapicka A., Boyko T. y Scholger R. (2006). Magnetic properties of soils sites with different geological and environmental setting. *J. Appl. Geophy.* 59, 273-283.
- Foster A., Brown E., Tingle T. y Parks G. (1998). Quantitative arsenic speciation in mine tailings using X-ray absorption spectroscopy. *Am Miner* 83, 553-568.
- Frost R.R., Griffin R.A. (1977). Effect of pH on adsorption of arsenic and selenium from landfill leachate by clay minerals. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 41: 53-57.
- Giere R, Sidenko NV, Lazareva EV (2003). The role of secondary minerals in controlling the migration of arsenic and metals from high-sulfide wastes (Berikul gold mine, Siberia) *Appl Geochem* 18(9), 1347-1359.
- Gutierrez-Ruiz M., Romero F. M., González-Hernández G. (2007). Suelos y sedimentos afectados por la dispersión de jales inactivos de sulfuros metálicos en la zona minera de Santa Bárbara, Chihuahua, México. *Rev. Mex Cienc. Geol.* 234 (2) 170-184.
- Holmstom H, Ohlander B. (2001). Layers rich in Fe- and Mn oxyhidroxides formed at the tailings-pond water interface, a possible trap for trace metals in flooded mine tailings. *J Geochemical Exploration.* 74: 189-203.

- Inami T., Nishiyama M., Maegawa S., Oka Y. (2000). Magnetic structure of the kagomé lattice antiferromagnetic potassium jarosite $\text{KFe}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$. The American Physical Society. 61 (18), 12181-12186.
- INEGI (Instituto Nacional de Estadística y Geografía) (2007). Regiones agropecuarias de San Luis Potosí; Censo agropecuario 2007. 69 pp.
- Jambor J. L. (2003). Mine-Waste Mineralogy and Mineralogical Perspectives of Acid-Base Accounting, in Environmental Aspects of Mine Waste. Ed. J. L. Jambor, D. W. Blowes and A.I.M. Rutchie, Short Course Series, Vol. 31, Mineralogical Association of Canada, Vancouver British Columbia, Series Editor Robert Raeside, 117-146.
- Jambor J. y Blowes D. (1994). Short Course Handbook on Environmental Geochemistry of Sulfide Mine Wastes, Mineralogical Association of Canada, 58-292.
- Johnson R.H., Blowes D.W., Robertson W.D., Jambor J.L. (2000). The hydrogeochemistry of the Nickel Rim mine tailings impoundment, Sudbury, Ontario: J. of Contam. Hydrol. 41 (1-2), 49-80.
- Jung, M. C. (2001). Heavy metal contamination of soils and waters in and around the Imcheon Au-Ag mine, Korea. Applied Geochemistry, 16, 1369-1375.
- Labarthe Hernández G., Tristán González M., y Aranda Gómez J.J. (1982). Revisión Estratigráfica del Cenozoico de la parte central del Estado de San Luis Potosí: Instituto de Geología y Metalúrgica, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Folleto técnico No. 85, 208 pp.
- Lanza R., Meloni R. (2006). The Earth's Magnetism. An Introduction for geologists; Springer-Verlag; Berlin Herdelberg, Germany; 278 pp.
- Lenoir C., Tornari G. (2004). Contaminación y tratamiento de suelo. Apunte de Cátedra, Posgrado UCA: Buenos Aires.

- Levy, D.B., Custis, K.H., Casey, W.H., Rock, P.A. (1997). A comparison of metal attenuation in mine residue and overburden material from an abandoned copper mine. *Appl.Geochem.* 12, 203–211.
- Lin Z. (1997). Mobilization and retention of heavy metals in mill-tailings from Garpenberg sulfide mines, Sweden. *Scien. of the Total Environ.*, 198 (1), 13-31.
- Lu S. y Bai S. (2006). Study on the correlation of magnetic properties and heavy metals content in urban soils of Hangzhou City, China. *J. Applied Geophysics.* 60, 1-12.
- Luna-Celis, L. (2008). Mineralogía y Geoquímica de los Jales de la Unidad Minera Charcas, San Luis Potosí. Tesis de Licenciatura, Facultad de Ingeniería, UNAM.
- Malferrari D.B., Brigatti M.F., Laurora A., Pini S. and Medici L. (2007). Sorption kinetics and chemical forms of Cd(II) sorbed by thiol-functionalised 2:1 clay minerals. *J. Hazard. Mater.* 143, 73-81.
- Manning B. A., Goldberg S. (1997). Adsorption and stability of arsenic (III) at the clay mineral – Water interface. *Environ. Sci. Technol.* 31: 2005-2011.
- McCann M (2001). Metalurgia y Metalisteria. En: Stellman J (ed) Enciclopedia de la Salud y Seguridad en el Trabajo. Ministerio de Trabajo y Asuntos Sociales Subdirección General de Publicaciones. Madrid, España Part XII Vol III 66 pp.
- McGregor R. G., Blowes D. W. (2002). The physical, chemical and mineralogical properties of three cemented layers within sulfide-bearing mine tailings. *J. Geochem. Explor.* 76: 195-207.
- McGregor R., Blowes D., Jambor J. y Robertson W. (1998). Mobilization and attenuation of heavy metals within a nickel mine tailings impoundment near Sudbury, Ontario, Canada. *Environ. Geol.* 36 (3-4), 305-319.
- Mejía J., Días B., Calderón J., Ríos C., Jiménez C. (1997). Effects of lead-Arsenic Combined Exposure on Central Monoaminergic Systems, Neurotoxicology and Teratology, 9, (6) Elsevier Science, USA, 489-497.

Moncour. M. C., C. J. Ptacek, D. W. Blowes and J.L. Jambor (2005). Release, Transport and Attenuation of Metals From and Old Tailings Impoundment, *Applied Geochemistry*, 20, (3) 639-659.

