



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
POSGRADO EN CIENCIAS DE LA TIERRA
INSTITUTO DE GEOFÍSICA

EVALUACIÓN DE UN SISTEMA BASADO EN ROCAS CALIZAS, PARA TRATAR
EL DRENAJE ÁCIDO DE MINA EN EL DISTRITO MINERO DE ZIMAPÁN,
HIDALGO

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
DOCTOR EN CIENCIAS

PRESENTA:
M.C. ISRAEL LABASTIDA NÚÑEZ

TUTOR:
DRA. MARÍA AURORA ARMIENTA HERNÁNDEZ
INSTITUTO DE GEOFÍSICA

COMITÉ TUTORAL:
DR. IGNACIO GONZÁLEZ MARTÍNEZ
POSGRADO EN CIENCIAS DE LA TIERRA

DR. FRANCISCO MARTÍN ROMERO
INSTITUTO DE GEOLOGÍA

MÉXICO, D. F. JUNIO 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.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
POSGRADO EN CIENCIAS DE LA TIERRA
INSTITUTO DE GEOFÍSICA

EVALUACIÓN DE UN SISTEMA BASADO EN ROCAS CALIZAS, PARA TRATAR
EL DRENAJE ÁCIDO DE MINA EN EL DISTRITO MINERO DE ZIMAPÁN,
HIDALGO

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
DOCTOR EN CIENCIAS

PRESENTA:
M.C. ISRAEL LABASTIDA NÚÑEZ

COMITÉ EVALUADOR:

DRA. MA. AURORA ARMIENTA HERNÁNDEZ _____

DR. IGNACIO GONZÁLEZ MARTÍNEZ _____

DR. ROBERTO BRIONES GALLARDO _____

DR. RAMIRO RODRÍGUEZ CASTILLO _____

DR. JESÚS SOLÉ VIÑAS _____

MÉXICO, D. F. JUNIO 2014

La presente tesis doctoral fue desarrollada en el Laboratorio de Química Analítica del Instituto de Geofísica de la Universidad Nacional Autónoma de México, dentro del programa del Posgrado en Ciencias de la Tierra, bajo la dirección de la Dra. María Aurora Armienta Hernández.

Tesis financiada por el Proyecto:

PAPIIT IN107910 de la Dirección General de Asuntos del Personal Académico (DGAPA), UNAM.

La presente tesis se desarrolló con el apoyo del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), al cual le agradezco por la beca otorgada para estudios de doctorado.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a Dios y a todos aquellos seres queridos y muy cercanos que creyeron en mí y en este proyecto doctoral que comenzó desde que egresé de la licenciatura y que se ha convertido en realidad.

A la Dra. Aurora Armienta por ser una excelente persona, por su incondicional apoyo, paciencia, comprensión y por todos los conocimientos y convicciones que me compartió. A los miembros de mi Comité Tutorial: Dr. Ignacio González Martínez, quien me ha apoyado desde la licenciatura hasta el doctorado, al Dr. Francisco Martín Romero por sus sugerencias y apoyo que enriquecieron el desarrollo de esta tesis. A los miembros del jurado evaluador Dr. Roberto Briones (a quien agradezco su apoyo desde los estudios de maestría), Dr. Ramiro Rodríguez y Dr. Jesús Solé por sus sugerencias que permitieron enriquecer esta tesis. A la M. en C. Margarita Beltrán Villavicencio de la UAM Azcapotzalco quien laboralmente me ha brindado su apoyo para terminar este Proyecto Doctoral.

A toda la gente académica que me brindó de una u otra forma su apoyo, al Dr. René Lara por su apoyo en la realización de los análisis por infrarrojo. También a las técnicas Olivia Cruz, Alejandra Aguayo, Nora Ceniceros y Aurelia Juárez por su apoyo en los análisis químicos (que fueron bastantes), gracias por su comprensión y paciencia, a la Dra. Margarita Gutiérrez por permitirme el acceso al laboratorio de análisis físicos y químicos (LAFQA) para la obtención de los lixiviados. Al Ing. Carlos Linares y a la Q. Patricia Girón por su apoyo en la realización de los análisis de MEB y DRX respectivamente. Al Ing. Teodoro Hernández, por permitirme el acceso al laboratorio de molienda y al Ing. Leonel Luna por compartirme un poco de sus conocimientos geológicos durante el muestreo de rocas. Al señor Jaime Rodríguez por su disposición y apoyo en cada muestreo realizado. A Araceli Chamán, Laura Mendoza y Graciela Solache por su disposición para atender todas mis infinitas dudas durante todo este periodo. A Azucena quien más que mi compañera de doctorado me mostró su amistad y apoyo en todo momento. A todos aquellos compañeros de servicio social, licenciatura, maestría y doctorado con los que compartí muchos agradables momentos en el Laboratorio o fuera del mismo, los tengo presentes a cada uno.

RESUMEN

Uno de los principales problemas ambientales a nivel mundial ocasionados por la explotación minera, es la oxidación de los jales mineros y como consecuencia la generación del drenaje ácido de mina (DAM). En México existen numerosos sitios mineros en donde las presas de jales presentan o podrían presentar generación del DAM, por ello es necesario presentar alternativas de tratamiento eficientes y factibles en costo y operación. Este proyecto de tesis evalúa a escala laboratorio un sistema de tratamiento basado en rocas calizas para el tratamiento del DAM, considerando la amplia distribución y disponibilidad de éstas a lo largo del territorio nacional. La metodología desarrollada para su evaluación podría ser considerada en lugares con problemas de DAM o con síntomas de generación del mismo. El sitio seleccionado para este estudio fue Zimapán, Hidalgo, con amplia tradición minera y en donde se han detectado problemas de DAM, así como rocas calizas en las distintas formaciones geológicas que conforman el Municipio. Se colectaron muestras de jales de dos presas intemperizadas denominadas Compañía Minera Zimapán (CMZ) y San Miguel Nuevo (SMN), de ellas se obtuvieron lixiviados que fueron tratados tanto en lote como en columnas de percolación.

Se encontró que los lixiviados de las muestras obtenidas en CMZ representan un mayor riesgo ambiental, ya que alcanzaron concentraciones de As de ~39 mg/L y un pH de 2.3. Los lixiviados de SMN presentaron una concentración soluble de As de 8 mg/L y un pH de 4. Estas condiciones permitieron establecer el sistema de tratamiento que propone este estudio. Para la selección de las rocas nativas se siguió una estrategia no reportada anteriormente y que pudiera servir como referencia en la selección de rocas para cualquier caso similar. Ésta consistió en diferentes etapas, en la primera se determinó el contenido de CaCO_3 por vía húmeda, vía seca y a través del potencial de neutralización, el promedio se denominó capacidad de neutralización promedio. La segunda etapa consistió en evaluar el comportamiento de las rocas en casos extremos, *i.e.* en un sistema ácido rico en Fe(III) en donde fueron inminentes los problemas de pasivación de la caliza por la generación de hidróxidos de hierro en su superficie; en esta etapa se siguió el decaimiento de los iones H^+ y se ajustó a un modelo de cinética heterogénea de primer orden, una constante cinética

más grande se asoció a un decaimiento más rápido de los iones H^+ y esto a una más rápida disolución de la roca; se identificó que la fase causante de la pasivación fue la schwertmannita ($Fe_8O_8(OH)_{5.5}(SO_4)_{1.25}$). Finalmente se realizaron experimentos de adsorción de As y se ajustaron los datos al modelo de Freundlich. La metodología anterior permitió identificar a la roca KIT1 como la más factible para los experimentos de tratamiento. Dicho tratamiento se realizó en lote y en columnas de percolación, en los experimentos en lote para CMZ se obtuvieron remociones arriba del 99% para As, 88% para Zn y 91% para Cd, el Fe y Al se mantuvieron debajo del límite de detección (DLD). Para SMN se obtuvieron remociones del 57% para As, 94% para Zn, el Cd, Al y F⁻ se mantuvieron DLD; en ambos casos el pH se incrementó a valores cercanos a 6. En los tratamientos en columnas, para ambos casos, el pH se incrementó a valores entre 6 y 8 y se obtuvieron remociones cercanas al 100% para el As, Cd, Al y Fe. Dentro de las desventajas observadas se encontró una disminución en la permeabilidad hidráulica del sistema (en el caso de CMZ) y una posible aportación de F⁻ por parte de las rocas. Se establecieron los mecanismos de remoción en base al cálculo del índice de saturación (IS), para el cual se propone una ecuación de equilibrio del $CaCO_3$ en estos sistemas que permite realizar la estimación del IS sin subestimar las concentraciones máximas de Ca^{2+} que podrían generarse en estos sistemas, para ello se utilizó el software Visual Minteq[®]. Los mecanismos de remoción también fueron estudiados por las técnicas DRX, MEB-EDS y FTIR que permitieron identificar: ferrihidrita y schwertmannita (denominados HFO, por sus siglas en inglés), hidróxidos de Al_{am} , yeso y asociaciones As-HFO, Zn- $CaCO_3$, Zn-HFO y Al- SiO_2 .

Aunque se requiere abordar más el estudio de sistemas F/ $CaCO_3$ para lograr una mejor eficiencia del tratamiento, así como también buscar materiales que ayuden a mejorar la permeabilidad hidráulica, los resultados sugieren que el sistema de tratamiento propuesto es eficiente para disminuir la concentración de metales y As contenidos en el DAM y podría ser una alternativa a corto plazo para tratarlo. Así también, la secuencia metodológica planteada en esta tesis podría implementarse en otros sitios donde se pretenda establecer un sistema con rocas calizas para el tratamiento del DAM.

ABSTRACT

One of the main environmental problems caused by global mining is mine tailings oxidation and consequently generation of acid mine drainage (AMD). In Mexico there are numerous mine sites where tailings impoundments present or could present AMD, so it is necessary to develop efficient and viable cost-operation treatment alternatives. This thesis project evaluates at a laboratory scale an AMD treatment system based on limestones, considering the wide distribution and availability of these type of rocks throughout the country. The methodology developed for the evaluation could be considered in areas with AMD problems or symptoms of this. The site selected for this study was Zimapán, Hidalgo, with extensive mining tradition and AMD problems, as well as various limestone geological formations. Tailings samples with weathering symptoms from Compañía Minera Zimapán (CMZ) and San Miguel Nuevo (SMN) were collected and leachates from them were obtained for using in batch and percolation columns treatments.

It was found that leachates from samples collected from CMZ represent a greater environmental risk, as they reached As concentrations of ~39 mg/L and a pH of 2.3. Leachates from SMN showed a soluble As concentration of 8 mg/L and a pH of 4. These conditions allowed establishing the treatment system proposed by this study. For the selection of native rocks a strategy, not previously reported which could serve as a reference in selecting rocks for some similar cases, was followed. This consisted of several stages; first the CaCO_3 content was determined by wet and dry methods and through the neutralization potential, the mean was called average neutralization capacity. The second step consisted on the evaluation of the behavior of rocks in extreme cases, *i.e.*, an acid system rich in Fe(III), in which passivation problems of limestone were imminent by the generation of iron hydroxides on its surface; at this stage the decay of H^+ ions was followed and data were fitted to a model of heterogeneous first order kinetics; the largest kinetics constant was associated with a more rapid decay of H^+ concentration and this to a faster dissolution of the rock; schwertmannite ($\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_{5.5}(\text{SO}_4)_{1.25}$) was identified as causing the surface passivation. Finally, As adsorption experiments were performed and the data

were fitted to a Freundlich model. The above methodology allowed identifying KIT1 as the most feasible rock for treatment experiments. Such treatment was performed in batch and column percolation experiments. In batch, CMZ removals were up to 99% As, 88% for Zn and 91% for Cd; Fe and Al remained below the detection limit (DLD). Removals with SMN were 57% for As, 94% for Zn; Cd, Al and F maintained concentrations below DLD. In both cases the pH increased to values close to 6. In the column treatments, for both cases the pH increased to values between 6 and 8 and removals reached near 100% for As, Cd, Al and Fe. Among the detected disadvantages a diminution of the hydraulic permeability of the system (in the case of CMZ) was found, and a possible contribution of F by the rocks. Removal mechanisms were established based on calculation of the saturation index (SI) (by Visual Minteq® software) for which an equilibrium equation of CaCO_3 was proposed. This equation enables the estimation of SI without underestimating the maximum concentrations of Ca^{2+} that could be generated in these systems. The removal mechanisms were also studied by XRD, SEM-EDS and FTIR techniques which allowed identifying ferrihydrite and schwertmannite (called HFO, for its acronym in English), Al_{am} hydroxides, gypsum and As-HFO, Zn- CaCO_3 associations HFO and Zn-Al- SiO_2 .

Although more studies are required for addressing F/ CaCO_3 systems to achieve a better treatment efficiency, as well as looking for materials to help improve the hydraulic permeability, the results suggest that the proposed treatment system is efficient to reduce the concentration of metals and As contents in the AMD and could be a short-term alternative to treat it. Also, the methodological sequence proposed in this thesis could be implemented at other places to establish a system using limestones for treatment of AMD.

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN	1
2. ANTECEDENTES	3
2.1 Generalidades	3
2.2 Descripción de la zona de estudio	4
2.2.1 Formaciones geológicas	5
2.2.2 Yacimientos minerales	6
2.3 Contaminación por metales y metaloides tóxicos en Zimapán	7
2.4 Geoquímica del drenaje ácido de mina.....	10
2.4.1 Oxidación de pirita	10
2.4.2 Oxidación de pirrotita.....	11
2.4.3 Oxidación de arsenopirita.....	12
2.4.4 Disolución oxidativa y no oxidativa de galena y esfalerita.....	13
2.4.5 Contribución oxidativa bacteriana.....	14
2.5 Daños a la salud ocasionados por EPT.....	15
2.6 Tratamiento del drenaje ácido de mina.....	16
2.6.1 Estrategias de prevención.....	16
2.6.2 Sistemas de tratamiento activos.....	17
2.6.3 Fitorremediación.....	20
2.6.4 Sistemas de tratamiento pasivos (STP)	22
2.6.5 Reactores sulfidogénicos	28
3. ASPECTOS FISICOQUÍMICOS INVOLUCRADOS EN EL TRATAMIENTO DEL DAM CON CALIZAS	28
3.1 Cinética química	28
3.2 Precipitación	31
3.3 Sorción.....	33
4. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN EMPLEADAS EN LOS EXPERIMENTOS DE TRATAMIENTO DEL DAM	35
4.1 Microscopía óptica	35
4.2 Difracción de Rayos X (DRX)	35
4.3 Fluorescencia de rayos X (FRX)	38

4.4 Microscopía electrónica de barrido	39
4.5 Espectroscopía infrarroja	42
5. JUSTIFICACIÓN.....	43
6. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS.....	44
7.0 METODOLOGÍA.....	45
7.1 Obtención de muestras.....	45
7.2 Caracterización fisicoquímica de jales y rocas.....	48
7.3 Cinéticas de consumo de iones H^+	51
7.4 Experimentos de adsorción.....	53
7.5 Tratamiento de lixiviados en lote	53
7.6 Tratamiento de lixiviados en columnas	54
7.7 Caracterización mineralógica	56
7.8 Diagramas de especies y cálculo de los índices de saturación	57
8. RESULTADOS Y DISCUSIONES	57
8.1 Caracterización fisicoquímica de jales mineros y lixiviados.....	58
8.2 Caracterización mineralógica de los jales	66
8.3 Índices de saturación referentes a los jales de mina	70
8.4 Caracterización mineralógica de rocas	71
8.5 Caracterización fisicoquímica de rocas	76
8.5.1 Estimación del Potencial Neto de Neutralización (PN)	78
8.5.2 Estimación de la Capacidad de Neutralización Promedio (CNP)	79
8.5.3 Concentración total y soluble de los elementos en las rocas.....	80
8.5.4 Estimación de la porosidad.....	81
8.6 Cinéticas de consumo de iones H^+	82
8.7 Adsorción de As en rocas	89
8.8 Tratamiento en lote de lixiviados de CMZ.....	94
8.9 Tratamiento en lote de lixiviados de SMN.....	107
8.10 Tratamiento en columnas de los lixiviados de CMZ y SMN	114
8.10.1 Estimación de los distintos tiempos de residencia en columnas	114
8.10.2 Tratamiento en columnas de lixiviados de CMZ	115
8.10.3 Tratamiento en columnas de lixiviados de SMN	126

8.10.4 Mecanismos de remoción de los distintos elementos	138
8.10.5 Cálculo de los índices de saturación para los tratamientos en columnas	153
8.10.6 Sugerencias para la remoción de los elementos remanentes	158
9. CONCLUSIONES	161
10. PERSPECTIVAS Y RECOMENDACIONES	163
11. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	164
APÉNDICES	180

LISTA DE TABLAS

Tabla 2.1	Ejemplos de sulfuros minerales encontrados en sitios mineros (Morin y Hutt, 1997).	3
Tabla 2.2	Ejemplos de mineralogía secundaria encontrada en sitios mineros	4
Tabla 3.1	Minerales de Fe y Al que pueden formarse durante el tratamiento del DAM con calizas.	32
Tabla 7.1	Identificación y ubicación geográfica de las muestras de jales colectadas.	46
Tabla 7.2	Coordenadas geográficas de las zonas de recolección de rocas en Zimapán.	48
Tabla 8.1	Resultados de pH y ORP de los jales superficiales muestreados (n=2).	58
Tabla 8.2	Concentraciones solubles en los lixiviados en mg/L (n=2)	65
Tabla 8.3	Concentraciones solubles en mg/L de Na, K, Mg, Ca, SiO ₂ , F ⁻ , Cl ⁻ en las muestras de jales.	70
Tabla 8.4	Resultados de FRX de las muestras de roca y el porcentaje de CaCO ₃ .	76
Tabla 8.5	Potencial de neutralización (PN) de las rocas recolectadas	79
Tabla 8.6	Contenido de As y SO ₄ totales en las rocas calizas factibles para el tratamiento de DAM	80
Tabla 8.7	Concentración soluble de distintos elementos para cada roca (mg/L)	81
Tabla 8.8	Características físicas de las rocas: Absorción de agua, densidad, densidad aparente y porosidad	82
Tabla 8.9	Parámetros cinéticos de consumo de H ⁺ para tres distintas rocas y tres distintos tamaños de partícula.	86
Tabla 8.10	Datos experimentales de adsorción de As y parámetros para realizar las isotermas (n=2) DE representa la desviación estándar	91
Tabla 8.11	Concentración de especies químicas, pH y acidez neta de los lixiviados de CMZP2 antes y después del tratamiento con KIT1, r representa el porcentaje de remoción.	95
Tabla 8.12	Índices de saturación de minerales, calculados con Visual MINTEQ para el tratamiento de lixiviados de CMZP2 en lote.	99
Tabla 8.13	Bandas de absorción del espectro infrarrojo, obtenido de los precipitados formados por el tratamiento en columna de los lixiviados de CMZP2 con KIT1 y sus respectivas asignaciones.	104
Tabla 8.14	Análisis semi-cuantitativo y composición de cationes, por MEB-EDS en % peso, de las distintas fases secundarias observadas en partículas de caliza alteradas.	106
Tabla 8.15	Concentración (mg/L), pH y acidez neta (mgCaCO ₃ /L) de los lixiviados de SMNP2 antes y después del tratamiento en lote con KIT1. Los datos en paréntesis representan los datos del caso de los lixiviados de CMZP2 (anterior).	108
Tabla 8.16	Índices de saturación (IS) de minerales, calculados con Visual MINTEQ para el tratamiento de lixiviados de SMNP2 en lote.	110
Tabla 8.17	Tiempos de residencia estimado para los lixiviados y cantidad de masa para cada columna.	115
Tabla 8.18	Concentraciones de entrada a las columnas de los lixiviados de CMZP2, los valores representan la media de los tres monitoreos realizados a los lixiviados de entrada.	116
Tabla 8.19	Concentraciones de entrada a las columnas de los lixiviados de SMNP2, los valores representan la media de los tres monitoreos realizados a los lixiviados de entrada.	127
Tabla 8.20	Bandas de absorción del espectro infrarrojo, obtenido de los precipitados formados por el tratamiento en columna de los lixiviados de SMNP2 con KIT1 y sus respectivas asignaciones.	153
Tabla 8.21	IS de minerales, calculados con Visual MINTEQ para el tratamiento de lixiviados de CMZP2 y SMNP2 en columnas.	156

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1	Mapa geológico del Distrito minero de Zimapán, Hidalgo (Modificado de Romero, 2000).	6
Figura 2.2	Presas de jales presentes en el municipio de Zimapán (Méndez y Armienta, 2003)	8
Figura 2.3	Secuencia general de oxidación de la pirita por presencia de O ₂ y de Fe(III). (Modificado de Lawson, 1982).	11
Figura 2.4	Ilustración básica del procedimiento de ósmosis inversa (Chang, 1999).	19
Figura 2.5	Ilustración simple de un proceso de tratamiento de DAM por electrodiálisis (Modificado de Henke, 2009).	20
Figura 2.6	Ilustración del proceso de fitoextracción de Pb (Modificado de USEPA, 2000)	21
Figura 2.7	Esquema general de una BRP, el DAM es tratado dentro de la barrera por el material reactivo de relleno, posteriormente, el agua continua su trayectoria libre de contaminantes (Modificado de Benner <i>et al.</i> , 2002).	22
Figura 2.8	Ejemplo de un sistema de tratamiento pasivo (Skousen, 2000).	24
Figura 2.9	Esquema de un sistema SAPS, el influente pasa primero por un bioreactor de composta y después por el lecho de roca caliza (Modificado de Johnson y Hallberg, 2005).	27
Figura 3.1	Ejemplo de los tipos de complejos que pueden ocurrir, tanto de esfera externa como de esfera interna, en el caso de esfera interna se representa un enlace monodentado (Modificado de Sparks, 1995).	33
Figura 4.1	Difracción entre un haz incidente en una estructura cristalina. El haz incidente debe cumplir la Ley de Bragg, $GE=EH=dsen\Theta$ (Pansu y Gautheyrou, 2006).	37
Figura 4.2	Difractogramas típicos: a) De una muestra cristalina b) De una muestra amorfa (Pansu y Gautheyrou, 2006).	37
Figura 4.3	Señales obtenidas por el bombardeo de electrones, electrones retrodispersados, electrones secundarios y rayos X.	40
Figura 4.4	Imagen con MEB de la schwertmannita obtenida en diferentes estudios a) Schwertmann y Cornell (2000).	40
Figura 4.5	Imagen tomada por MEB en la señal de electrones retrodispersados, se aprecian diferentes tonalidades, adjudicadas a esfalerita (Esf), pirita (Pi) y galena (Ga) (Cruz <i>et al.</i> , 2006).	41
Figura 7.1	Ubicación geográfica aproximada de los puntos de muestreo en dos presas de jales ubicadas en Zimapán. a) Presa de jales San Miguel nuevo. b) Presa de jales Compañía Minera Zimapán Preisser (CMZ Preisser), Google Earth® (2009).	46
Figura 7.2	Imágenes de las presas de jales de donde se tomaron las muestras: a) San Miguel Nuevo; b) Compañía Minera Zimapán Preisser.	47
Figura 7.3	Imágenes de las rocas muestreadas en Zimapán: a) QZ, b) KIT, c) MSE, d) KSS	48
Figura 7.4	Vista general de las columnas que se utilizan para el tratamiento de agua con calizas.	56
Figura 8.1	Resultados de azufre total y de sulfatos en cada muestra de jales. Las barras representan la desviación estándar de duplicados	59
Figura 8.2	Correlación entra la conductividad eléctrica y los sulfatos en las muestras de jales.	60
Figura 8.3	Concentraciones totales de Al, Cd, Zn, Pb, Fe y As en las presas de jales SMNP1, SMNP2, CMZP1 Y CMZP2	61
Figura 8.4	Concentración total de Cd en las presas de jales SMN y CMZ	62
Figura 8.5	Concentraciones solubles de Al, Cd, Zn, Pb y As en las presas de jales SMN y CMZ	64
Figura 8.6	Concentración soluble de Fe en los puntos muestreados	64
Figura 8.7	Diagrama Eh-pH para el sistema Fe/S a 25°C, realizado con las concentraciones de Fe y con el SO ₄ ²⁻ obtenidas en los experimentos: Fe = 645 mg/L, SO ₄ ²⁻ = 2700 mg/L. La marca representa las condiciones de ORP y de pH que se encontraron en los lixiviados de CMZP2. El diagrama se realizó con el software MEDUSA®.	66
Figura 8.8	Caracterización mineralógica de los jales obtenidos en la presa SMN: a) SNMP1 b)SMNP2	68
Figura 8.9	Caracterización mineralógica de los jales obtenidos en la presa CMZ: a) CMZP1 b)CMZP2	69

Figura 8.10	Difractogramas de las muestras de roca obtenidas en diferentes Formaciones geológicas en Zimapán: a) QZ, b) KSS, c) KIT1, d) MSE, e)KIT2. La comenclatura sigue el mapa geológico reportado en la Figura 2.1.	75
Figura 8.11	Diagrama de TAS modificado en la que se observa la roca MSE en la frontera entre la dacit t la andesita.	77
Figura 8.12	Concentración total de Ca en cada roca por vía húmeda	78
Figura 8.13	Capacidad de Neutralización Promedio para cada roca, considerando el promedio de CaCO ₃ , obtenido con FRX, digestión total y PN.	80
Figura 8.14	Decaimiento de [H ⁺] con respecto al tiempo para la roca caliza KSS para diferentes tamaños de partícula (f) y su aproximación a un decaimiento exponencial de primer orden. Las Figuras presentan el intervalo de tamaño de partícula, el peso de la roca, los parámetros cinéticos y el factor de correlación.	83
Figura 8.15	Decaimiento de [H ⁺] con respecto al tiempo para la roca KIT1, para diferentes tamaños de partícula (f) y su aproximación a un decaimiento exponencial de primer orden (línea continua). Las Figuras presentan el intervalo de tamaño de partícula, el peso de la roca, los parámetros cinéticos y el factor de correlación.	84
Figura 8.16	Decaimiento de [H ⁺] con respecto al tiempo para la roca KIT2, para diferentes tamaños de partícula (f) y su aproximación a un decaimiento exponencial de primer orden. Las Figuras presentan el intervalo de tamaño de partícula, el peso de la roca, los parámetros cinéticos y el factor de correlación.	85
Figura 8.17	Partículas de roca KSS a) antes del experimento y b) después de experimento, se observan precipitados rojos y amarillos atribuidos a hidróxidos de hierro, los blancos atribuidos a yeso. Imágenes obtenidas en un microscopio metalográfico a un aumento de 20X.	87
Figura 8.18	Difractograma de precipitados obtenidos en los estudios cinéticos en la roca KSS. Sch (schwertmannita), ca (calcita), q (cuarzo)	88
Figura 8.19	Diagrama de especiación con respecto al pH, que muestra el predominio de la schwertmannita a un intervalo de pH entre 5.80 y 6.30.	88
Figura 8.20	Concentración inicial y final de As al interactuar la solución contaminada con las rocas obtenidas	90
Figura 8.21	As retenido en cada una de las rocas al finalizar el experimento de adsorción	90
Figura 8.22	Isoterma de adsorción de As en KIT1 ajustada a un modelo de Langmuir. El ajuste se realizó introduciendo la Ecuación de Langmuir al software Origin [®]	92
Figura 8.23	Isoterma de adsorción de As en KIT1 ajustada a un modelo de Freundlich. El ajuste se realizó introduciendo la Ecuación de Freundlich al software Origin [®] .	93
Figura 8.24	Datos experimentales de los experimentos de adsorción y su ajuste a un polinomio de segundo grado.	94
Figura 8.25	Difractograma de los precipitados formados durante el tratamiento de los lixiviados de CMZP2 con la roca KIT1.	96
Figura 8.26	Imagen por MEB y análisis químicos semi-cuantitativos (a excepción del O ₂) por MEB-EDS de los precipitados obtenidos durante el tratamiento en lote de los lixiviados (porcentajes en peso).	97
Figura 8.27	FTIR-ATR de: a) roca KIT1, b) Precipitados formados durante el tratamiento de los lixiviados de CMZP2 con KIT1.	103
Figura 8.28	a) Imágenes por MEB de una partícula de caliza pasivada por distintas capas superficiales. El recuadro indica la zona de análisis químicos y adquisición de mapeos. b) Mapeos elementales de Al, Fe, Ca y S por MEB-WDS que indican su distribución en las distintas capas pasivantes. La línea multicolor a la derecha indica en forma ascendente, los sitios de mayor concentración del elemento.	106
Figura 8.29	Ilustración de posibles complejos de esfera interna formados por la adsorción de arsenato en calcita: a) Bidentado mononuclear b) monodentado mononuclear, c) bidentados binuclear, d) monodentados binuclear e y f) tridentadas con diferentes orientaciones de los ejes que forman la molécula tetraédrica del arseniato. El círculo negro representa los átomos de Ca, el círculo blanco representa los átomos de oxígeno y el círculo gris representa el átomo de As (Alexandratos <i>et al.</i> , 2007).	113
Figura 8.30	Columnas que simulan un sistema de tratamiento pasivo (barrera geoquímica)	114

	rellenas con roca KIT1 y listas para comenzar a funcionar.	
Figura 8.31	a) Imagen que muestra la acumulación de los lixiviados en la parte superior, debido a la pérdida de la conductividad hidráulica por la formación de precipitados (en tono rojo), característicos de la presencia de Fe(III). b) Imagen posterior al desensamble de la columna, muestra la presencia de precipitados rojizos	117
Figura 8.32	Concentraciones de Ca, SO_4^{2-} , pH y conductividad durante el tratamiento de los lixiviados de CMZP2 con KIT1. a) C1, 8 semanas de tratamiento, hasta la saturación y pérdida de conductividad hidráulica b) C2, 14 semanas de tratamiento hasta la saturación y pérdida de la conductividad hidráulica.	118
Figura 8.33	Concentraciones de As, Fe, Pb, Cd, Al, Na, K y Cl^- durante el tratamiento de los lixiviados de CMZP2 con KIT1. a) C1, 8 semanas de tratamiento, hasta la saturación y pérdida de conductividad hidráulica b) C2, 14 semanas de tratamiento hasta la saturación y pérdida de la conductividad hidráulica.	120
Figura 8.34	Concentraciones de Zn, Si (Como SiO_2) y F durante el tratamiento de los lixiviados de CMZP2 con KIT1. a) C1, 8 semanas de tratamiento, hasta la saturación y pérdida de conductividad hidráulica b) C2, 14 semanas de tratamiento hasta la saturación y pérdida de la conductividad hidráulica.	121
Figura 8.35	Perfiles del pH, As, Fe, Ca, Cd, Zn, SO_4 , F en C1 (izquierda) y C2 (derecha) durante el tratamiento de CMZP2 con KIT1.	126
Figura 8.36	Desensamble de una de las columnas de tratamiento de lixiviados de SMN, la tonalidad roja se debe a la formación de precipitados en esa parte de la columna.	128
Figura 8.37	Concentraciones de Ca, SO_4 , pH y conductividad durante el tratamiento de los lixiviados de SMNP2 con KIT1. Durante 20 semanas de operación: a) C3, b) C4.	129
Figura 8.38	Concentraciones de As, Fe, Pb, Cd, Al, Na, K y Cl^- durante el tratamiento de los lixiviados de SMNP2 con KIT1. Durante 20 semanas de operación: a) C3, b) C4	131
Figura 8.39	Concentraciones de Zn, SiO_2 y F durante el tratamiento de los lixiviados de SMNP2 con KIT1 durante 20 semanas de tratamiento. a) C3, b) C4.	132
Figura 8.40	Perfiles del pH, As, Fe, Ca, Cd, Zn, SO_4 , F, Al en C3 (izquierda) y C4 (derecha), durante el tratamiento de los lixiviados de SMNP2 con KIT1.	137
Figura 8.41	Digractogramas obtenidos de la zona donde se observó la formación de precipitados en las columnas (parte superior) a) CMZ b) SMN	139
Figura 8.42	Digractogramas obtenidos de la zona donde se observó la formación de precipitados en las columnas (parte superior) a) CMZ b) SMN	140
Figura 8.43	Imagen y análisis químico (sin considerar O_2) por MEB-EDS de precipitados obtenidos en la parte superior de la columna durante el tratamiento de los lixiviados de CMZP2 con la roca KIT1 a las 14 semanas de operación.	142
Figura 8.44	Imagen y análisis químicos (sin considerar O_2) por MEB-EDS de partículas de caliza pasivadas superficialmente. Los análisis corresponden a partículas de la parte superior de la columna después de 14 semanas de tratamiento de los lixiviados de CMZP2 con KIT1.	144
Figura 8.45	Imagen y análisis químico (sin considerar O_2) por MEB-EDS de precipitados obtenidos en la parte superior de la columna después de 14 semanas de tratamiento de los lixiviados de CMZP2 con la roca KIT1.	145
Figura 8.46	Imagen por MEB de partículas obtenidas en el tratamiento de lixiviados de CMZP2 con la roca KIT, después de 14 semanas de tratamiento (superior izquierda) y mapeos por MEB-WDS del Al, Si y K. La barra lateral indica la concentración de los elementos en orden ascendente.	146
Figura 8.47	Imagen por MEB de partículas obtenidas en el tratamiento de lixiviados de CMZ P2 con la roca KIT, después de 14 semanas de tratamiento (superior izquierda) y mapeos por MEB-WDS del Fe, As, Zn y Ca. La barra lateral indica mayor concentración de los elementos en orden ascendente.	147
Figura 8.48	Imagen y análisis químico (sin considerar O_2) por MEB-EDS de precipitados obtenidos en la parte superior de la columna durante el tratamiento de los lixiviados de SMNP2 con la roca KIT1 a las 14 semanas de operación.	148
Figura 8.49	Imagen y composición química (a excepción del O_2) por MEB-EDS de partículas obtenidas (precipitados) en la parte superior de la columna durante el tratamiento	149

	de los lixiviados de SMNP2 con la roca KIT1.	
Figura 8.50	Imagen por MEB de partículas obtenidas en el tratamiento de lixiviados de SMNP2 con la roca KIT, después de 14 semanas de tratamiento (superior izquierda) y mapeos por MEB-WDS del Fe, As, Zn y Al y Si. La barra lateral indica mayor concentración de los elementos en orden ascendente.	150
Figura 8.51	a) Espectro infrarrojo de los precipitados obtenidos en la parte superior de la columna de tratamiento de lixiviados de CMZ. b) Espectro infrarrojo de la roca KIT1 antes de ser expuesta a los lixiviados, colocado con fines de comparación.	152
Figura 8.52	Diagramas distribución de especies que muestra el predominio de la fase $Zn_4(OH)_6SO_4$: a) CMZ, b) SMN. Los diagramas se realizaron considerando las concentraciones de salida en las columnas durante la última semana de tratamiento.	159
Figura 8.53	Diagramas distribución de especies que muestra el predominio de la fase CaF_2 : a) CMZ, b) SMN. Los diagramas se realizaron considerando las concentraciones de salida en las columnas durante la última semana de tratamiento.	160

1. INTRODUCCIÓN

En la actualidad la demanda de necesidades por parte de la población en todo el mundo ha derivado en el crecimiento de distintos tipos de sectores industriales. Por ejemplo, Parejo y Parejo (2012) mencionan que la industria minero-metalúrgica contribuye con el 11.5% del PIB mundial. En México el desarrollo de esta actividad se remonta a la época prehispánica y la “Nueva España” (Armienta *et al.*, 2001) y continúa en desarrollo, de hecho hasta el 2012 el número de empleos generados por esta actividad ascendió a 315,650 (Secretaría de Economía, 2012).