Morton-Bermea O, Hernández E, Soler A, Lozano R, González G, Beramendi L, Martínez E (2008). Utilización de herramientas sencillas para evaluar la contaminación ambiental: correlación entre propiedades magnéticas y concentración de metales pesados. *Bol de Mineralog.* 18, 69-70.

Nordstrom D. K. (1982). Aqueous Pyrite Oxidation and the Consequent Formation of Secondary Minerals. In: Kittrick A., Fanning D.S. Hossner L. R. (Eds) *Acid Sulphate Weathering*, Solid Sci. Soc. Am . Spec. Pub 10, 37-56.

Norma Oficial Mexicana NOM-157-SEMARNAT-2009. Norma Oficial Mexicana que establece los elementos y procedimientos para instrumentar planes de manejo de residuos mineros. *Diario Oficial de la Federación*, 30 de agosto de 2011. México.

Norma Oficial Mexicana NOM-141-SEMARNAT (2003). Norma Oficial Mexicana 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 post-operación de presas de jales. México D.F., *Diario Oficial de la Federación*. 13 de septiembre de 2004. México.

Norma Oficial Mexicana NOM-147-SEMARNAT/SSA1 (2004). Norma Oficial Mexicana que establece los criterios para determinar las concentraciones de remediación de suelos contaminados por arsénico, bario, berilio, cadmio, cromo hexavalente, mercurio, níquel, plata, plomo, selenio, talio y/o vanadio. *Diario Oficial de la Federación*, 2 de Marzo de 2007. México.

Parks, G. A. and De Bruyn P. L. (1962). The zero point charge of oxides. *The Journal of Physical and Chemistry*, 66, 967-973.

PDU (2012). *Plan Estatal de Desarrollo Urbano de San Luis Potosí, 2012-2030*.

Pérez I. (2005). *Procesos de Oxidación en una Presa de Jales en el Distrito Minero de Zimapán, Hidalgo*. Tesis de Maestría, Instituto de Geofísica, UNAM.

- Romero F., Armienta M., Gutiérrez M. y Villaseñor G. (2008). Factores geológicos y climáticos que determinan la peligrosidad y el impacto ambiental de jales mineros. *Rev. Int. Contam. Ambient.* 24, (2) 43-54.
- Romero F., Armienta M. and González-Hernández G. (2007). The solid-phase control on the mobility of potentially toxic elements in an abandoned lead/zinc mine tailings impoundment, Taxco, México. *Appl. Geochem.* 22, 109-127.
- Romero F.M, Armienta M.A, Villaseñor G, González J.L. 2006. Mineralogical constraints on the mobility of arsenic in tailings from Zimapán, Hidalgo, México. *International Journal of Environment and Pollution.* 26 (1/2/3), 23-40.
- Ross S. (1994). *Toxic Metals in Soil-Plant Systems*. John Wiley & Sons. New York, 469 pp.
- Roussel C., Neel C., Bril H. (2000). Minerals controlling arsenic and lead solubility in an abandoned gold mine tailings. *Sci. Total Environ.* 263 (1-3), 209-219.
- Ruby M. V., Davis A., Schoof R. and Sellstone C. M. (1996). Estimation of lead and arsenic bioavailability using a physiologically based extraction test; *Environmental Science and Technology*, 30, 422- 430.
- Salas, G. P. (1988). *Geología Económica de México*; Fondo de Cultura Económica, México, 361-368.
- Savage, K.S., Tingle, T.N., O'Day, P.A., Waychunas, G.A., Bird, D.K., (2000). Arsenic speciation in pyrite and secondary weathering phases, Mother Lode Gold District, Tuolumne County, California. *Appl. Geochem.* 15, 1219–1244.
- Schon, Jurgen H. (1995). *Physical properties of rocks: Fundamentals and principles of petrophysics*. Pergamont, New York. 77-105.
- Seal, R. R. II and Jane M. Hammarstrom (2003). *Geoenvironmental Models of Mineral Deposits: Examples from Massive Sulfide and Gold Deposits in Environmental Aspects of Mine Waste*, Ed. J.L. Jambro, D. W. Blowes and A.I.M. Rutchie, Short

Course Series, Vol. 31, Mineralogical Association of Canada, Vancouver British Columbia, series Editor Robert Raeside, 11-50.

Selim, H. M. and Kingery, W. L. (2003). Geochemical and Hydrological Reactivity of Heavy Metals in Soils. Lewis Publishers. Chapter 8. Zinc Speciation in Contaminated Soils Combining Direct and Indirect Characterization Methods. 187-224.

Selim H. M. y Sparks D. L. (2001). Heavy metals solubility and transport in soil contaminated by mining and smelting, Chapter 4. En: Heavy metals release in soils. (Lewis Publishers), 89-107.

SGM. (2007). Carta geológico-minera Tepetate F14-A83, San Luis Potosí. Servicio Geológico Mexicano. Secretaria de Economía.

SGM. (2000). Carta geológico-minera Charcas F14-A43, San Luis Potosí. Servicio Geológico Mexicano. Secretaria de Economía.

Spark D., Page A., Summer M., Tabatabai M. y Helmke P. (1996). Methods of soil analysis, Part 3, Chemical Methods. Soil Science Society of America Book Series Number 5, American Society of Agronomy. Madison Wis. 1390 pp.

Thompson R., Oldfield F. (1986). Environmental Magnetism; Allen and Unwin Publishers; London; 227 pp.

USEPA (U. S. Environmental Protection Agency) (2007). Method 6200: "Field portable X-ray Fluorescence Spectrometry for the determination of elemental concentrations in soil and sediment". Test Methods for Evaluating Solid Waste, Physical/Chemical Methods. SW-846.

USEPA (U. S. Environmental Protection Agency) (2001). Treatment technologies for site clean-up: annual status report. 10th Ed. Office of Solid Waste and Emergency Response/Technology Innovation Office. EPA-542-R-01-004. 38 pp.