La explotación de un yacimiento mineral, involucra la separación de minerales de valor económico de los de ganga por procesos como flotación selectiva, entre otros. Los minerales de ganga que son separados, son comúnmente denominados jales en México y algunos son portadores de elementos potencialmente tóxicos (EPT) como As, Cd y Pb (WHO, 2005). Estos residuos son colocados y apilados en las denominadas presas de jales, en donde interactúan con el medio ambiente y comienzan a intemperizarse, ocasionando en épocas de lluvia efluentes ácidos con altas concentraciones de EPT; lo que se conoce como drenaje ácido de mina (DAM) (Blowes *et al.*, 2005). Este drenaje fluye a través de escorrentías que frecuentemente desembocan en pozos someros, aguas subterráneas o suelos circunvecinos, ocasionando la contaminación del ecosistema e inclusive dañando el desarrollo de los diversos factores bióticos que componen al mismo.

En México existen diversos sitios de tradición minera, como es el caso de Zimapán, Hidalgo, en donde se lleva a cabo esta actividad desde 1632 y en donde se ha reportado la presencia de al menos seis presas de jales (Méndez y Armienta, 2003). Al respecto, existen diversos estudios que mencionan las características mineralógicas de estas presas (Romero *et al.*, 2006; Romero *et al.*, 2008; Moreno Tovar *et al.*, 2012), el origen de la presencia de As en agua subterránea (Rodríguez *et al.*, 2004), la solubilidad o la fase geoquímica a la que se encuentran asociados los EPT (Méndez y Armienta 2003), la acumulación de As en la población (Armienta *et al.*, 1997)), la acumulación de As en especies vegetales comestibles (Prieto-García *et al.*, 2005) y no comestibles (Armienta *et al.*, 2008), la

dispersión de los EPT en sedimentos y/o suelos (Ongley *et al.*, 2003; Espinosa *et al.*, 2009). Todos los estudios anteriores representan un antecedente del impacto negativo de esta industria en todos los diversos factores tanto bióticos como abióticos que componen un ecosistema; sin embargo, actualmente se carece de propuestas para mitigar el problema de contaminación, particularmente en el caso del DAM.

El propósito de esta tesis es evaluar la factibilidad de establecer un tratamiento para el DAM que podría generarse en temporadas de lluvia, utilizando un sistema de tratamiento pasivo; también denominado comúnmente barrera geoquímica. Para ello, se obtuvieron lixiviados de dos presas de jales que se trataron en lote y en columnas de percolación con rocas calizas nativas, cuya abundancia ha sido reportada previamente (Romero, 2000; Romero *et al.*, 2004). Un sistema de tratamiento pasivo no necesita grandes inversiones para su construcción, además el uso de material nativo (calizas) representa tres grandes ventajas:

- Utilizando el material geológico nativo se evita la compra de reactivos
- Se evitan los gastos de transporte de material
- Este tipo de sistemas no requieren supervisión constante, por lo que se evitan gastos de operación.

Este estudio además de evaluar un sistema de tratamiento del DAM con rocas calizas, también propone una metodología para seleccionar la roca más adecuada para establecer un tratamiento de este tipo, no reportada anteriormente. Se presentan los probables mecanismos de remoción de los elementos a través del uso de DRX, MEB-EDS, MEB-WDS, FITR y mediante el uso de los índices de saturación cuyo cálculo se realizó a partir de un planteamiento geoquímico enfocado a este tipo de sistemas no reportado anteriormente.

2. ANTECEDENTES

En este capítulo se presentan algunas generalidades sobre mineralogía, se describe el área de estudio, así como la geoquímica y los distintos tratamientos del DAM. También se mencionan algunos aspectos fisicoquímicos involucrados en el tratamiento del DAM con rocas calizas y se describen brevemente las técnicas utilizadas para la caracterización mineralógica.

2.1 Generalidades

Los minerales obtenidos durante la explotación de los yacimientos minerales, comúnmente se encuentran como sulfuros metálicos y reciben el nombre de minerales primarios; porque se encuentran en su estado original y no han sufrido alteraciones en su composición fisicoquímica. Entre la mineralogía primaria de sitios mineros se encuentran aquellos mencionados en la Tabla 2.1 (Morin y Hutt, 1997).

Tabla 2.1 Ejemplos de sulfuros minerales encontrados en sitios mineros (Morin y Hutt, 1997)

Nombre	Composición	Nombre	Composición
Rejalgar	AsS	Pirrotita	Fe _(0.8-1) S
Oropimente	As ₂ S ₃	Greigita	Fe ₃ S ₄
Greenockita	CdS	Arsenopirita	FeAsS
Cobaltita	CoAsS	Violarita	FeNi ₂ S ₄
Lineita	Co ₃ S ₄	Cinabrio	HgS
Covelita	CuS	Alabandita	MnS
Calcocita	Cu ₂ S	Hauerita	MnS ₂
Calcopirita	CuFeS ₂	Molibdenita	MoS ₂
Cubanita	CuFe ₂ S ₃	Millerita	NiS
Bornita	Cu ₃ FeS ₄	Galena	PbS
Enargita	Cu ₃ As ₄	Estibina	Sb ₂ S ₃
Tenantita	Cu ₂ As ₂ S ₁₃	Esfalerita	ZnS
Pirita	FeS ₂	Marcasita	FeS ₂

Los minerales de ganga, que representan más del 90% del yacimiento minero, que son separados y apilados en las presas de jales, se encuentran expuestos al agua, oxígeno y microorganismos, alterando sus características fisicoquímicas originales, lo anterior trae como consecuencia la formación de nuevas fases minerales (mineralogía secundaria). Entre

la mineralogía secundaria se encuentran los minerales mencionados en la Tabla 2.2 (modificado de Morin y Hutt, 1997):

Tabla 2.2 Ejemplos de mineralogía secundaria encontrada en sitios mineros

Nombre	Composición	Nombre	Composición
Yeso	CaSO ₄ ·2H ₂ O	Lepidocrocita	γ-FeO(OH)
Alúmina	Al ₂ O ₃	Caolinita	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄
Rozenita	FeSO ₄ ·4H ₂ O	Piromorfita	Pb ₅ (PO ₄) ₃ Cl
Anglesita	PbSO ₄	Estrengita	FePO ₄ ·2H ₂ O
Jarosita	KFe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	Escorodita	FeAsO ₄ ·2H ₂ O
FeS amorfo	FeS	Beudantita	PbFe ₃ AsO ₄ SO ₄ (OH) ₆
Azufre elemental	S	Otavita	CdCO ₃
Anhidrita	CaSO ₄	Rodocrosita	MnCO ₃
Goetita	α-FeO(OH)	Dolomita	CaMg(CO ₃) ₂
Ferrihidrita	Fe(OH) ₃	Siderita	FeCO ₃
Gibbsita	Al(OH) ₃	Cerusita	PbCO ₃

Indistintamente del tipo de mineralogía, algunos minerales portan elementos EPT (WHO, 2005). Por esta razón los jales mineros son una fuente potencial de contaminación. La formación de la mineralogía secundaria es precursor de la aparición del DAM, por ello es importante contar con alternativas para evitar su formación o en su caso su tratamiento, este último es el propósito de esta tesis.

2.2 Descripción de la zona de estudio

Entre los estados con actividad minera se encuentra Hidalgo, que presenta una variedad de yacimientos minerales; tanto metálicos como no metálicos, hecho que ha favorecido el desarrollo de la industria minero-metalúrgica desde hace aproximadamente 500 años. De los yacimientos metálicos se extrae manganeso, plomo, plata, cobre y oro; mientras que de los no metálicos se extrae: caliza, caolín, yeso, diatomita, piedra pómez, cantera, mármol y arcillas refractarias (Consejo de Recursos Minerales, 1992). Entre las regiones mineras del estado se encuentra el municipio de Zimapán, ubicado en la parte occidental del estado a 94 km en línea recta de la ciudad de Pachuca, en las coordenadas geográficas 20°40' a 20°55' de latitud norte y 99°15' a 99°30' de longitud oeste. Posee una extensión territorial de 860.9 km², con una altitud de 1813 m.s.n.m; hasta el 2010 la población ascendía a 38,516 habitantes. El clima se clasifica como subcálido con una temperatura media anual de 21 °C

y una precipitación media anual de 1070 mm. La vegetación de esta zona se encuentra clasificada como de cultivo en conjunto con Ixmiquilpan, Actopan y Tula. Desde el año 1632 se ha desarrollado la industria minero-metalúrgica, con el beneficio de menas de plata, plomo y zinc (Consejo de Recursos Minerales, 1992).

Por ello es importante realizar estudios en las distintas zonas mineras con el objetivo de identificar problemáticas asociadas a la contaminación por DAM y en su caso, proponer alternativas para su mitigación.

2.2.1 Formaciones geológicas

El municipio de Zimapán se encuentra en las estribaciones occidentales de la Sierra Madre Oriental, donde afloran rocas de origen marino de la era del Mesozoico, depósitos continentales y rocas volcánicas e ígneas intrusivas de la era del Cenozoico. Está conformado por distintas Formaciones entre las que se encuentran (Figura 2.1): la Formación Tamaulipas perteneciente al Cretácico Inferior y compuesta por rocas calizas (KIT), la Formación Soyatal, perteneciente al Cretácico Superior, consistente en lutitas que alternan con margas y calizas, las cuales en ocasiones suelen ser arcillosas (KSS), la Formación Las Espinas, perteneciente al Terciario Mioceno, constituida por rocas de origen volcánico (MSE), la Formación Fanglomerado El Morro perteneciente al Terciario Oligoceno, compuesta por clastos semiangulares de calizas, margas y rocas volcánicas (TOM), la Formación Fanglomerado Zimapán, perteneciente al Cuaternario Pleistoceno, compuesto por fragmentos de calizas del Cretácico Inferior cementadas por caliche (QZ). También existen rocas intrusivas de composición cuarzomonzonítica con variación diorita a granodiorita (TIG) (Romero, 2000).

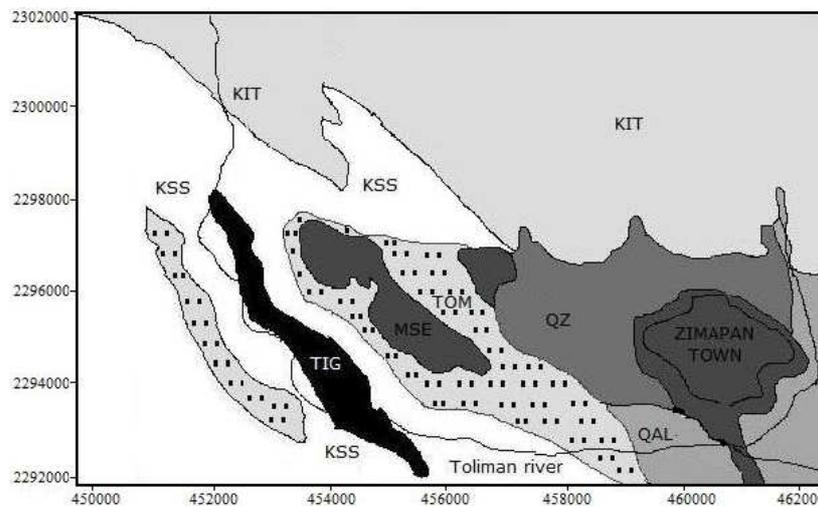


Figura 2.1 Mapa geológico del Distrito minero de Zimapán, Hidalgo (Modificado de Romero, 2000).

2.2.2 Yacimientos minerales

En la porción noroeste de la población de Zimapán, la mineralización de plomo-zinc se encuentra encajonada en rocas jurásicas, cuerpos de reemplazamiento metasomático en aureolas de contacto tipo skarn, dicho yacimiento contiene además, wollastonita, granates y cuarzo con cantidades menores de calcita y dolomita. En la porción central se encuentra la mineralización de plata, plomo, zinc y cobre, que se encuentra hospedada en rocas sedimentarias calcáreas del Cretácico Inferior. Los cuerpos minerales están constituidos por chimeneas de reemplazamiento, y vetas de forma y dimensiones irregulares, con distribución variable en sus contenidos metálicos de plomo, zinc y cobre (Consejo de Recursos Minerales, 1992). Los minerales dominantes son: pirita, pirrotita, esfalerita, galena, calcopirita (CuFeS), arsenopirita (FeAsS), plomo y sulfosales de antimonio (Armienta *et al.*, 2007). La arsenopirita es el mineral más representativo de As y está asociada a los depósitos Ag-Pb-Zn (Armienta *et al.*, 2007).

El distrito está dividido en dos unidades mineras que son El Monte y El Carrizal.

Unidad El Monte.- Las minas de El Monte se encuentran entre 8 y 9 km aproximadamente al norte de Zimapán. Los yacimientos minerales de esta área son de tipo metasomático combinado con relleno de fracturas, producto de la interacción de soluciones hidrotermales

con las rocas ígneas y la caliza encajonante de la Formación Tamaulipas. La mineralización se presenta indistintamente en la caliza y en menor proporción dentro de la roca ígnea. La mineralogía en este sitio está representada por arsenopirita, pirrotita, esfalerita, calcopirita, pirita y galena principalmente (Romero, 2000).

Unidad El Carrizal.- Las minas de El Carrizal se encuentran a unos 9 km al noroeste de Zimapán. Los yacimientos minerales de esta área se encuentran encajonados por la Formación El Doctor. La mineralización se presenta en forma de vetas, mantos y chimeneas que son las de mayor importancia económica. La composición mineralógica es de sulfuros con textura variable de grano fino a grueso, se caracteriza por un alto contenido de Fe, evidenciado por la presencia de pirrotita, pirita y algo de magnetita (FeO), el resto la componen esfalerita, galena, calcopirita y sulfosales de plomo y antimonio (Consejo de Recursos Minerales, 1992).

Existen algunos otros minerales que han sido reportados en Zimapán, entre éstos se encuentran: arsenopirita, escorodita, lolingita (FeAs_2), tenantita ($(\text{Cu,Fe})_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$), adamita ($\text{Zn}_2(\text{AsO}_4)(\text{OH})$), mimetita ($\text{PbS}(\text{AsO}_4)_3\text{Cl}$), geocronita ($\text{Pb}_{14}(\text{Sb,As})_6\text{S}_{23}$) e hidalgoita ($\text{PbAl}_3(\text{AsO}_4)(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$) (Armienta *et al.*, 2007).

2.3 Contaminación por metales y metaloides tóxicos en Zimapán

La contaminación en Zimapán se debe principalmente a la presencia de As. Los estudios realizados por el Instituto de Geofísica de la UNAM a partir de 1992-1993 hicieron evidente la contaminación del agua subterránea por As. Los resultados mostraron concentraciones hasta de 1 mg/L en el pozo el Muhi, 20 veces superior al límite establecido por la NOM-127-SSA1-1994 en ese tiempo (DOF, 2000), de hecho, en 1996 este pozo fue clausurado. Pese a la clausura, la presencia del As en el agua distribuida para uso doméstico continuaba hasta principios del 2013, debido a la mezcla de agua con bajas y elevadas concentraciones de As realizadas por el sistema de suministro local. La elevada concentración de As en los pozos profundos es atribuida principalmente a fuentes

geoquímicas naturales, como es la presencia de As en las rocas de este sitio (Rodríguez *et al.*, 2004; Armienta *et al.*, 2007).

Algunos otros estudios han reportado que los pozos someros también se encuentran contaminados con concentraciones de hasta 0.437 mg/L de As; sin embargo, en este caso la contaminación se atribuye a fuentes antropogénicas debido a la presencia de presas de jales, en las cuales ocurren procesos de oxidación, disolución y transporte de los lixiviados generados (DAM) hacia los pozos (Méndez y Armienta, 2003; Rodríguez *et al.*, 2004; Armienta *et al.*, 2007). El principal mineral involucrado en los procesos de oxidación y liberación de As es la arsenopirita; aunque pueden encontrarse algunos otros minerales portadores de este elemento (*cf.* Sección 1.2.2). El desarrollo minero desde 1632 ha originado la construcción de distintas presas de jales, entre las que se encuentran: San Francisco, San Miguel nuevo (SMN), San Miguel viejo, San Antonio, Reforestación, Compañía Minera Zimapán (CMZ), Preisser, entre otras (Figura 2.2) (Méndez y Armienta, 2003; Romero *et al.*, 2006).

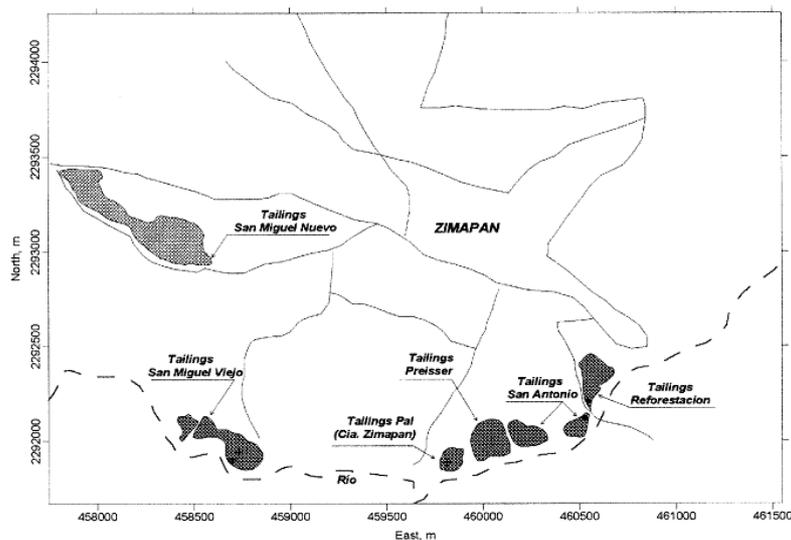


Figura 2.2 Presas de jales presentes en el municipio de Zimapán (Méndez y Armienta, 2003)

El estudio realizado por Méndez y Armienta (2003) reporta la movilidad del As en cuatro presas de jales: San Miguel viejo, Reforestación, CMZ y San Antonio, en las cuales se encontró que el As se encuentra principalmente asociado a hidróxidos de hierro y aluminio y a la fracción geoquímica residual; no obstante, en los jales de San Miguel viejo se

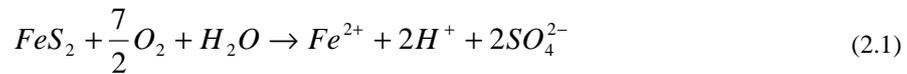
obtuvieron concentraciones en la fracción intercambiable de hasta 1560 mg/kg, lo que representa un potencial problema de contaminación ambiental. Por su parte, en la presa de jales CMZ, una de las más antiguas de la zona (más de 50 años), se reportaron lixiviados con un pH de 3 con concentraciones totales de As hasta de 8300 mg/kg, de las cuales, cerca de 3460 mg/kg se encuentran asociados a hidróxidos de hierro y aluminio, por lo que la alteración de la mineralogía primaria (sulfuros) se hace evidente. Las fracciones lábiles (intercambiables y solubles) presentaron una concentración de 435 mg/kg, lo que representa una fuente de contaminación para las norias cercanas, suelos y el río Tolimán que fluye a un costado de la presa de jales. Por su parte, Ortiz *et al.* (2009) reportan hasta 21400 mg/kg de As total en la presa de San Miguel nuevo. Romero *et al.* (2006) también realizaron un estudio de caracterización geoquímica en las presas de jales de CMZ y San Francisco, el estudio consistió en evaluar la mineralogía en ambas presas tanto en zonas con estados visibles de alteración como en zonas no alteradas. Los resultados mostraron que la química de las presas de jales está dominada principalmente por Si y Fe; mientras que en ambas presas se encontró una mineralogía distinta de los sitios visiblemente alterados de los sitios no alterados. Entre los minerales se encuentran: yeso, caolinita, lepidocrocita, K-jarosita y goetita. La presencia de fases minerales de hidróxidos, sulfatos y el pH ácido en los lixiviados sintéticos obtenidos (entre 2.6 y 3.6) también sugiere la presencia de DAM en épocas pluviales y por lo tanto el transporte y contaminación de aguas y suelos aledaños. La contaminación por el impacto de las presas de jales también se ha hecho evidente en los sedimentos del río Tolimán en donde Espinosa *et al.*, (2009) reportan concentraciones de As de 385 y 643 mg/kg. De los estudios anteriores resaltan la presa de jales de CMZ por su antigüedad (lo que podría representar un mayor problema de intemperismo de los jales y mayor problemática ambiental) y la segunda la presa SMN por el alto contenido de As.

El uso de agua contaminada con As en el riego agrícola tiene repercusiones en los cultivos. El estudio realizado por Prieto-García *et al.* (2005) reporta una elevada bioacumulación de As en epazote, perejil, chayote, chile y tomate verde, dicha bioacumulación es atribuida tanto a la presencia de As en los suelos, como a la presencia del As en agua proveniente de los pozos aledaños y que es utilizada para riego.

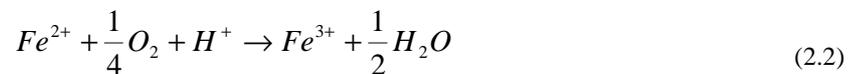
2.4 Geoquímica del drenaje ácido de mina

2.4.1 Oxidación de pirita

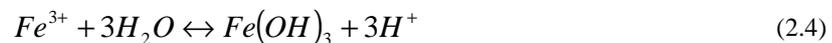
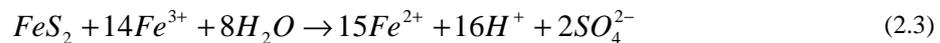
Existen diversos factores que afectan la oxidación de la pirita, como el potencial de óxido-reducción, la disponibilidad de Fe(III), las variaciones de temperatura, el pH, así como la actividad microbiana local. Cuando la pirita se encuentra bajo condiciones óxicas, puede reaccionar con el oxígeno y agua, formando sulfatos, Fe(II) y acidez, como lo muestra la Ec. 2.1 (Blowes *et al.*, 2005):



La ecuación anterior indica que por cada mol de pirita oxidada se generan dos moles de acidez. Por su parte, el Fe(II) puede ser oxidado a Fe(III), como lo muestra la Ec. 2.2:



El Fe(III) formado puede seguir dos caminos dependiendo del pH, puede ser un agente oxidante de la pirita (Ec. 2.3), o bien a pH superior a 3 o 3.5 se hidroliza con el agua para formar hidróxido férrico (Ec. 2.4):



Lowson (1982) menciona la secuencia general de oxidación de la pirita, dicha secuencia se muestra en la Figura 2.3 e involucra tres etapas, la primera es la oxidación de pirita por oxígeno molecular, la segunda es la oxidación de Fe(II) a Fe(III) y la tercera la oxidación de pirita por Fe(III). La cinética de oxidación de la pirita es favorecida por el Fe(III); sin embargo, se encuentra relativamente limitada por una oxidación más lenta de Fe(II) a Fe(III).

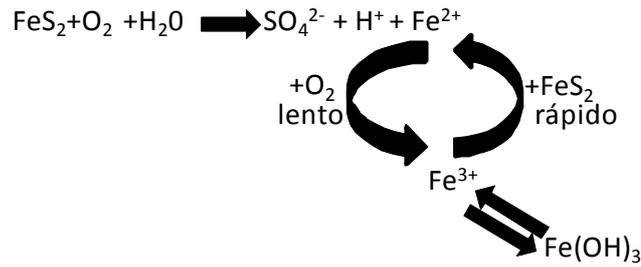
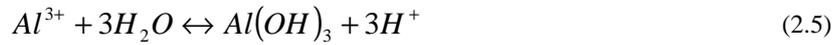


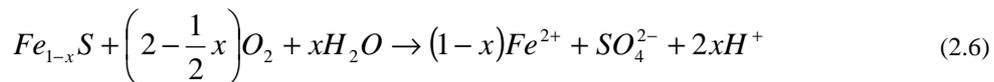
Figura 2.3 Secuencia general de oxidación de la pirita por presencia de O_2 y de $\text{Fe}(\text{III})$. (Modificado de Lowson, 1982).

La hidrólisis también puede ocurrir en sitios con elevadas concentraciones de aluminio (Ec. 2.5), este elemento suele precipitar como hidróxido de aluminio en intervalos de pH entre 4.5 y 5:

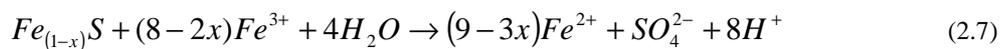


2.4.2 Oxidación de pirrotita

La oxidación de la pirrotita, similar a la pirita, involucra la liberación de $\text{Fe}(\text{II})$, la formación de sulfatos y la producción de acidez, (Ec. 2.6). La acidez generada y el $\text{Fe}(\text{II})$ liberado depende de la estequiometría de la pirrotita (Janzen *et al.*, 2000; Blowes *et al.*, 2005):

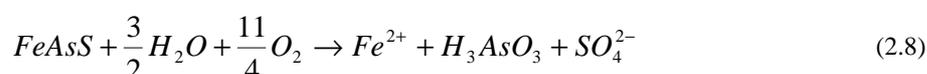


El $\text{Fe}(\text{II})$ puede ser oxidado a $\text{Fe}(\text{III})$ y éste a su vez ser hidrolizado como lo indican las ecuaciones 2.2 y 2.4 respectivamente; sin embargo, si el pH es muy ácido el $\text{Fe}(\text{III})$ permanece en solución y puede oxidar a la pirrotita, generando 8 moles de acidez como lo expresa la Ec. 2.7 (Janzen *et al.*, 2000):



2.4.3 Oxidación de arsenopirita

La presencia de As en algunos sulfuros y su respectiva oxidación es de especial interés debido al problema de salud que representaría la liberación de estas especies al ambiente. En general, el As(III) es dos o tres veces más tóxico que el As(V) (Brown *et al.*, 1999). La arsenopirita es uno de los sulfuros de arsénico más comunes, su mecanismo de oxidación ha sido un caso de estudio en varios trabajos, por ejemplo, Salzauler *et al.*, (2003) propone la siguiente reacción de oxidación:

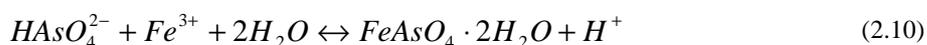


Por su parte, Armienta *et al.* (2007) mencionan un proceso de oxidación similar; sin embargo, en lugar de formar ácido arsenioso, en donde el As se encuentra con estado de oxidación de 3⁺, se formaría el arseniato $HAsO_4^{2-}$, en donde el As tiene estado de oxidación de V, de acuerdo a la Ec 2.9:

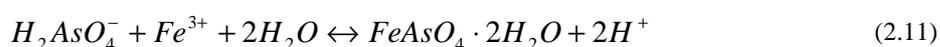


Los productos de la oxidación de la pirita dependen del potencial redox y del pH. El predominio del As(III) o As(V) dependerá del potencial redox, mientras que el pH juega un papel crucial en la especiación, como ejemplo, las especies de As(V) predominan bajo los siguientes pH: el H_3AsO_4 a pH debajo de 2.2, $H_2AsO_4^-$ a pH entre 2.2 y 6.9 y de $HAsO_4^{2-}$ entre 6.9 y 11.5, a pH superiores predominará el AsO_4^{3-} .

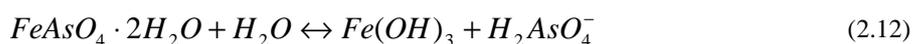
Aunque Salzauler *et al.* (2005) han mencionado que la especie $HAsO_4^{2-}$ puede reaccionar con el Fe(III) para formar escorodita (Ec. 2.10), dicha reacción se encuentra limitada debido a la menor disponibilidad de Fe(III) en un pH entre 6.9 y 11.5 (pH de predominio de la especie $HAsO_4^{2-}$).



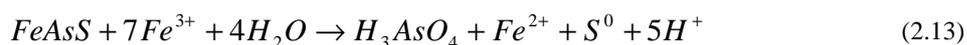
La formación de la escorodita tendría más probabilidad de ocurrir en las áreas de predominio del Fe(III) (pH < 3 ó 3.5) y de la especie $H_2AsO_4^-$ (2.2 < pH < 6.9), la ecuación podría ser escrita como:



La escorodita una vez formada, es susceptible de sufrir procesos de disolución incongruente, formando hidróxidos férricos y oxianiones de arsénico, incrementado la concentración de As en solución (Ec. 2.12) (Armienta *et al.*, 2001):



En los procesos de oxidación descritos anteriormente no se ha considerado la oxidación de la arsenopirita por Fe(III). En este caso Cruz *et al.* (1997), sugieren que a un pH de 1.8, la oxidación de arsenopirita formará H_3AsO_4 , especie no ionizada (pKa = 2.2) y azufre elemental, como se muestra en la Ec. 2.13:

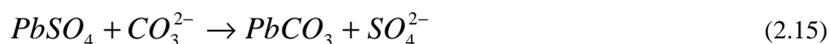


2.4.4 Disolución oxidativa y no oxidativa de galena y esfalerita

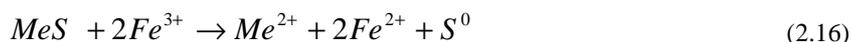
La oxidación de la galena y esfalerita en presencia de O_2 o Fe(III), trae como consecuencia la liberación de Pb y/o Zn, considerando que Me representa el catión divalente, ya sea Pb o Zn, la oxidación por O_2 se representa como (Ec. 2.14) (Steger y Desjardins, 1980; Lin, 1997):



En sitios ricos en carbonatos, la anglesita formada por la oxidación de la galena puede verse alterada por una reacción de sustitución, en la que el carbonato sustituye al sulfato, formando cerusita (Ec. 2.15):



Palencia-Perez y Dutrizac (1991) describen la reacción de oxidación de la esfalerita por el Fe(III) (Ec. 2.16), hecho que también podría ocurrir para la galena. Estos autores mencionan la formación de una capa de azufre elemental sobre la superficie del mineral. Dicha capa puede actuar como pasivante, evitando de esta forma que la oxidación del mineral continúe:



La disolución no oxidativa de la galena y esfalerita, se lleva a cabo en condiciones de acidez, generadas por la previa oxidación de pirita, pirrotita y/o arsenopirita. La reacción característica se muestra en la Ec. 2.17 (Schipper y Sand, 1999):



2.4.5 Contribución oxidativa bacteriana

Por otra parte, es de consideración la aportación de las bacterias a la generación del DAM, en cuyo caso son de especial interés aquéllas que, en presencia de oxígeno, son capaces de obtener su energía a partir de compuestos inorgánicos; a este tipo de microorganismos se les denomina quimiolitótrofos. Cuando el oxígeno no se encuentra disponible, algunos de ellos son capaces de sustituirlo por nitrato o ión férrico. Las especies de los géneros *Thiobacillus*, *Acidithiobacillus* y *Leptospirillum* son capaces de utilizar numerosos

compuestos de azufre (como sulfuros) como fuentes de energía. Este tipo de actividad microbiana funciona como un catalizador para las reacciones involucradas en la oxidación de los sulfuros mencionadas anteriormente (e.g. Ecs. 2.1 y 2.2). Las condiciones óptimas para el crecimiento del *A. thiooxidans* y *A. ferrooxidans* se encuentran entre 15 y 35 °C, y su intervalo de tolerancia al pH se encuentra entre 1.5-6.0, con un crecimiento óptimo a pH entre 2.0 y 2.5.