USEPA (U. S. Environmental Protection Agency) (1996). Method 6010b: Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry. U.S. Environmental Protection Agency. SW-846.

USEPA (U. S. Environmental Protection Agency) (1995). Method 9045C: Solid and waste pH. Test methods for evaluating solid wastes. SW – 846.

USEPA (U. S. Environmental Protection Agency) (1994). Method 3051: Microwave assisted acid digestion/sludges, soils. SW-846, 5 pp.

Vaughan D. J., Wogelius R. A. (2000). Environmental Mineralogy, European Mineralogical Union Notes in Mineralogy, 2, 255-284.

Xilotl de Jesús G. (2013). Remediación de suelos contaminados con As, Cd y Pb en complejo metalúrgico I.M.S.S.A. San Luis Potosí, utilizando separación magnética y lavado de suelos. Tesis de Licenciatura, Facultad de Ingeniería, UNAM.

Páginas Web:

ANM (Instituto de Geografía, UNAM) (2007). Atlas Nacional Mexicano
http://www.igg.unam.mx/sigg/publicaciones/atlas/anm2007/muestra_mapa.php?cual_mapa=NA_IV_13.jpg

Cortinas de Nava, C. (2004). Manejo ambiental de los relaves o jales mineros:

http://ine.gob.mx/ueajei/publicaciones/gacetas/iss/cortinas.html/id_pub=155

Enciclopedia de los Municipios

http://www.e-local.gob.mx/wb2/ELOCAL/EMM_sanluispotosi

Figueras M. (2000). Introducción al análisis multivariante (en línea) 5campus.com, Estadística <http://www.5campus.com/leccion/anamul>

INE

http://www2.inecc.gob.mx/publicaciones/libros/16/parte3_12.html

Medellín M. (2001). “IMMSA: una larga historia”, diario de San Luis Potosí, sección ideas, pag. 4 en: <http://ambiental.uaslp.mx/docs/PMM'ap010-906.PDF>

SMN (Servicio Meteorológico Nacional)

http://smn.cna.gob.mx/index.php?option=com_content&view=article&id=42&Itemid=75

ANEXO

Tabla A.1 Parámetros indirectos (pH, CE y SM) y concentraciones totales de los elementos potencialmente tóxicos analizados en los jales grises de la zona minera.

No. de Muestra	Clave	Profundidad	pH	C.E.	SM	As	Cd	Cu	Pb	Zn	Fe
				$\mu\text{S/cm}$	$10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$	mg/kg			%		
1	JCH II	0-10	8.08	1264.00	17.46	178.75	32.93	320.00	210.00	3250.00	3.73
2	JCH III	0-10	7.62	1310.00	28.13	135.08	36.36	340.00	360.00	2850.00	3.52
3	JCH IV	0-10	7.66	1218.00	21.65	287.95	34.27	350.00	190.00	2210.00	4.03
4	JCH VIII	0-10	7.82	1870.00	35.94	309.79	60.39	290.00	330.00	3140.00	3.44
5	JCH XI	0-10	6.51	939.00	27.00	200.59	97.76	400.00	250.00	3640.00	4.19
6	ZJ 02	0-25	7.64	882.00	25.40	265.11	24.98	213.05	370.84	1465.59	4.36
7	ZJ 02	25-50	9.31	501.50	26.47	202.88	26.73	264.86	307.22	1480.17	4.12
8	ZJ 02	75-100	7.87	1264.00	28.94	256.04	43.03	303.53	487.73	3083.22	4.42
9	ZJ 03	0-25	7.33	1860.00	36.64	343.12	131.88	1017.16	1832.64	12657.09	4.36
10	ZJ 03	25-50	7.61	1960.00	33.06	308.95	62.31	559.95	721.02	6318.94	3.96
11	ZJ 03	50-75	7.60	1247.00	33.57	168.56	47.34	536.76	351.98	4101.08	2.51
12	ZJ 03	75-100	7.72	2003.00	28.83	193.92	132.60	1331.84	690.53	13543.07	3.74
13	ZJ 04	0-25	6.61	2130.00	20.56	426.86	434.25	6596.72	10947.24	38569.14	3.56
14	ZJ 04	50-75	7.79	1860.00	20.56	159.67	59.21	658.75	1932.45	6330.07	2.36
15	ZJ 05	0-25	7.84	1950.00	10.12	287.40	79.57	963.05	1947.47	8129.87	2.98
16	ZJ 05	25-50	7.85	1940.00	10.41	322.08	74.35	611.19	1456.14	5970.03	4.24
17	ZJ 05	50-75	7.85	1699.00	6.75	348.25	93.91	962.04	1670.53	8711.29	5.16
18	ZJ 05	75-100	7.72	2009.00	10.50	301.78	79.95	550.83	1349.91	7024.17	4.86

Tabla A.2 Parámetros indirectos (pH, CE y SM) y concentraciones totales de los elementos potencialmente tóxicos analizados en los jales café de la zona minera.

No. de Muestra	Clave	Profundidad	pH	C.E.	SM	As	Cd	Cu	Pb	Zn	Fe
				$\mu\text{S/cm}$	$10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$			mg/kg			$\%$
1	JCH I	0-10	8.08	1513.00	48.79	200.59	33.82	190.00	370.00	2280.00	3.26
7	JCH V-A	0-10	7.51	2240.00	85.23	833.92	100.62	510.00	1200.00	8700.00	3.92
8	JCH VI	0-10	7.57	2009.00	85.89	375.30	88.31	380.00	550.00	5350.00	3.87
4	JCH VII	0-10	7.19	2160.00	58.05	244.27	185.67	920.00	1070.00	12210.00	2.87
9	JCH IX	0-10	8.24	1641.00	87.49	222.43	47.39	240.00	210.00	4200.00	3.66
2	JCH X	0-10	7.39	2180.00	37.65	244.27	80.84	530.00	1140.00	6460.00	2.58
3	ZJ 02	50-75	7.90	1384.00	58.77	279.72	45.59	268.33	646.55	3424.58	4.69
5	ZJ 04	25-50	6.60	2320.00	60.29	264.52	320.22	1086.24	2279.90	13775.20	2.54
6	ZJ 04	75-100	7.84	2004.00	60.99	242.27	70.05	843.94	1945.92	6852.41	2.98

Tabla A.3. Parámetros indirectos (pH, CE y SM) y concentraciones totales de los elementos potencialmente tóxicos analizados en los jales rojos de la zona minera.