2.5 Daños a la salud ocasionados por EPT

1. Arsénico (ATSDR, 2007): El arsénico se encuentra en una gran variedad de formas, entre las que se encuentran los arseniatos (AsO_4^{3-}) y los arsenitos (AsO_2^-) y suelen encontrarse en suelo, agua e incluso en alimentos. La toxicidad del As(III) se debe principalmente a la interacción con los grupos tiol de las proteínas, mientras que el As(V) tiene un comportamiento análogo al del fosfato, impidiendo la síntesis de ATP (Cervantes y Moreno, 1999). De estas especies, los arsenitos tienden a ser más nocivos que los arseniatos. Los efectos por una intoxicación con arsénico vía ingesta son: dolor abdominal, vómito, diarrea e irritación gastrointestinal. La característica más común de intoxicación por su ingesta crónica es el daño a la piel conocido como hiperqueratosis; que consiste en la aparición de verrugas o callos en las palmas y en las plantas de los pies, acompañada de pigmentaciones en la cara, cuello y espalda.

2. Plomo (ATSDR, 2007): En los adultos, cerca del 94% del Pb es contenido en los huesos y en los dientes, en los cuales se acumula principalmente. En los niños cerca del 73% es almacenado sólo en los huesos, este elemento puede permanecer en estos sitios por años, o bien trasladarse a otro órgano blanco bajo ciertas circunstancias. Sus efectos tóxicos se encuentran relacionados a daños en el sistema cardiovascular ocasionando un aumento en la presión sanguínea y ritmo cardiaco. Mientras que el sistema gastrointestinal puede mostrar dolor abdominal, constipación, calambres, náuseas, vómito, anorexia y pérdida de peso. Ocasiona anemia por la inhibición de la actividad enzimática e inhibe ciertas proteínas necesarias para un adecuado funcionamiento del hígado.

3. Cadmio (ATSDR, 2012): El Cd puede ingerirse en forma iónica a través del agua o por alimentos contaminados en los que se encuentra asociado a las proteínas como las metalotioneínas. En el estómago, los síntomas comunes son náuseas, vómito, dolor, calambres abdominales y diarrea, es causante de severa irritación gastrointestinal. El Cd disminuye la asimilación del Fe, lo cual puede resultar en anemia si la dieta consumida es baja en hierro. Es causante de osteoporosis y fracturas de hueso, esta enfermedad debida al Cd es denominada itai-itai. Causa daños al sistema cardiovascular aumentando el riesgo de infartos, principalmente en mujeres e incrementa el riesgo de padecer hipertensión en hombres.

4. Zinc (ATSDR, 2005): Este elemento es de menor toxicidad comparado con los anteriores, entre sus efectos tóxicos por ingesta se encuentran malestar gastrointestinal, sensación de ardor y dolor en la boca y garganta, así como vómito. Algunos disturbios gastrointestinales incluyen calambres abdominales y diarrea.

5. Aluminio (ATSDR, 2008): Los efectos del Al en humanos no han sido del todo estudiados; sin embargo, puede ser causante de la enfermedad llamada osteomalacia, que se refiere a una disminución de calcio en los huesos y se tienen indicios de que su consumo también evita una correcta absorción del fósforo.

2.6 Tratamiento del drenaje ácido de mina

Existen diversas estrategias de prevención o tratamiento del DAM, las cuales se mencionarán brevemente a continuación:

2.6.1 Estrategias de prevención

Una de las principales opciones para la prevención del DAM, es evitar el contacto entre el oxígeno y los sulfuros. Una forma de evitar dicho contacto es mediante la inundación con agua de las presas de jales (Johnson y Hallberg, 2005); no obstante, la oxidación de los sulfuros expuestos en los costados de las presas no es controlada; mientras que los sulfuros

contenidos dentro de la presa son lentamente oxidados por la difusión del oxígeno en el agua. Otra alternativa para evitar el contacto entre el oxígeno y los jales es colocar una cubierta de arcilla o una geomembrana sobre la superficie de la presa de jales; sin embargo, las geomembranas se ven afectadas por problemas de erosión o ruptura por raíces de las plantas, incrementándose los costos por el mantenimiento y/o cambio de ésta (Morin y Hutt, 1997). En sitios con elevadas concentraciones de Fe(III) se puede optar por agregar fosfatos, por ejemplo en forma de apatita ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH}, \text{F}, \text{Cl})$), con el objetivo de precipitar el Fe(III) como fosfato férrico y formar una capa pasivante sobre los sulfuros que evite la difusión del oxígeno. La generación de Fe(III) también puede favorecerse químicamente con la adición de peróxido de hidrógeno, posteriormente se agrega fosfato para formar el fosfato férrico y pasivar la superficie de los sulfuros minerales; sin embargo, la compra del material reactivo hace de esta estrategia su principal desventaja.

Debido al rol importante que juegan las bacterias en la generación del DAM (*cf.* Sección 2.4.5), algunas otras alternativas de prevención se basan en la aplicación de biocidas, los cuales por lo general consisten en la aplicación de surfactantes aniónicos como dodecil sulfato de sodio, compuestos altamente tóxicos para las bacterias quimiolitótrofas. Aunque se ha demostrado la efectividad de esta alternativa, se requiere la constante adición de los compuestos químicos antes de que los sulfuros minerales sean oxidados; además, solo se evita la oxidación biológica pero no la oxidación química producida por el contacto directo entre el oxígeno y los sulfuros (Johnson y Hallberg, 2005).

2.6.2 Sistemas de tratamiento activos

a) Adición de reactivos químicos

Entre las diversas estrategias para el tratamiento del DAM se encuentra el empleo de reactivos alcalinos, con esta medida la acidez es consumida por la disolución del material alcalino, incrementando el pH y consiguiendo la precipitación de los metales en solución, ya sea como hidróxidos o carbonatos. La precipitación de los metales en solución generalmente ocurre en un intervalo de pH entre 6 y 9, con excepción del Fe(III) que precipita en un intervalo ente 3 y 3.5 y el Al que precipita entre 4.5 y 5. Dentro de los

agentes químicos empleados se encuentran el óxido e hidróxido de calcio (CaO, Ca(OH)₂ respectivamente), carbonato de calcio (CaCO₃), hidróxido de sodio (NaOH), óxido de magnesio (MgO) e hidróxido de amonio (en forma NH₄OH) (Skousen *et al.*, 1998; Skousen 2000). Tanto el CaO, MgO, Ca(OH)₂ como el Mg(OH)₂ incrementan el pH por encima de 8.3, por lo que son eficientes en la remoción de Fe(II) y Mn, compuestos que precipitan a pH de ~8.5 y ~9 respectivamente. De estos reactivos el más empleado en el tratamiento del DAM es el Ca(OH)₂ (Skousen *et al.*, 1998). El CaCO₃, ha sido empleado por décadas en la neutralización del pH y en la precipitación de metales; sin embargo, no es recomendable cuando se requiere remover Mn debido a que la alcalinidad generada por este compuesto no alcanza el valor de pH necesario para su precipitación e incluso en ocasiones el pH no es suficiente para remover Fe(II). El NaOH es capaz de incrementar el pH hasta valores cercanos a 13, por lo que generalmente es empleado en sitios donde se requiere remover Mn. Este reactivo puede conseguirse tanto en forma sólida como líquida, en cuyo caso existen soluciones que van desde el 20 hasta el 50%. Uno de los problemas en el empleo del NaOH son los efectos corrosivos que pueden generar daños en las instalaciones de tratamiento. Finalmente el NH₄OH incrementa el pH hasta valores cercanos a 9.2, pH suficiente para precipitar Mn; sin embargo, su empleo es limitado debido a la toxicidad que genera su inhalación y/o ingesta; además de la probabilidad de aumentar la concentración de nitratos debido a ciclos biogeoquímicos locales (Skousen *et al.*, 1998; Adams *et al.*, 1999). Independientemente del reactivo elegido, la adición de éste al tren de tratamiento origina reacciones de precipitación; las cuales generalmente consisten en la formación de hidróxidos y/o carbonatos de acuerdo a las siguientes ecuaciones:



Donde Me²⁺ representa un catión divalente. Algunas otras reacciones consisten en la hidrólisis del Fe(III) y/o Al como se mencionó en las Ecs. 2.4 y 2.5.

Todos los reactivos mencionados poseen efectividad en el tratamiento del DAM; sin embargo, requieren altos costos de operación debido a la adición constante de reactivos,

diseño de reactores y sedimentadores, mano de obra, así como equipo mecánico para agitación y disolución del reactivo, dichas características conforman las desventajas en el empleo de estos sistemas.

b) Ósmosis inversa

Este proceso ocurre cuando una solución es separada por una membrana semipermeable que mediante presión permite el paso del agua pero no de los metales en solución (Figura 2.4). De esta forma se obtiene agua de muy buena calidad, en el caso del As se pueden alcanzar efluentes por debajo de los 10 $\mu\text{g/L}$, con remociones hasta del 98%. Las membranas que se emplean en el tratamiento por ósmosis inversa están hechas de materiales sintéticos como acetato de celulosa (Henke, 2009). Entre los inconvenientes pueden citarse el alto costo de los materiales y es necesario disponer de la solución que contiene elevadas concentraciones de metales tóxicos y sulfatos (Skousen *et al.*, 1998).

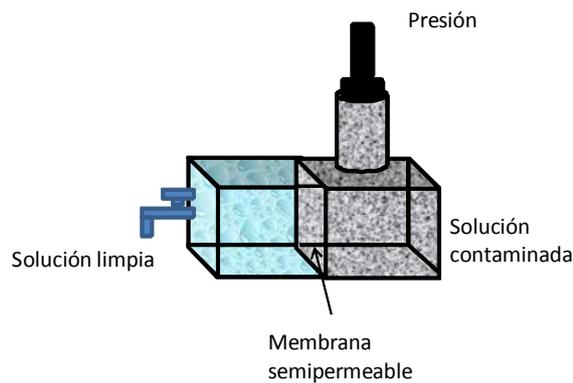


Figura 2.4 Ilustración básica del procedimiento de ósmosis inversa (Chang, 1999).

c) Resinas de intercambio iónico

Las resinas de intercambio iónico están fabricadas de polímeros orgánicos sintéticos o naturales que contienen grupos funcionales iónicos, los cuales proveen el sitio de intercambio entre el medio sólido (resina) y el medio acuoso, existen dos tipos de resinas: las que intercambian aniones y las que intercambian cationes. Generalmente el tratamiento del agua contaminada se lleva a cabo en columnas empacadas con la resina. Debido a que en el DAM se encuentran tanto aniones como cationes, se requerirían resinas de ambos tipos, hecho que incrementaría el costo de la técnica. Otro de los inconvenientes es la

competencia de los iones por el sitio de intercambio, por ejemplo, el sulfato competirá con las especies de As por los sitios de intercambio (Henke, 2009).

d) Electrodialisis

La electrodialisis combina la aplicación de una corriente eléctrica, para atraer los iones hacia los electrodos (proceso electrocinético), con membranas de intercambio iónico. El procedimiento consiste en una celda de electrodialisis, la cual es separada en tres compartimentos, cada uno dividido por una membrana de intercambio aniónico o catiónico, en los extremos se colocan los electrodos (ánodo y cátodo) y en el centro la solución a tratarse (Figura 2.5). Al momento de hacer pasar una corriente eléctrica, los iones contaminantes fluirán hacia las membranas anódica o catódica en las cuales serán retenidos (Henke, 2009).

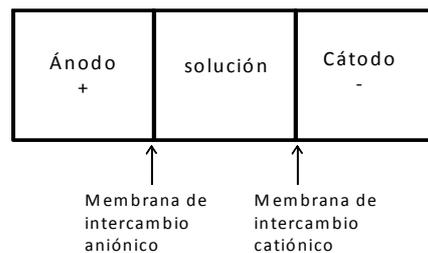


Figura 2.5 Ilustración simple de un proceso de tratamiento de DAM por electrodialisis (Modificado de Henke, 2009).

El principal inconveniente de esta técnica son los costos de las resinas y de la energía eléctrica necesaria para el funcionamiento de los electrodos.

2.6.3 Fitorremediación

El término fitorremediación se refiere al empleo de plantas para remediar sitios contaminados, dichas plantas pueden ser empleadas para degradar, retener o extraer los contaminantes de algún sitio (USEPA, 2000a; Henke, 2009). En el caso del tratamiento de DAM, se contemplan dos formas de emplear la fito-remediación, las cuales se describen a continuación:

a) Fitoextracción

Se refiere al proceso mediante el cual los contaminantes son absorbidos por las raíces de las plantas donde son translocados, posteriormente, son removidos por la poda de las plantas. Esta técnica generalmente es empleada para tratamiento de suelos y sedimentos; sin embargo, también ha sido utilizada para el tratamiento de agua contaminada. Entre las plantas hiperacumuladoras se encuentran: *Brassica juncea* (acumula Pb, Cr(VI), Cd, Cu, Ni, Zn, B y Se), *Thlaspi caerulescens* (acumula Ni y Zn), entre otras (USEPA, 2000a). La Figura 2.6 ilustra el proceso de la fitoextracción. Una de las principales desventajas de esta técnica es que las plantas denominadas hiperacumuladoras de metales son de tamaño pequeño, por lo que sus raíces también lo son y pueden ser poco profundas para extraer los contaminantes. Otra desventaja es que una vez podada la planta, la biomasa generada debe tener un sitio destinado para su disposición final (USEPA, 2000a).

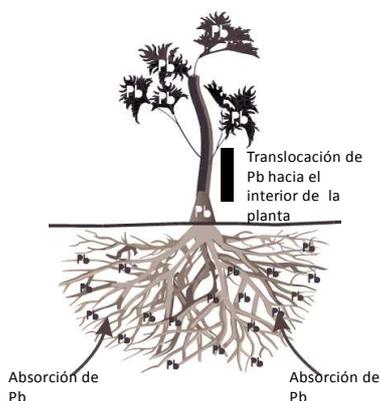


Figura 2.6 Ilustración del proceso de fitoextracción de Pb (Modificado de USEPA, 2000)

b) Rizofiltración

Se refiere a la adsorción o precipitación de los contaminantes sobre las raíces de las plantas o a la absorción de los contaminantes por dichas raíces, dependiendo del contaminante también podría ocurrir la translocación de éste. Posteriormente, las plantas, conteniendo los contaminantes, son retiradas por completo. Debido al empleo de plantas acuáticas, esta técnica es más apropiada para el tratamiento de aguas superficiales o poco profundas; sin embargo, no es recomendable exponer las plantas a elevadas concentraciones de contaminantes. Entre las plantas acuáticas que pueden ser utilizadas se encuentran:

Myriophyllum spicatum (para Ni, Cd, Cu, Zn y Pb), *Helianthus annuus* (para Cr(VI), Mn, Cd, Ni, Cu, U, Pb, Zn y Sr) (USEPA, 2000a). Por su parte, Henke (2009), menciona que entre las plantas utilizadas para la remoción de As se encuentran: *Apium nodiflorum*, *Salvinia natans*, *Pteris vittata* y *Pteris cretica*. Dentro de las desventajas de esta técnica se encuentran que el pH del influente debe ser ajustado para un adecuado desarrollo de las plantas y una eficiente retención de contaminantes. Al igual que en la fitoextracción, se requiere un sitio para la disposición de la biomasa generada (USEPA, 2000a).

2.6.4 Sistemas de tratamiento pasivos (STP)

Los sistemas de tratamiento pasivos se basan en el empleo de barreras reactivas permeables (BRP), las cuales se definen como emplazamientos subterráneos que contienen material reactivo; mientras el contaminante atraviesa la barrera, éste disminuye su movilidad, concentración y toxicidad. Las BRP se colocan de manera transversal al flujo subterráneo y son capaces de remover, dependiendo del material de relleno, tanto contaminantes orgánicos como inorgánicos (USEPA, 2000b; Morrison *et al.*, 2002). La Figura 2.7 muestra de manera general el empleo y colocación de una BRP, interceptando y tratando el flujo de DAM, posteriormente el agua tratada fluye naturalmente hacia una zona de descarga. Este tipo de sistemas han sido instalados satisfactoriamente en distintos sitios, por ejemplo hasta el año 2000 en Reino Unido se tenían registrados seis STP en funcionamiento (Younger, 2000).