No. de Muestra	Clave	Profundidad	pH	C.E.	SM	As	Cd	Cu	Pb	Zn	Fe
				$\mu\text{S/cm}$	$10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$			mg/kg			$\%$
1	JCH V-B	0-10	8.40	2220.00	1074.13	1576.44	690.00	2970.00	10670.00	29940.00	8.39
2	ZJ 01	0-25	6.59	2200.00	1407.84	1342.85	2478.55	8235.88	29535.02	80921.97	15.45
3	ZJ 01	25-50	5.80	2250.00	1183.30	1892.64	2083.42	7523.45	38694.87	90620.63	20.04
4	ZJ 01	50-75	4.48	2375.00	753.12	1074.15	1960.30	8273.75	51489.24	99001.33	18.67
5	ZJ 01	75-100	4.08	2590.00	501.52	1474.33	2029.97	9804.20	60000.00	128611.39	24.90

Tabla A.4. Parámetros indirectos (pH, CE y SM) y concentraciones totales de los elementos potencialmente tóxicos analizados en los suelos contaminados de la zona minera.

No de Muestra	Clave	Profundidad	pH	C.E.	SM	As	Cd	Cu	Pb	Zn	Fe
				$\mu\text{S/cm}$	$10^{-3} \text{ m}^3/\text{kg}$			mg/kg			$\%$
1	S 01	0 - 10	8.09	108.40	58.10	42.34	8.84	60.00	130.00	610.00	1.37
2	S 02	0 - 10	8.09	275.00	53.63	113.24	11.91	110.00	170.00	1150.00	2.02
3	S 03	0 - 10	8.17	222.00	60.61	91.40	25.55	170.00	360.00	2020.00	2.14
4	S 04	0 - 10	8.11	145.50	57.91	113.24	80.78	370.00	780.00	5950.00	2.26
5	S 05	0 - 10	8.22	147.50	74.97	135.08	67.26	330.00	720.00	5100.00	2.77
6	S 06	0 - 10	8.27	153.85	79.88	91.40	45.78	200.00	460.00	2510.00	2.25
7	S 07	0 - 10	8.29	114.10	55.97	200.59	28.75	180.00	350.00	2120.00	1.92
8	S 08	0 - 10	8.30	119.20	117.87	833.92	53.81	350.00	820.00	4280.00	3.96
9	S 09	0 - 10	8.17	193.00	120.62	397.14	37.70	240.00	510.00	3270.00	3.17
10	S 10	0 - 10	8.22	124.70	84.98	222.43	42.44	200.00	650.00	3380.00	3.04
11	S 11	0 - 10	8.24	184.30	73.46	113.24	55.52	340.00	1010.00	4380.00	2.73
12	S 12	0 - 10	8.18	246.50	83.76	101.81	72.14	570.00	1420.00	6320.00	1.99
13	S 13	0 - 10	8.00	311.00	32.47	69.60	28.30	290.00	460.00	2750.00	2.84
14	S 14	0 - 10	7.71	460.00	48.59	222.43	131.83	1470.00	2860.00	13380.00	1.67
15	S 15	0 - 10	7.17	2360.00	226.70	352.82	620.00	4030.00	9250.00	52530.00	3.67
16	S 16	0 - 10	7.37	2510.00	259.74	1772.99	880.00	2130.00	7920.00	33540.00	6.47
17	S 17	0 - 10	8.30	117.90	42.30	113.24	28.98	270.00	570.00	2490.00	3.03
18	S 18	0 - 10	7.16	1133.00	124.07	334.13	850.00	1230.00	3480.00	72880.00	2.85
19	S 19	0 - 10	7.22	2220.00	209.36	309.79	2440.00	3750.00	2920.00	46440.00	3.72
20	S 20	0 - 10	7.99	439.00	63.77	BLD	8.73	110.00	90.00	620.00	1.34
21	S 21	0 - 10	8.05	167.50	82.57	19.68	20.16	160.00	290.00	2020.00	1.68
22	S 22	0 - 10	8.16	149.30	89.32	35.00	14.98	120.00	330.00	1550.00	2.19
23	S 23	0 - 10	7.99	173.30	73.00	30.81	10.42	110.00	240.00	1040.00	1.91

Tabla A.4. Parámetros indirectos (pH, CE y SM) y concentraciones totales de los elementos potencialmente tóxicos analizados en los suelos contaminados de la zona minera (continuación).

No de Muestra	Clave	Profundidad	pH	C.E.	SM	As	Cd	Cu	Pb	Zn	Fe
				$\mu\text{S/cm}$	$10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$						
26	S 26	0 - 10	8.59	92.10	62.73	10.65	BLD	BLD	60.00	230.00	1.36
27	S 27	0 - 10	8.67	91.20	61.30	20.79	8.30	70.00	150.00	630.00	1.37
28	S 28	0 - 10	8.69	83.90	81.80	68.31	BLD	BLD	130.00	450.00	1.73
29	S 29	0 - 10	8.69	86.60	74.77	35.71	BLD	70.00	220.00	550.00	1.60
30	S 30	0 - 10	8.57	97.40	81.86	37.34	BLD	70.00	210.00	640.00	1.81
31	S 31	0 - 10	8.44	151.50	51.71	156.91	25.48	150.00	290.00	1770.00	1.78
32	S 32	0 - 10	8.44	152.50	132.48	69.56	23.08	110.00	330.00	1510.00	2.54
33	S 33	0 - 10	8.18	2295.00	95.53	176.20	41.40	250.00	930.00	3520.00	2.18
34	S 34	0 - 10	8.02	285.00	80.10	148.74	146.10	710.00	1840.00	10970.00	2.08
35	S 35	0 - 10	7.87	609.00	74.78	47.80	35.61	230.00	390.00	3450.00	1.73
36	S 36	0 - 10	8.77	106.70	62.11	135.08	25.81	230.00	770.00	2290.00	3.32
37	S 37	0 - 10	8.44	97.10	44.96	266.11	304.67	350.00	1310.00	13020.00	3.18
38	S 38	0 - 10	7.83	696.00	67.67	287.95	144.02	850.00	2190.00	11380.00	2.53
39	S 39	0 - 10	8.19	86.35	32.50	174.20	28.40	340.00	820.00	2390.00	2.67
40	S 40	0 - 10	8.35	74.90	109.81	113.24	30.49	410.00	1440.00	2400.00	2.77
41	S 41	0 - 10	8.27	100.60	282.39	200.59	180.22	680.00	1500.00	13600.00	2.81
42	S 42	0 - 10	7.91	2275.00	24.55	178.75	18.44	280.00	320.00	1580.00	0.95
43	S 43	0 - 10	8.21	189.00	83.22	484.50	BLD	70.00	110.00	800.00	1.31
44	S 44	0 - 10	8.15	176.50	88.95	113.24	16.20	100.00	190.00	1100.00	1.83
45	S 45	0 - 10	8.33	175.20	96.35	4.04	BLD	60.00	110.00	440.00	1.84
46	S 46	0 - 10	8.18	127.30	95.85	39.12	BLD	BLD	130.00	520.00	2.28
47	S 47	0 - 10	8.12	226.00	79.54	4.04	BLD	BLD	100.00	460.00	1.98
48	S 48	0 - 10	8.09	534.00	105.14	26.17	BLD	BLD	60.00	210.00	2.10

Tabla A.4. Parámetros indirectos (pH, CE y SM) y concentraciones totales de los elementos potencialmente tóxicos analizados en los suelos contaminados de la zona minera (continuación).

No de Muestra	Clave	Profundidad	pH	C.E.	SM	As	Cd	Cu	Pb	Zn	Fe
				$\mu\text{S/cm}$	$10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$						
49	S 49	0 - 10	8.48	76.10	70.38	25.88	BLD	BLD	120.00	540.00	1.59
50	S 50	0 - 10	8.26	113.60	101.59	45.55	BLD	70.00	280.00	710.00	2.06
51	S 51	0 - 10	8.29	135.90	54.85	47.72	20.53	110.00	350.00	1060.00	1.81
52	S 52	0 - 10	8.33	199.70	51.37	4.04	BLD	BLD	140.00	780.00	1.25
53	S 53	0 - 10	8.28	209.00	68.85	55.54	38.29	220.00	690.00	2600.00	1.62
54	S 54	0 - 10	7.98	169.00	84.67	200.59	159.38	760.00	1750.00	10930.00	2.18
55	S 55	0 - 10	8.37	97.70	121.69	35.28	BLD	BLD	190.00	360.00	2.65
56	S 56	0 - 10	8.30	94.60	126.18	17.86	BLD	BLD	50.00	190.00	2.33
57	S 57	0 - 10	8.34	101.15	114.82	25.88	BLD	BLD	90.00	290.00	2.26
58	S 58	0 - 10	8.30	114.10	90.80	24.21	BLD	BLD	100.00	300.00	2.19
59	S 59	0 - 10	8.62	110.70	79.21	52.55	BLD	BLD	280.00	490.00	1.44
60	S 60	0 - 10	8.67	97.35	75.95	63.73	BLD	BLD	160.00	480.00	1.53
61	S 61	0 - 10	8.17	462.00	68.65	49.76	22.82	140.00	490.00	1490.00	1.51
62	S 62	0 - 10	8.44	111.60	84.37	50.01	33.81	260.00	620.00	2690.00	1.90
63	S 63	0 - 10	8.40	681.00	99.05	62.65	29.82	190.00	490.00	2410.00	1.99
64	S 64	0 - 10	8.24	211.00	85.02	25.40	BLD	60.00	100.00	430.00	2.74
65	S 65	0 - 10	9.00	71.60	37.47	29.89	BLD	BLD	80.00	250.00	0.89
66	S 66	0 - 10	9.03	66.85	107.45	25.88	BLD	BLD	110.00	340.00	1.41
67	S 67	0 - 10	9.02	74.90	65.68	47.72	BLD	60.00	120.00	590.00	1.28
68	S 68	0 - 10	8.31	126.80	88.11	22.37	BLD	BLD	70.00	150.00	1.76
69	S 69	0 - 10	8.24	118.60	94.92	29.20	BLD	BLD	50.00	130.00	2.22
70	ZS 01	0-10	8.17	85.00	82.81	69.56	19.42	90.00	530.00	1550.00	2.57
71	ZS 02	0-10	8.34	130.00	65.21	113.24	24.82	190.00	520.00	1900.00	1.91

Tabla A.4. Parámetros indirectos (pH, CE y SM) y concentraciones totales de los elementos potencialmente tóxicos analizados en los suelos contaminados de la zona minera (continuación).

No de Muestra	Clave	Profundidad	pH	C.E.	SM	As	Cd	Cu	Pb	Zn	Fe
				$\mu\text{S/cm}$	$10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$						
72	ZS 03	0-10	8.02	116.70	86.81	25.88	10.50	70.00	210.00	600.00	1.73
73	ZS 04	0-10	8.24	154.30	86.11	69.56	103.95	350.00	720.00	7350.00	2.24
74	ZS 05	0-10	8.31	108.90	93.48	156.91	48.23	300.00	850.00	3790.00	3.10
75	ZS 06	0-10	8.18	151.60	74.07	112.69	42.37	330.00	730.00	3230.00	2.66

Tabla B.1 Parámetros indirectos (pH, CE y SM) y concentraciones totales de los elementos potencialmente tóxicos analizados en los residuos de la zona metalúrgica.