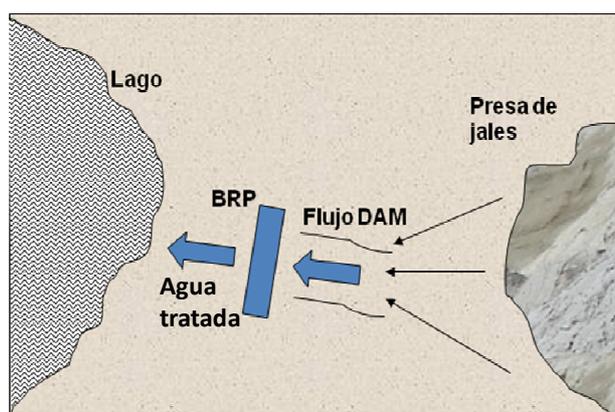


Figura 2.7 Esquema general de una BRP, el DAM es tratado dentro de la barrera por el material reactivo de relleno, posteriormente, el agua continúa su trayectoria libre de contaminantes (Modificado de Benner *et al.*, 2002).

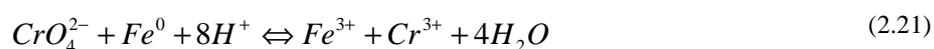
Existen distintos tipos de STP, los cuales se diferencian principalmente por su configuración y por el tipo de material de relleno utilizado, el cual es seleccionado dependiendo de las características del contaminante(s) a tratar. A continuación se citan los principales:

a) Barreras reactivas con Fe^0

El Fe^0 empleado como material de relleno en algunas barreras proviene de la industria de autopartes, las cuales son previamente sometidas en hornos a altas temperaturas para eliminar algunas impurezas como las grasas, de esta manera no interfieren durante el proceso de tratamiento. Generalmente se emplea Fe^0 para favorecer alguna reacción de óxido-reducción, en la que el Fe^0 es oxidado a Fe(II), como se muestra en la Ec. 2.20 (escrita por convención como una reducción):



En la ecuación anterior, el Eh representa el potencial estándar de reducción con respecto al hidrógeno, lo cual significa que los elementos con Eh mayores que -0.44 V poseen una fuerza oxidante mayor, lo que ocasionará la oxidación del Fe^0 a Fe^{2+} y la reducción del contaminante a tratar. Entre los elementos que pueden ser tratados de esta forma se encuentra el Cr(VI), el cual es reducido a Cr(III), disminuyendo su movilidad (Ec. 2.21) (Ott, 2000; Blowes *et al.*, 2000).



El empleo del Fe^0 posee ciertas desventajas debido principalmente a reacciones redox de otros compuestos con el Fe^0 . Por ejemplo, elevadas concentraciones de sulfato (SO_4^{2-}), y/o O_2 compiten termodinámicamente con el contaminante (*e.g.* Cr(VI)) por el Fe^0 (Blowes *et al.*, 2000).

b) Barreas geoquímicas de roca caliza

Estos sistemas emplean roca caliza como material de relleno para tratar efluentes ácidos. La calcita, principal componente de la roca caliza, se disuelve en medio ácido para generar alcalinidad e incrementar el pH a valores entre 6 y 7 (Röting *et al.*, 2007). La caliza puede encontrarse de manera geológicamente natural por lo que su empleo puede resultar económico. En presencia de acidez la calcita reacciona con el ión hidronio incrementando la alcalinidad (Ec. 2.22), la generación de H_2CO_3 (Ec. 2.25), contribuye en la disolución de la caliza (Ec. 2.23). Algunas otras reacciones consideran la disolución directa del $CaCO_3$ por contacto con el agua (Ec. 2.24). (Bernier *et al.*, 2001; Cravotta III, 2003).



Dentro del lecho de roca caliza, la presión parcial del dióxido de carbono aumenta, con lo que se favorece la formación de ácido carbónico (Ec. 2.25) y se acelera la tasa de disolución de ésta. Generalmente las dimensiones de estos sistemas son de 1.5 m de profundidad y 30 m de largo (Johnson y Hallberg, 2005), un ejemplo de una barrera de roca caliza se muestra en la Figura 2.7.



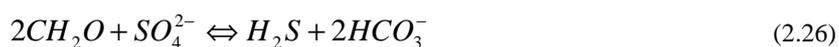
Figura 2.8 Ejemplo de un sistema de tratamiento pasivo (Skousen, 2000).

Es importante considerar que algunas barreras de roca caliza se mantienen anóxicas para disminuir la concentración del O₂ en el sistema, con lo que se minimiza la oxidación del Fe(II) a Fe(III), la cual crea problemas en el funcionamiento de la barrera. Cuando una barrera geoquímica de roca caliza es instalada en sitios con elevadas concentraciones de Fe(III) y Al, puede ocurrir una pérdida de reactividad de la caliza por el recubrimiento de su superficie con los productos de la hidrólisis de estos elementos. El hecho anterior acorta el tiempo de vida de la barrera por la disminución del área superficial potencialmente reactiva y de la conductividad hidráulica. Diversos estudios sugieren que las concentraciones de oxígeno disuelto, Fe(III) y Al deben ser inferiores a 1 mg/L (Morrison *et al.*, 2002; López Pamo *et al.*, 2002); sin embargo, este tipo de características son difíciles de encontrar en zonas mineras donde existen problemas de DAM, por lo que algunos estudios sugieren acciones encaminadas a hacer más eficiente este tipo de barreras. Rötting *et al.* (2007) llevaron a cabo algunos experimentos en columnas mezclando calcita con aserrín, a este sistema lo denominó “sustrato disperso alcalino” (DAS por sus siglas en inglés). Con esta medida, se pueden emplear partículas finas de caliza (entre 0.3 y 5 mm), para favorecer la disolución antes de la pasivación, sin perder conductividad hidráulica por la presencia de aserrín. Dicho sistema fue empleado para tratar DAM proveniente de un sitio minero al sureste de España, cuya composición fue: 100 mg/L Al, 250 mg/L Fe, 370 mg/L Zn, 22 mg/L Mn, 3 mg/L Cu, así como entre 0.7 y 0.15 mg/L Co, Ni, Cd, Pb. La relación empleada volumen-volumen entre la caliza y el aserrín fue de 25 % caliza - 75 % aserrín. Los resultados mostraron que alrededor del 90% del Fe(III) fue eliminado dentro de la columna, las concentraciones correspondientes a Fe(II) disminuyeron hasta 70 mg/L, mientras que se obtuvieron remociones del 94 y 99% para el Cu y Pb respectivamente. Algunos elementos como Co, Ni, Zn y Mn no fueron removidos satisfactoriamente. La columna operó por 63 semanas, los resultados mostraron que en la parte superior de la columna (hasta 3 cm) la calcita se disolvió casi completamente con algunos indicios de precipitados en su superficie. Dichos precipitados fueron atribuidos a la presencia de goetita y/o schwertmannita (Fe₈O₈(OH)_{5.5}(SO₄)_{1.25}). De 3 a 10 cm de profundidad se formó un precipitado atribuido tanto a yeso como a algunos hidroxisulfatos de aluminio; el cual cubrió la superficie de la calcita y del aserrín. A partir de 10 cm únicamente se apreciaron la calcita y el yeso sin presencia de precipitados de Fe(III) o Al. Durante el tiempo de

operación de la columna no existieron problemas de taponamiento, por lo que el empleo de aserrín para mejorar la conductividad hidráulica fue satisfactorio. Posteriormente a las pruebas de laboratorio, Rötting *et al.* (2008) llevaron a cabo un estudio a escala piloto en el que emplearon la mezcla de aserrín y caliza para tratar un afluente con una acidez neta de 1400-1600 mg/L como CaCO₃, un pH cercano a 3.3 y concentraciones de metales pesados de 317 mg/L Fe (95% Fe(II)), 311 mg/L Zn, 74 mg/L Al, 20 mg/L Mn, y entre 1.5-0.1 mg/L Co, Cu, Ni, Cd, As y Pb. Las remociones al finalizar el tratamiento fueron de 870 mg/L de acidez neta como CaCO₃, 25% Fe, 93% Al, 5% Zn, 95% Cu, 99 % As, 98% Pb, y 14% Cd; sin embargo, no se reportaron remociones satisfactorias de Mn, Ni, ó Co.

c) Barreras biológicas

Este tipo de barreras aprovechan los ciclos biogeoquímicos para remover los contaminantes del agua. Generalmente son rellenadas con materia orgánica, representada genéricamente como CH₂O. Con su empleo se favorece el crecimiento de consorcios microbianos que consumen la materia orgánica y desarrollan un microcosmos con funciones específicas. Para el tratamiento del DAM se fomenta el crecimiento de bacterias sulfato-reductoras (BSR); las cuales, mediante una reacción redox en condiciones anóxicas, producen sulfuro de hidrógeno y alcalinidad de acuerdo a la Ec. 2.26:



El sulfuro biogénico precipita los iones en solución como lo indica la Ec. 2.27, en donde Me²⁺, se refiere a un catión divalente.



Los sustratos orgánicos de cadenas de carbono cortas, son más eficientes debido a que las BSR son afines a este tipo de compuestos, tales como lactato, butirato, acetato, propionato, piruvato o etanol (Zagury *et al.*, 2006); sin embargo, dichos compuestos no son utilizados directamente por el costo que implica el refinamiento de la materia orgánica. Generalmente la materia orgánica de cadenas largas (*e.g.* composta) es la que se utiliza en las barreras por

dos aspectos fundamentales: el costo y la durabilidad. De esta forma las BSR van obteniendo periódicamente los ácidos orgánicos (*e.g.* lactato), el fosfato y el nitrato provenientes de la biodegradación de las cadenas largas de carbono, llevada a cabo por otro tipo de bacterias (Kalin *et al.*, 2006).

d) Sistemas productores de alcalinidad sucesiva (SAPS)

Los sistemas productores de alcalinidad sucesiva (SAPS, por sus siglas en inglés) están compuestos por una capa de materia orgánica, una capa de roca caliza y un sistema de drenaje. La capa de materia orgánica sirve para consumir el oxígeno disuelto que se encuentra en el DAM. Una vez en condiciones anóxicas se puede favorecer el tratamiento con BSR que contribuirán a la remoción de metales como se mencionó anteriormente, este tratamiento aunado al posterior con rocas calizas aumenta la eficiencia de remoción de los metales. La Figura 2.9 muestra un esquema de un sistema tipo SAPS (López Pamo *et al.*, 2002; Johnson y Hallberg, 2005).

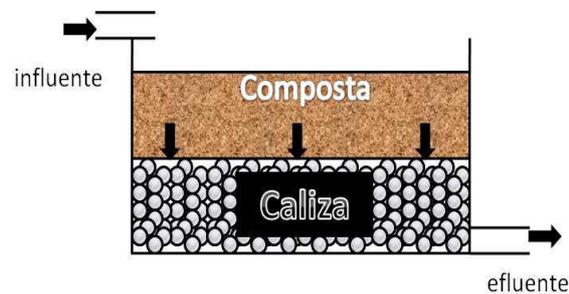


Figura 2.9 Esquema de un sistema SAPS, el influente pasa primero por un bioreactor de composta y después por el lecho de roca caliza (Modificado de Johnson y Hallberg, 2005).

En general, la roca caliza ha sido empleada para incrementar el pH y por lo tanto la alcalinidad del agua, consiguiendo así la precipitación de los metales en solución; sin embargo, ésta también es capaz de retener As o cationes por procesos de sorción. La adsorción de las especies de As sobre la superficie de la caliza se ve favorecida debido a que su punto de carga cero (PZC, por sus siglas en inglés) se encuentra por arriba de 7, de hecho Romero *et al.*, (2004), reportaron valores entre 9.3 y 9.5, para calizas de la Formación Soyatal y entre 7.6 y 9.0 para calizas de la Formación Tamaulipas.

De manera general puede decirse que entre las ventajas de los STP se encuentran: que el capital necesario tanto para su implementación como para su mantenimiento es menor comparado a otros tratamientos como los descritos anteriormente, pueden ser integrados en los ecosistemas sin ningún efecto negativo en los alrededores, además, no necesitan energía mecánica para su operación. Su desventaja principal es que la calidad del efluente no suele ser monitoreada con frecuencia (USEPA, 2000b), precisamente porque su elección va, en parte, enfocada a la disminución de gastos por mano de obra y supervisión.

2.6.5 Reactores sulfidogénicos

Este tipo de tecnología emplea BSR para estabilizar los metales en solución e incluso algunos metales como cobre y zinc pueden ser recuperados. En estos equipos las bacterias no se encuentran directamente expuestas al DAM y se puede manipular relativamente la producción de sulfuro de hidrógeno para remover los metales en solución. En estos reactores, parte del efluente es recirculado hacia la zona biológica para proveer de sulfatos a las BSR. La gran desventaja de estos reactores es que requiere de constante supervisión además de representar mayores costos de diseño, construcción, operación y mantenimiento (Johnson y Hallberg, 2005).

3. ASPECTOS FISICOQUÍMICOS INVOLUCRADOS EN EL TRATAMIENTO DEL DAM CON CALIZAS

3.1 Cinética química

Cuando se utilizan rocas calizas como material de relleno en barreras geoquímicas para el tratamiento del DAM, la acidez de éste reacciona con los carbonatos mediante procesos de disolución, como lo describen las Ecs. 2.22-2.25. De acuerdo a Langmuir (1997) y Brantley (2008) las ecuaciones mencionadas actúan en paralelo durante la disolución de la calcita; sin embargo, hasta un pH de 4.5 a 5.5, la disolución de la calcita es dominada por la Ec. 2.22, mientras que si se incrementa el pH y la presión del CO₂ es mayor de 0.1 bar la disolución es dominada por la Ec. 2.23 (Langmuir, 1997). La velocidad de disolución de

distintos tipos de calizas ha sido estimada determinando el calcio y/o la alcalinidad con respecto al tiempo (Watzlaf y Hedin, 1993; Cravotta III, 2003; Cravotta III, 2008). En estos casos las pruebas se realizan en reactores denominados cubitanier en donde se coloca un exceso de roca caliza y se hace pasar la solución que será tratada. En sus trabajos los resultados se ajustan a una cinética de primer orden. Si la cinética sigue un modelo de primer orden, se expresa como (Ec. 3.1) (Berkowitz, 2008):

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A] \quad (3.1)$$

La Ecuación anterior indica que el cambio en la concentración de un reactante A con respecto al tiempo t, es igual a la concentración de ese reactivo multiplicado por una constante k, la cual es conocida como constante de velocidad en unidades de tiempo a la -1, el signo menos indica que el reactivo disminuye con respecto al tiempo. Un valor mayor de k indica una velocidad de disminución mayor en la concentración de A.

Al integrar la ecuación anterior considerando que a $t = 0$ la concentración de A es la concentración inicial A_0 , se obtiene:

$$[A] = [A_0]e^{-kt} \quad (3.2)$$

De manera estricta la interpretación de los datos es incorrecta, ya que tendría que contemplar los modelos representativos de la cinética heterogénea y considerar el área del material; además, considerar los procesos controlados por reacción química y aquellos controlados por transporte (difusión) (Levenspiel, 2007). La ventaja de trabajar con CaCO_3 , radica en que su disolución está controlada por reacción química y no así por difusión (Zhang, 2008); además si se tienen sistemas con exceso de CaCO_3 , entonces dicho exceso permite que el proceso sea controlado aún más por reacción química y no así por difusión. Bajo dicha consideración también, es posible seguir la cinética con respecto a la disminución de un reactante; por ejemplo, en medio ácido la concentración de iones hidronio debe disminuir por la reacción de éstos con la caliza. Por lo tanto, el seguimiento de estos iones también puede indicar de manera indirecta la tasa de la disolución de la

caliza. Un modelo adecuado para el seguimiento de los iones hidronio en una cinética heterogénea debería considerar el área del material, por lo tanto la Ecuación 3.1 se convierte en (Levenspiel, 2007):

$$\frac{1}{s} \frac{dN_A}{dt} = -k_s [A] \quad (3.3)$$

Donde s representa el área en cm^2 , k_s representa al coeficiente cinético basado en la unidad de superficie en cm sobre unidad de tiempo, N_A representan los moles del reactante A y $[A]$ es la concentración del reactante A en mol sobre cm^3 . La Ecuación anterior puede representarse en función de la masa del compuesto A si se considera el volumen de la solución, entonces la Ecuación 3.3 se convierte en:

$$\frac{V}{s} \frac{dN_A}{dt} = -k_s N_A \quad (3.4)$$

Resolviendo la Ecuación anterior por variables separables da como resultado la Ec. 3.5.

$$N = N_0 e^{-\frac{k_s s}{V} t} \quad (3.5)$$

Entonces, conociendo la concentración inicial del reactante A y el tiempo se pueden asociar los términos k_s , s y V en una sola constante (Ec. 3.6)

$$k' = \frac{k_s s}{V} \quad (3.6)$$

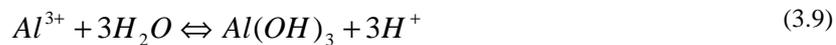
Entonces la ecuación cinética heterogénea se convierte en:

$$N = N_0 e^{-k' t} \quad (3.7)$$

La Ec. anterior será utilizada en los experimentos cinéticos que se discutirán más adelante.