No de Muestra	Clave	Profundidad	pH	C.E.	SM	As	Cd	Cu	Pb	Zn	Fe
				$\mu\text{S/cm}$	$10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$			mg/kg			$\%$
1	SLP - 20	Superficial	6.17	2380.00	2738.73	10840.17	311.86	34635.61	21772.69	7543.27	7.74
2	SLP - 21	Superficial	7.07	123.00	1519.44	28702.68	1157.46	86410.72	53194.93	21658.23	12.03
3	SLP - 24	Superficial	7.24	4120.00	64.53	648.29	29.59	993.42	1183.48	598.59	1.97
4	SLP - 25	Superficial	2.43	322.00	75.17	21589.27	117.48	2774.49	10480.54	10426.40	28.76
5	SLP - 26	Superficial	5.16	910.00	309.33	7142.78	818.46	14337.18	8617.40	9607.96	4.37
6	SLP - 27	Superficial	5.79	223.00	917.60	2776.40	583.68	19319.36	4730.76	3185.52	4.82
7	SLP - 35	Superficial	5.42	1850.00	3112.08	51628.21	2642.43	21662.25	71021.23	46590.89	18.10
8	SLP - 36	Superficial	6.07	989.00	174.36	2452.37	57.15	1254.18	906.19	675.04	1.16
9	SLP - 42	Superficial	5.78	608.00	4894.46	83026.80	2858.09	13491.27	62356.46	35688.22	18.37
10	SLP - 54	Superficial	6.27	3280.00	307.59	1187.76	1689.90	4734.35	11489.16	47542.34	23.84
11	SLP - 63	Superficial	6.63	1077.00	196.95	759.83	1736.67	13063.27	5133.96	175945.34	6.92

Tabla B.2 Parámetros indirectos (pH, CE y SM) y concentraciones totales de los elementos potencialmente tóxicos analizados en los suelos de la zona metalúrgica.

No. de muestra	Clave	Profundidad	pH	C.E.	SM	As	Cd	Cu	Pb	Zn	Fe
				$\mu\text{S/cm}$	$10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$			mg/kg			%
1	SLP - 1	Superficial	7.93	776.00	50.44	98.10	BLD	283.70	337.23	505.94	1.02
2	SLP - 2	Superficial	8.51	103.50	21.84	25.78	BLD	108.73	179.61	213.49	1.20
3	SLP - 3	Superficial	8.87	67.80	81.51	30.81	BLD	73.40	133.84	141.45	0.90
4	SLP - 4	Superficial	8.75	122.60	61.73	77.30	BLD	102.69	137.07	428.52	1.19
5	SLP - 5	Superficial	8.59	164.90	40.32	88.46	BLD	308.07	318.47	302.20	0.84
6	SLP - 6	Superficial	8.64	182.00	67.59	1436.45	BLD	308.80	383.26	516.73	1.07
7	SLP - 7	Superficial	8.69	127.90	114.33	102.50	BLD	452.38	714.16	964.50	1.38
8	SLP - 8	Superficial	8.75	92.10	216.98	81.01	BLD	473.20	527.97	870.03	1.24
9	SLP - 9	Superficial	9.03	50.50	50.76	29.00	BLD	44.82	79.78	76.21	0.69
10	SLP - 10	Superficial	8.08	236.67	42.47	167.05	BLD	232.44	335.99	622.32	1.28
11	SLP - 11	Superficial	8.36	37.30	62.92	51.02	BLD	40.76	87.46	65.93	0.93
12	SLP - 12	Superficial	8.30	71.10	137.79	248.87	BLD	676.50	713.52	522.08	1.41
13	SLP - 13	Superficial	8.49	47.30	56.50	99.20	BLD	258.27	268.35	416.56	1.09
14	SLP - 14	Superficial	7.64	747.00	97.24	837.24	270.36	483.45	564.00	5747.52	1.79
15	SLP - 15	Superficial	8.17	38.60	54.19	79.33	BLD	190.67	174.09	178.21	0.79

Tabla B.2 Parámetros indirectos (pH, CE y SM) y concentraciones totales de los elementos potencialmente tóxicos analizados en los suelos de la zona metalúrgica (continuación).

No. de muestra	Clave	Profundidad	pH	C.E.	SM	As	Cd	Cu	Pb	Zn	Fe
				$\mu\text{S/cm}$	$10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$			mg/kg			%
16	SLP - 16	Superficial	7.86	321.00	72.73	88.29	BLD	167.46	202.85	219.99	1.02
17	SLP - 17	Superficial	8.18	80.40	61.87	202.54	23.31	195.43	179.03	343.88	1.10
18	SLP - 18	Superficial	8.15	34.80	86.82	563.14	BLD	582.22	1170.74	218.39	1.13
19	SLP - 19	Superficial	8.19	39.00	89.09	301.93	BLD	400.10	473.20	214.89	1.25
20	SLP - 22	Superficial	7.43	27.70	193.64	658.57	13.82	1583.37	1177.16	646.35	1.24
21	SLP - 23	Superficial	6.15	21.80	55.19	106.21	BLD	326.69	291.42	582.36	0.93
22	SLP - 28	Superficial	5.97	114.10	34.46	62.17	BLD	169.61	145.42	150.93	0.93
23	SLP - 29	Superficial	6.31	80.80	733.67	890.46	12.35	3663.34	1759.73	1949.67	2.73
24	SLP - 30	Superficial	7.06	46.80	30.24	60.86	BLD	58.10	76.89	133.60	1.67
25	SLP - 31	Superficial	7.12	50.23	96.09	155.60	38.69	244.50	268.07	1073.49	1.09
26	SLP - 32	Superficial	6.97	48.70	626.73	3751.59	219.15	4530.84	8722.04	3499.58	3.54
27	SLP - 33	Superficial	6.30	273.00	329.55	5109.64	183.68	3320.64	5659.68	3251.30	3.04
28	SLP - 34	Superficial	6.63	110.20	683.69	10968.04	594.25	6456.58	13567.84	5587.32	4.25
29	SLP - 37	Superficial	6.82	76.90	40.83	517.20	BLD	286.03	296.67	591.04	1.95
30	SLP - 38	Superficial	7.08	14.85	80.98	515.49	BLD	209.97	760.41	227.86	0.99
31	SLP - 39	Superficial	5.82	265.00	90.43	538.44	80.31	438.31	772.06	1365.43	1.36