3.2 Precipitación

La disolución de las calizas ocasiona un incremento del pH, hecho que origina diversas reacciones de precipitación que disminuyen la concentración de algunos elementos en la solución. En un efluente ácido minero con presencia de Fe(III) y Al suelen ocurrir dos reacciones típicas al aumentar el pH, la precipitación de hidróxidos férricos y de aluminio, la primera se da a un pH cercano a 3; mientras que la segunda ocurre a pH cercano a 4.5, las reacciones genéricas de dichas precipitaciones son:



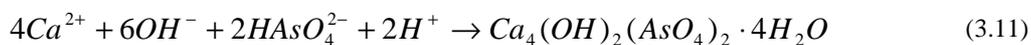
Las reacciones anteriores quizá sean las más representativas del tratamiento del DAM con calizas. Existen diferentes tipos de minerales con la composición química Fe-OH, entre éstos se encuentran ferrihidrita ($Fe(OH)_{3am}$), goetita (α -FeOOH) y lepidocrocita (γ -FeOOH). La formación de estos minerales dependerá de diferentes condiciones; por ejemplo, el hidróxido de hierro de baja cristalinidad conocido como ferrihidrita, precipita directamente por una rápida hidrólisis de soluciones con Fe(III), o por la oxidación de Fe(II) en la solución (Cornell y Schwertmann, 2003). Por su parte, la goetita también puede formarse a partir de precipitación directa de Fe(III) en solución, aunque es común que la ferrihidrita (menor cristalinidad) sea un precursor de la goetita. La formación de precipitados con Fe(II) y Fe(III) suelen ser precursores de lepidocrocita. Otro compuesto rico en Fe característico del tratamiento del DAM con calizas es la schwertmannita ($Fe_8O_8(OH)_6(SO_4)$), la cual se forma en soluciones ácidas por hidrólisis en presencia de iones sulfato, a estos precipitados se les denomina hidroxisulfatos de hierro (Cornell y Schwertmann, 2003). Tanto la ferrihidrita como la schwertmannita pueden transformarse a una fase más estable como la goetita. Dependiendo de las condiciones experimentales se pueden encontrar distintos compuestos ricos en Fe(III) los cuales son denominados genéricamente como HFO (Hydrous Ferric Oxides, por sus siglas en inglés) (Cornell y Schwertmann, 2000). Por su parte el Al puede formar diversos compuestos durante el tratamiento, generalmente de baja cristalinidad, los cuales pueden variar desde $Al(OH)_{3am}$

(Röting *et al.*, 2007), hasta la formación, en presencia de iones SO_4^{2-} , de hidrobasaluminita $(\text{Al}_4)(\text{OH}_{10})(\text{SO}_4 \cdot 15\text{H}_2\text{O})$ y basaluminita $(\text{Al}_4)(\text{OH}_{10})(\text{SO}_4) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Bigham y Nordstrom, 2000). Los compuestos químicos mencionados son comúnmente reportados en el tratamiento del DAM con calizas; sin embargo, existen distintos minerales ricos en Fe(III) y Al que pueden formarse, entre los que se encuentran (Tabla 3.1):

Tabla 3.1 Minerales de Fe y Al que pueden formarse durante el tratamiento del DAM con calizas.

Nombre	Composición
K-jarosita	$\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$
H-jarosita	$(\text{H}_3\text{O})\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$
Na-jarosita	$\text{NaFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$
Alunita	$\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$
Natroalunita	$\text{NaAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$
Aluminita	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)(\text{OH})_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

En el caso del As(V) los compuestos que podrían formarse son los arseniatos de calcio hidratados $(\text{Ca}_4(\text{OH})_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$, e incluso apatitas de arsénico $(\text{Ca}_5(\text{AsO}_4)_3\text{OH})$. En este caso, los arseniatos de calcio podrían formarse a un pH entre 2.2 y 6.9, por reacción de la especie H_2AsO_4^- (Ec. 3.10) o a un pH entre 6.9 y 11.5 por reacción de la especie HAsO_4^{2-} (Ec. 3.11); mientras que para la formación de apatitas de arsénico, la especie involucrada es AsO_4^{3-} y ocurriría a valores de pH sumamente alcalinos, por encima de 11.5, este pH es difícilmente alcanzado por la disolución de rocas calizas (Ec. 3.12).



3.3 Sorción

La sorción (adsorción, coprecipitación, intercambio iónico) se refiere al proceso mediante el cual los átomos o iones de una fase líquida o gaseosa son “arrancados” y retenidos en la superficie de un sólido por enlaces físicos y/o químicos (Everett, 1998). La adsorción dependerá de la interacción entre el adsorbato (sustancia a adsorberse) y el adsorbente (superficie sólida). Existen dos tipos de adsorción, la física y la química: en la adsorción física la sustancia adsorbida es enlazada a la superficie por una atracción electrostática por lo que la fuerza es débil y reversible, generalmente en este tipo de adsorción se forman complejos de esfera externa. En la adsorción química la sustancia adsorbida interactúa directamente con la superficie adsorbente mediante un enlace químico, por lo que este tipo de adsorción es fuerte y generalmente irreversible, comúnmente en este tipo de adsorción se forman complejos de esfera interna. Generalmente si existe una molécula de agua entre el adsorbato y el adsorbente, se dice que el complejo es de esfera externa, si, por el contrario no existe, se dice que es de esfera interna. Un ejemplo representativo se presenta en la Figura 3.1, el cual simula la adsorción del Cl^- o Pb^{2+} sobre un hidróxido metálico; cabe mencionar que en el ejemplo, el complejo de esfera interna es monodentado (donde el adsorbato es enlazado únicamente a un oxígeno); sin embargo, pueden darse casos donde el complejo es bidentado (el adsorbato es enlazado a dos oxígenos).

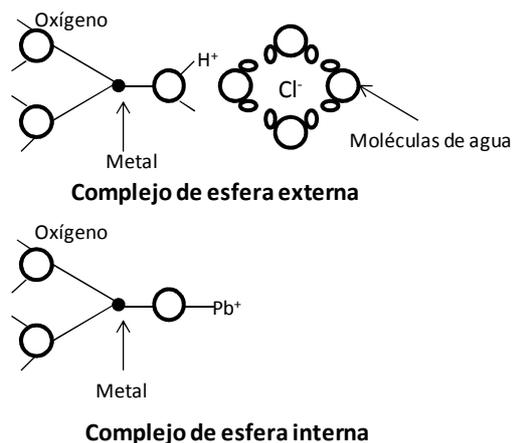


Figura 3.1 Ejemplo de los tipos de complejos que pueden ocurrir, tanto de esfera externa como de esfera interna, en el caso de esfera interna se representa un enlace monodentado (Modificado de Sparks, 1995).

Los hidróxidos formados durante el tratamiento del DAM podrían contribuir de manera positiva en la remoción de otros elementos, Cravotta y Trahan (1999) mencionan que la formación de las hidróxidos metálicos puede ocasionar la adsorción y/o coprecipitación de Cu, Co, Ni y Zn. El estudio realizado por Al *et al.* (2000) evaluó la composición superficial de carbonatos encontrados en una presa de jales. Los resultados indicaron que algunas superficies de carbonatos mostraron contenido de Zn y Pb, lo que sugiere que estos cationes son capaces de adsorberse superficialmente en las calizas aunque el mecanismo no es descrito a detalle. En el caso del As su presencia se incrementa en las jarositas, lo que sugiere procesos de adsorción por atracción electrostática. El estudio realizado por Simón *et al.* (2005) sugiere que el Zn puede coprecipitar con los hidróxidos de Al, así también sugiere que el As puede coprecipitar con los hidróxidos de hierro. El estudio realizado por Romero *et al.* (2004), evalúa tres diferentes materiales geológicos para retener As en una solución con una concentración de 3.46 mg/L, en el primer material se identificó goetita, y en el segundo y el tercero calcita en 91 y 60 respectivamente. Los resultados mostraron que la roca con mayor contenido de calcita es capaz de retener en mayor medida al As, con porcentajes de remoción superiores al 98%. Posteriormente la roca con un 60% de calcita mostró remociones de As cercanas al 98% y el material donde se identificó goetita mostró remociones máximas del 92%. La mejor eficiencia de remoción del As obtenida en los materiales con mayor contenido de calcita fue atribuida a procesos de adsorción superficial, ya que el punto de carga cero de la muestra con mayor contenido de calcita fue entre 9.3 y 9.5. Con este estudio se demostró la propiedad de la calcita para retener al As por procesos de sorción. En general, los estudios mencionados en algunos casos atribuyen la atenuación de metales traza a procesos de sorción ó coprecipitación. Otro ejemplo, es el estudio realizado por Carrillo y Drever (1998) que identificaron procesos de adsorción de As en superficies de hidróxidos de hierro, lo cual fue concluido a partir de que éstos tienen un punto de carga cero (PZC) entre 8 y 8.5, por lo que a valores de pH debajo del PZC algunas especies de As pueden ser retenidas en su superficie. Generalmente, la retención de algún compuesto sobre la superficie de un material depende tanto de la especiación del compuesto como de la carga superficial que muestre el material adsorbente; es decir, si las cargas entre el material adsorbente y el compuesto son contrarias, el resultado será una atracción electrostática, por lo que el compuesto quedará adsorbido sobre la superficie del

material. Por ejemplo, en el caso del As es más viable retener el As(V) debido a que el ácido arsénico (H_3AsO_4) comienza a desprotonarse y a adquirir carga negativa a partir de un pH de 2.22 (Lange, 1999); mientras que el As(III) como ácido arsenioso (H_3AsO_3) comienza a desprotonarse hasta un pH de 9.28 (Dean, 1999), por lo que es más complicado removerlo por procesos de sorción.

4. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN EMPLEADAS EN LOS EXPERIMENTOS DE TRATAMIENTO DEL DAM

4.1 Microscopía óptica

La técnica de caracterización más simple consiste en la observación mediante microscopía óptica. Los microscopios ópticos permiten observar objetos que son muy pequeños para distinguirse por el ojo humano, así como la obtención de imágenes blanco y negro o de color o incluso imágenes de video digitalizadas. Los lentes con los que se observan los objetos permiten aumentos desde 2 hasta 60 veces el tamaño original del objeto, y los microscopios más potentes hasta de 150 veces. De manera general, un microscopio óptico está constituido por un soporte mecánico que permite el desplazamiento vertical de un objetivo y un lente para la observación, instalado sobre una placa donde se coloca el objeto de estudio (Pansu y Gautheyrou, 2006). En los análisis geoquímicos los microscopios ópticos son herramientas primarias para observar cristales y distinguir su forma y color, así como las variaciones superficiales con respecto al material original (Pansu y Gautheyrou, 2006).

4.2 Difracción de Rayos X (DRX)

Los rayos X fueron descubiertos en 1895 por Roentgen, pero el fenómeno de su aplicación en los minerales se descubrió hasta 1912. Los rayos X son radiaciones electromagnéticas, con un intervalo de longitud de onda, para aspectos mineralógicos, entre 0.5 \AA ($2.5 \times 10^{-4} \mu\text{m}$) y 2.5 \AA ($5 \times 10^{-5} \mu\text{m}$). Cuando los rayos X son empleados en sólidos cristalinos se pueden determinar las fases mineralógicas que los componen; sin embargo, éstas deben

encontrarse entre un 3-5 % para que puedan ser identificadas por esta técnica. (Ciminelli *et al.*, 2009). Un sólido cristalino posee un ordenamiento estricto, por lo que sus átomos ocupan posiciones específicas, debido a este ordenamiento cada sólido puede ser descrito en términos de su unidad estructural repetida (celda unitaria). Existen siete tipos de celdas unitarias como son: cúbica simple, tetragonal, ortorrómbica, romboédrica, monoclinica, triclinica y hexagonal (Chang, 1998). Aunque es posible encontrar sólidos cristalinos con la misma celda unitaria, cada uno posee planos reticulares separados por una distancia interplanar distinta. Cuando un haz de rayos X incide sobre un sólido cristalino, el haz difractado refleja los planos de la estructura cristalina. Este fenómeno corresponde a la Ley de Bragg (Ec. 4.1).

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (4.1)$$

Donde d es el espacio entre los planos atómicos del sólido, λ es la longitud de onda y θ es el ángulo entre el haz de rayos X y el plano atómico, finalmente n es el orden de difracción. Todos los minerales con estructuras cristalinas obedecen esta ley. Si la longitud de onda del haz y el ángulo de reflexión es conocido, se puede obtener la distancia interplanar entre los átomos y asociarla a algún mineral en específico (Pansu y Gautheyrou, 2006). La ilustración de la incidencia de un haz de rayos X sobre una estructura cristalina se muestra en la Figura 4.1, las letras p , p_1 y p_2 representan los planos reticulares y paralelos separados por una distancia interplanar d . Un haz de rayos X incidiendo en línea recta sobre el plano más alto p será reflejado en un ángulo θ . Todos los rayos reflejados por los planos deben estar en fase, es decir, ABC y DEF, deben cumplir la condición de $GE=EH$, lo que en la ley de Bragg equivale a $GE=EH = d\sin\theta$.

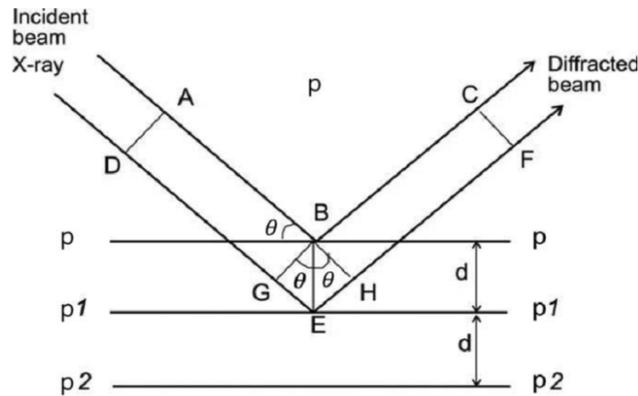


Figura 4.1 Difracción de un haz incidente en una estructura cristalina. El haz incidente debe cumplir la condición de la Ley de Bragg, $GE=EH=d\text{sen}\Theta$ (Pansu y Gautheyrou, 2006).

El aparato que se emplea para el análisis por DRX debe de comprender un generador con capacidad de estabilizar altos voltajes, el tubo de rayos X que incluye una fuente de electrones que trabaja entre 20 y 50 kV, un goniómetro que permita la rotación de la muestra con gran precisión y un sistema de detección (counter) que hace posible la medición de la intensidad de los rayos X transmitidos (Pansu y Gautheyrou, 2006). Una vez que se realiza la prueba de DRX se obtiene un difractograma, el cual presenta las diferentes intensidades obtenidas durante la prueba con respecto al ángulo de incidencia del haz de rayos X, el patrón proporcionado sirve para identificar la composición mineralógica de la muestra. Algunas estructuras pueden resultar amorfas debido a que no poseen un arreglo cristalino específico por lo que su identificación por DRX no es posible. La Figura 4.2 muestra los espectros comunes que se obtienen cuando se analiza una muestra cristalina o una muestra amorfa (Pansu y Gautheyrou, 2006).

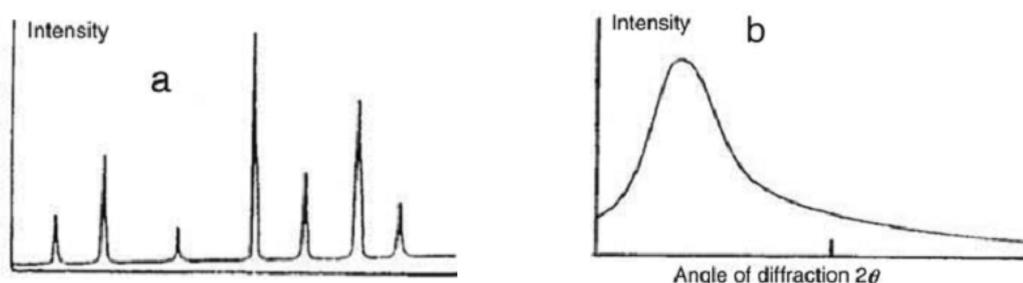


Figura 4.2 Difractogramas típicos: a) De una muestra cristalina b) De una muestra amorfa (Pansu y Gautheyrou, 2006).