Tabla B.2 Parámetros indirectos (pH, CE y SM) y + concentraciones totales de los elementos potencialmente tóxicos analizados en los suelos de la zona metalúrgica (continuación).

No. de muestra	Clave	Profundidad	pH	C.E.	SM	As	Cd	Cu	Pb	Zn	Fe
				$\mu\text{S/cm}$	$10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$						
32	SLP - 40	Superficial	6.35	87.63	243.38	6239.28	92.61	961.58	5191.25	1145.43	2.34
33	SLP - 41	Superficial	6.51	168.30	359.34	3946.33	330.13	1759.08	5426.82	2407.67	2.06
34	SLP - 43	Superficial	5.98	983.00	538.54	6452.70	306.73	5048.18	8564.56	3497.51	3.30
35	SLP - 44	Superficial	6.91	29.10	87.11	531.05	BLD	401.72	646.27	378.33	0.97
36	SLP - 45	Superficial	7.79	51.60	42.02	64.26	BLD	119.37	110.63	379.27	1.23
37	SLP - 46	Superficial	7.68	28.50	117.29	418.89	145.74	697.41	1584.53	5196.25	1.77
38	SLP - 47	Superficial	6.77	54.60	159.00	918.73	36.06	669.13	1703.15	965.35	1.49
39	SLP - 48	Superficial	6.82	28.70	156.61	1865.26	24.26	667.87	2607.83	788.23	1.96
40	SLP - 49	Superficial	6.32	378.00	122.13	1590.90	0.00	648.44	1052.03	459.82	1.74
41	SLP - 50	Superficial	8.07	79.00	93.53	880.19	47.60	633.36	1019.64	799.24	1.73
42	SLP - 51	Superficial	7.86	231.00	166.23	855.65	79.07	578.05	1735.07	772.62	1.36
43	SLP - 52	Superficial	9.03	56.20	98.48	178.74	BLD	252.20	353.24	334.69	1.36
44	SLP - 53	Superficial	6.56	297.00	76.72	138.12	BLD	57.18	379.80	1303.49	1.37
45	SLP - 55	Superficial	7.33	254.00	448.46	604.39	592.50	5688.69	3098.90	11042.51	3.74
46	SLP - 56	Superficial	6.89	204.00	94.10	164.01	53.93	127.81	198.70	935.32	1.53
47	SLP - 57	Superficial	7.36	1047.00	90.38	373.02	95.18	717.98	876.87	3038.04	1.91

Tabla B.2 Parámetros indirectos (pH, CE y SM) y concentraciones totales de los elementos potencialmente tóxicos analizados en los suelos de la zona metalúrgica (continuación).

No. de muestra	Clave	Profundidad	pH	C.E.	SM	As	Cd	Cu	Pb	Zn	Fe
				$\mu\text{S/cm}$	$10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$						
48	SLP - 58	Superficial	7.84	274.00	51.84	146.52	BLD	141.06	287.31	263.18	1.13
49	SLP - 59	Superficial	8.56	23.80	43.34	105.62	BLD	86.04	169.40	189.31	0.70
50	SLP - 60	Superficial	8.20	67.23	94.32	260.81	BLD	362.65	654.89	470.37	0.97
51	SLP - 61	Superficial	7.05	33.60	85.09	102.19	15.07	125.46	145.91	1393.40	1.43
52	SLP - 62	Superficial	6.77	2520.00	49.82	15.33	0.00	34.83	37.89	903.06	1.27
53	SLP - 64	Superficial	7.34	24.60	134.06	261.41	309.29	1207.92	975.55	20917.35	2.11
54	SLP - 65	Superficial	7.00	80.50	79.03	176.47	25.31	79.11	135.08	987.24	1.56
55	SLP - 66	Superficial	6.83	250.00	138.30	2327.99	102.64	586.13	1883.55	1326.58	2.02
56	SLP - 67	Superficial	7.49	12.05	55.82	175.32	BLD	262.80	288.52	914.44	0.99
57	SLP - 68	Superficial	7.88	14.88	98.14	53.89	BLD	41.03	134.59	292.47	0.94
58	SLP - 69	Superficial	7.62	15.48	97.59	185.04	BLD	403.57	951.72	1107.12	1.34
59	SLP - 71	Superficial	7.05	39.20	69.67	71.35	BLD	43.07	71.18	586.83	1.23
60	SLP - 72	Superficial	7.31	109.30	81.43	153.18	68.92	325.49	452.66	13831.11	1.72
61	SLP - 73	Superficial	8.49	40.70	34.97	50.69	60.68	401.08	134.26	3352.99	0.79
62	SLP - 74	Superficial	6.79	620.00	197.88	489.32	411.15	4971.03	1293.75	85877.71	4.39
63	SLP - 75	Superficial	7.67	11.70	125.76	114.29	53.92	165.27	219.08	3465.06	1.46

Tabla B.2 Parámetros indirectos (pH, CE y SM) y concentraciones totales de los elementos potencialmente tóxicos analizados en los suelos de la zona metalúrgica (continuación).

No. de muestra	Clave	Profundidad	pH	C.E.	SM	As	Cd	Cu	Pb	Zn	Fe
				$\mu\text{S/cm}$	$10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$						
64	SLP - 76	Superficial	7.97	6.42	63.06	108.97	29.13	145.67	283.99	1570.25	1.01
65	SLP - 77	Superficial	7.36	105.00	71.40	136.20	27.82	207.70	355.29	1708.59	1.36
66	SLP - 78	Superficial	8.06	8.10	48.53	93.06	BLD	45.99	118.50	225.93	0.89
67	SLP - 79	Superficial	7.88	17.80	53.13	94.17	BLD	138.13	229.97	245.39	0.87
68	SLP - 80	Superficial	6.71	121.73	84.22	107.56	BLD	56.98	75.46	495.22	1.21
69	SLP - 81	Superficial	6.84	13.88	72.76	157.55	BLD	59.39	153.90	259.99	1.18
70	SLP - 82	Superficial	7.16	8.56	65.13	89.52	BLD	92.82	129.14	599.62	0.92
71	SLP - 83	Superficial	7.35	14.01	58.11	63.14	BLD	73.32	171.00	2689.54	0.98
72	SLP - 84	Superficial	6.74	116.30	99.83	115.49	BLD	81.30	171.83	900.24	1.34
73	SLP - 85	Superficial	7.50	46.50	117.31	389.94	690.59	4145.23	1801.77	112978.85	3.34
74	SLP - 86	Superficial	7.97	19.40	69.51	106.43	67.21	400.48	357.57	22812.81	1.51
75	SLP - 87	Superficial	7.70	26.00	94.88	175.12	99.30	645.24	582.92	18342.67	1.92
76	SLP - 88	Superficial	7.65	35.50	79.31	152.54	49.09	270.28	249.45	5198.53	1.60
77	SLP - 89	Superficial	8.08	5.85	78.67	73.84	37.29	140.14	184.01	2853.01	0.98
78	SLP - 90	Superficial	8.01	10.64	50.05	26.44	BLD	49.08	81.66	515.34	1.02
79	SLP - 91	Superficial	7.96	5.30	92.56	94.22	BLD	104.30	150.84	284.84	0.91

Tabla B.2 Parámetros indirectos (pH, CE y SM) y concentraciones totales de los elementos potencialmente tóxicos analizados en los suelos de la zona metalúrgica (continuación).

No. de muestra	Clave	Profundidad	pH	C.E.	SM	As	Cd	Cu	Pb	Zn	Fe
				$\mu\text{S/cm}$	$10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$						
80	SLP - 92	Superficial	7.71	8.42	112.09	238.29	BLD	114.97	217.42	260.00	1.20
81	SLP - 93	Superficial	7.88	5.78	30.77	45.13	BLD	37.92	59.84	148.75	0.99
82	SLP - 94	Superficial	7.10	456.00	60.27	43.63	BLD	28.76	51.39	402.67	1.22
83	SLP - 95	Superficial	7.75	28.30	33.98	38.00	BLD	37.74	111.34	144.72	0.99
84	SLP - 96	Superficial	7.56	34.90	69.98	200.02	BLD	81.17	226.23	199.27	1.01
85	SLP - 97	Superficial	7.61	71.10	78.11	46.78	BLD	32.19	63.19	422.97	1.42
86	SLP - 98	Superficial	8.38	11.17	70.54	48.96	BLD	51.81	86.86	725.87	1.26
87	SLP - 99	Superficial	7.97	6.68	87.65	110.05	BLD	87.79	199.49	2900.40	1.21
88	SLP - 100	Superficial	7.99	42.30	121.33	120.25	169.32	563.49	853.12	5441.10	1.61
89	SLP - 101	Superficial	8.04	37.80	39.15	28.41	BLD	38.34	57.41	624.85	1.19
90	SLP - 102	Superficial	8.11	8.70	109.47	76.64	BLD	35.84	86.52	348.80	1.27
91	SLP - 103	Superficial	8.40	18.40	52.34	31.65	BLD	44.49	63.62	247.29	1.12
92	SLP - 104	Superficial	7.78	110.90	15.57	29.26	BLD	157.87	216.95	484.69	1.25
93	SLP - 105	Superficial	8.23	9.21	44.24	37.50	BLD	116.08	179.85	370.95	1.07
94	SLP - 106	Superficial	8.26	6.82	91.31	136.69	BLD	140.11	218.78	299.02	1.03
95	SLP - 107	Superficial	7.72	302.00	52.68	39.71	BLD	62.19	86.81	263.56	0.93

Tabla B.2 Parámetros indirectos (pH, CE y SM) y concentraciones totales de los elementos potencialmente tóxicos analizados en los suelos de la zona metalúrgica (continuación).

No. de muestra	Clave	Profundidad	pH	C.E.	SM	As	Cd	Cu	Pb	Zn	Fe
				$\mu\text{S/cm}$	$10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$			mg/kg			
96	SLP - 108	Superficial	8.40	7.80	78.15	108.81	BLD	72.52	117.25	485.65	1.25
97	SLP - 109	Superficial	8.49	5.57	67.91	94.81	BLD	89.13	194.28	1420.25	1.23
98	SLP - 110	Superficial	8.31	46.93	40.15	56.18	BLD	36.66	64.16	444.71	1.05
99	SLP - 111	Superficial	7.51	713.00	85.26	32.52	BLD	29.37	96.73	95.21	1.07
100	SLP - 112	Superficial	7.68	21.40	109.76	102.47	BLD	46.07	95.85	234.59	1.23
101	SLP - 113	Superficial	7.81	16.28	82.07	121.71	BLD	46.79	117.02	171.93	1.19
102	SLP - 114	Superficial	8.43	35.10	82.18	133.91	59.65	536.04	313.71	4251.40	1.43