4.3 Fluorescencia de rayos X (FRX)

La espectrometría de fluorescencia de rayos X se aplica en la identificación y cuantificación elemental en distintos tipos de materiales. La técnica se basa en la emisión de rayos X característica, con energías típicas en el intervalo de 1 a 60 keV (Cornejo y Acarapi, 2009). Esta emisión es el resultado de la excitación, por una fuente de energía externa, de los electrones ubicados en los niveles de energía internos del átomo; los cuales se reordenan posteriormente. Al ser las energías de los distintos niveles electrónicos características para cada tipo de átomos, la radiación X emitida será característica para cada elemento. La fluorescencia de rayos X se puede describir en dos etapas (Cornejo y Acarapi, 2009):

- a) Excitación. Ocurre cuando una fuente de energía con magnitud suficiente ocasiona que un sistema en estado fundamental o no excitado cambie, por absorción de energía, a un estado excitado debido a la salida de electrones del átomo. A la excitación producida por rayos X que provienen del haz que bombardea la muestra, se le llama radiación primaria o fotones de rayos X primarios.
- b) Emisión. El átomo excitado tiende a volver a su estado fundamental, para lo cual se producen saltos de electrones desde los niveles más externos hacia los niveles más internos para ocupar los huecos producidos. Este proceso produce desprendimiento de energía en forma de radiación de rayos X secundaria, también denominada fluorescencia de rayos X.

Las determinaciones cuantitativas en FRX se basan en la medida de intensidades, las cuales son transformadas a concentraciones mediante el empleo de curvas de calibración.

Los rayos X pueden ser detectados por medio de detectores de Si(Li). La técnica de FRX es adecuada para el análisis de minerales, suelos o vegetales, dichas muestras pueden analizarse en forma de polvo o prensadas (pastillas) o después de un pretratamiento que puede consistir en un proceso de fusión. Los resultados de la concentración de un elemento mayor vía FRX son proporcionados como óxidos es decir como CaO, FeO, etc.

4.4 Microscopía electrónica de barrido

Un microscopio electrónico de barrido (MEB) crea una imagen ampliada de la superficie de un objeto, explorando ésta punto por punto, el recorrido se realiza con un haz concentrado de electrones. La resolución del MEB es cercana a 20 o 100 Å, dependiendo del elemento observado. A medida que el haz de electrones barre la muestra, se presenta toda la imagen de ésta en el monitor. El MEB consta de las siguientes secciones:

- Un cañón de electrones con un filamento que actúa como emisor de electrones, normalmente el filamento es de tungsteno
- Un sistema de lentes condensadores encargados de focalizar y dirigir el haz de electrones hacia la muestra.
- Un sistema de barrido que hace recorrer el haz de electrones ya focalizado por la superficie de la muestra
- Uno o varios sistemas de detección que permiten captar el resultado de la interacción del haz de electrones con la muestra y transformarlo en una señal eléctrica.
- Bombas generadoras de vacío para que el equipo opere adecuadamente sin interferencias.

El bombardeo de electrones produce la aparición de diferentes señales como son: electrones secundarios, electrones retrodispersados y rayos X, estas señales al ser captadas por detectores adecuados proporcionan información de la naturaleza de la muestra. Un ejemplo de las diferentes señales producidas por el bombardeo de electrones es mostrado en la Figura 4.3.

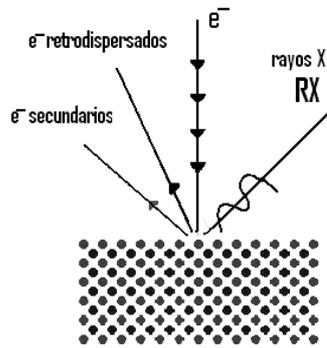


Figura 4.3 Señales obtenidas por el bombardeo de electrones, electrones retrodispersados, electrones secundarios y rayos X.

Los electrones secundarios se emplean normalmente para obtener la topografía y una mejor resolución de la muestra. Se les da el nombre de secundarios porque pertenecen a la muestra y no al haz primario de electrones que se utiliza para bombardear a la misma. Por ejemplo, Schwertmann y Cornell (2000), presentaron la morfología de la schwertmannita, observada por MEB con la señal de electrones secundarios (Figura 4.4).

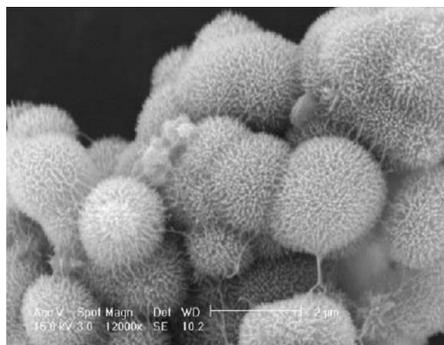


Figura 4.4 Imagen con MEB de la schwertmannita obtenida en diferentes estudios a) Schwertmann y Cornell (2000).

Los electrones retrodispersados proceden en su mayoría del haz incidente que rebota del material, estos electrones no sólo proceden de las inmediaciones de la superficie sino de capas atómicas por debajo de ella. En la imagen obtenida se aprecian tonos grises o blancos de diferente intensidad, lo cual es relacionado a los números atómicos de los elementos observados, lo que permite diferenciar si una muestra está constituida por un elemento o

por más; generalmente los elementos con mayor masa atómica son más brillantes que aquéllos con menor masa (Pansu y Gautheyrou, 2006). El ejemplo de una imagen por electrones retrodispersados se presenta la Figura 4.5, en ella se aprecia la diferente tonalidad de gris que se asocia a una fase mineral distinta, la más brillante a galena (Ga) (PM = 239 g/mol), la siguiente en intensidad a esfalerita (Esf) (PM = 97 g/mol) y finalmente a pirita (Pi) (PM = 88 g/mol) (Cruz *et al.*, 2006).

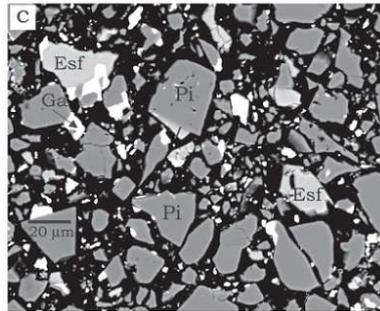


Figura 4.5 Imagen tomada por MEB en la señal de electrones retrodispersados, se aprecian diferentes tonalidades, adjudicadas a esfalerita (Esf), pirita (Pi) y galena (Ga) (Cruz *et al.*, 2006).

Cuando el MEB se acopla a lectores de longitud de onda e intensidad de los rayos X generados, se dice que se tiene una microsonda electrónica. Normalmente dichos lectores son conocidos como espectrómetros y pueden ser de dos tipos: Espectrómetro dispersor de longitud de onda (WDS) y espectrómetro dispersor de energía (EDS) (Castellanos y Ríos, 2005). El tipo WDS es utilizado para análisis cuantitativos y consta de un monocromador y un detector, el monocromador es un cristal que dispersa los rayos X según la Ley de Bragg. La mayoría de las microsondas electrónicas están equipadas con varios cristales de diferente espaciamiento d para permitir el análisis de un amplio rango de longitudes de onda de rayos X. Estos cristales cubren todas las longitudes de onda de rayos X generados por los elementos del $Z = 5$ (Be) al $Z = 92$ (U). Para elementos más ligeros utiliza, en lugar de cristales, películas de estearato de plomo o materiales estratificados. El tipo EDS utiliza un detector de estado sólido para analizar simultáneamente todas las energías de los fotones de rayos X, estos detectores consisten de un semiconductor que puede ser de Si o Ge, la absorción de los fotones a través de los detectores pasa por una serie de transformaciones de energía hasta que finalmente son convertidos en pulsos de voltaje que son analizados por el equipo (Castellanos y Ríos, 2005). El WDS también permite realizar mapeos espaciales

de algún elemento específico, lo que es de utilidad ya que permite interpretar los resultados de remoción de metales y asociar algunos elementos con otros.

4.5 Espectroscopía infrarroja

Este tipo de pruebas se llevan a cabo en la zona de la radiación infrarroja la cual es dividida en infrarrojo cercano (14000 cm^{-1} a 4000 cm^{-1}) infrarrojo medio (4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1}) e infrarrojo lejano (400 cm^{-1} a 4 cm^{-1}). La mayor parte de las moléculas absorben luz en el infrarrojo medio. Las energías vibracionales emitidas por las moléculas al momento de recibir la radiación son cuantizadas, cuando una molécula absorbe radiación infrarroja sufre una transición a un nivel de energía vibracional más alto. Un espectro infrarrojo mostrará bandas de absorción a valores de energía correspondientes a dichas vibraciones (Ciminelli *et al.*, 2009). La posición, intensidad y altura de los picos en un espectro infrarrojo proporcionan información sobre las uniones químicas presentes. Es una técnica relativamente rápida, fácil y sensible, ya que pequeñas cantidades de muestra (hasta de microgramos) pueden ser preparadas y analizadas en menos de 5 minutos (Ciminelli *et al.*, 2009). Debido a la energía vibracional de las moléculas, esta técnica puede ser empleada para la identificación de minerales, e incluso es útil para identificar la adsorción de algunos compuestos en superficies (Roddick-Lanzilotta *et al.*, 2002).

5. JUSTIFICACIÓN

La explotación minera desde 1632 en Zimapán, ha ocasionado la construcción de al menos siete presas de jales distintas hecho que ha ocasionado la generación del DAM, cuya desembocadura contamina suelos, norias y el río Tolimán.

El área de Zimapán se encuentra clasificada como zona de cultivo y se ha comprobado que los jales de mina y su drenaje tienen influencia en la contaminación de las norias utilizadas para riego agrícola. La presencia de EPT en el agua utilizada para riego y en los suelos impactados por el DAM causa daños en la salud. Diversos estudios han hecho evidente la problemática ambiental del sitio; sin embargo, faltan alternativas para mitigar la contaminación ambiental.

Entre estas alternativas está el empleo de un sistema de tratamiento basado en rocas calizas para el tratamiento del DAM, lo cual es una ventaja si se considera que Zimapán se encuentra ubicado en una zona geológica en donde el material calcáreo es abundante. De hecho, este material fue probado por Romero (2000) para el tratamiento de agua contaminada con As; sin embargo, no ha sido estudiado para el tratamiento del DAM local. En la presente tesis se estudia el posible uso de rocas calizas nativas para el tratamiento del DAM de dos presas de jales, la denominada Compañía Minera Zimapán (una de las más antiguas e intemperizadas) y San Miguel Nuevo (con la concentración total más alta de As), por medio de la simulación, en lote y en columnas, de un sistema de tratamiento pasivo.

6. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

Hipótesis

Las rocas calizas nativas de Zimapán, Hidalgo, pueden utilizarse como material de relleno en un STP para tratar el DAM en Zimapán. La disolución de carbonatos promoverá un incremento en la alcalinidad del sistema y con ello reacciones de precipitación de los metales en solución. Algunas otras especies como el As pueden ser retenidas por sorción sobre hidróxidos férricos formados durante el tratamiento o sobre la calcita. La remoción de las distintas especies por distintos mecanismos puede promover distintas asociaciones mineralógicas.

Objetivo

Evaluar a escala laboratorio un STP para la mitigación del DAM de dos presas de jales de Zimapán, Hidalgo, empleando rocas calizas nativas.

Objetivos específicos

- Caracterizar mineralógica y químicamente algunas muestras de dos presas jales para identificar si existen problemas actuales o potenciales de generación de DAM
- Caracterizar distintos tipos de rocas calizas y seleccionar la más apropiada para establecer un STP
- Realizar experimentos en lote y en columnas de percolación para tratar el DAM y simular y evaluar el comportamiento del STP
- Identificar los mecanismos de remoción de los elementos y las fases mineralógicas formadas durante el tratamiento.

7.0 METODOLOGÍA

En esta sección se describirán de manera general la obtención de muestras, así como las distintas técnicas utilizadas para las caracterizaciones de los jales y de las rocas, y también las estrategias seguidas para el tratamiento de los lixiviados y la caracterización final de las fases sólidas.

7.1 Obtención de muestras

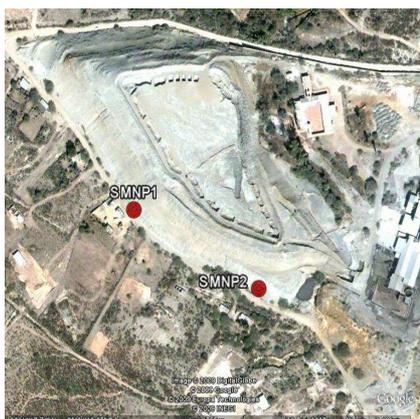
Se realizaron tres visitas a Zimapán, Hidalgo, en la primera visita se hizo un reconocimiento al área de estudio, se ubicaron las presas de jales San Miguel Nuevo (SMN) y Compañía Minera Zimapán Presisser (CMZ). En principio, la selección de estas presas de jales se hizo considerando la antigüedad y los avanzados procesos de intemperismo de CMZ y por las elevadas concentraciones de As total reportado en SMN (*c.f.* Sección 2.3). Debido a que para alcanzar el objetivo del estudio es necesario contar con DAM y dado que éste no es permanente en el sitio, se optó por simular DAM obteniéndolo en el laboratorio a partir de la muestra sólida de jales. Intentando trabajar bajo condiciones extremas se trataron de ubicar zonas con signos visibles de alteración. En el caso de SMN se obtuvieron muestras donde se observaron colores rojos y ocre, característicos de la presencia de hidróxidos de hierro y de la alteración de los jales. En el caso de CMZ donde toda la presa presenta un color rojizo, se tomaron las muestras en los sitios que mostraron colores rojos más intensos, combinados con intensas tonalidades amarillas y ocres. Entre las muestras se midieron cinco metros de separación. De cada una de éstas se colectaron dos muestras superficiales (0-30 cm). La siguiente Tabla muestra los datos geográficos de los sitios de muestreo en coordenadas UTM (Universal Transversal de Mercator).

Tabla 7.1. Identificación y ubicación geográfica de las muestras de jales colectadas.

Etiqueta	Ubicación	Descripción
SMNP1	N 20°44'32.1" W 99°23'00.5"	San Miguel Nuevo 1
SMNP2	N 20°44'05.4" W 99°23'59.6"	San Miguel Nuevo 2
CMZP1	N 20°43'31.4"	Compañía Minera Zimapán Preisser 1
CMZP2	W 99°23'12.5"	Compañía Minera Zimapán Preisser 2

Con las coordenadas geográficas obtenidas, se ubicaron los puntos de muestreo empleando el programa Google Earth® 2009 (Figura 7.1). La Figura 7.2 muestra una imagen de las presas de jales donde se tomaron las muestras.

a)



b)



Figura 7.1. Ubicación geográfica aproximada de los puntos de muestreo en dos presas de jales ubicadas en Zimapán. a) Presa de jales San Miguel nuevo. b) Presa de jales Compañía Minera Zimapán Preisser (CMZ Preisser), Google Earth® (2009).

a)



b)



Figura 7.2 Imágenes de las presas de jales de donde se tomaron las muestras: a) San Miguel Nuevo; b) Compañía Minera Zimapán Preisser.

Se llevó a cabo un segundo muestreo para la obtención de rocas, la cual se realizó en diferentes zonas, cuyo predominio fue identificado por las coordenadas obtenidas con un GPS (Tabla 7.2) y por ubicación en el mapa geológico mostrado en la Figura 2.1. Todas las rocas mostraron una gran reactividad al HCl, observándose una fuerte efervescencia al entrar en contacto con éste, con excepción de la roca de la zona MSE, hecho atribuido a un bajo contenido de calcita. Inicialmente se obtuvieron muestras del Fanglomerado Zimapán (QZ), caracterizada por un material poco litificado, fácilmente pulverizable y de color blanco; posteriormente, se obtuvieron rocas de la Formación Tamaulipas (KIT), algunas mostraron una coloración blanca (KIT1) y otras una coloración más oscura con tonalidad entre gris y azul (KIT2). Finalmente se obtuvieron muestras de la Formación Las Espinas (MSE), constituida por rocas ígneas de tonalidad rojiza y finalmente de la zona KSS, rocas con una coloración gris y con estratificaciones blanquecinas. Finalmente en la tercera visita se tomaron jales de mina y rocas calizas para continuar con el tratamiento. La Figura 7.3 muestra algunas imágenes de las distintas rocas.

Tabla 7.2. Coordenadas geográficas de las zonas de recolección de rocas en Zimapán

Identificación	Ubicación
QZ	0458285 2295358
KIT 1 Y 2	0456649 2296856
MSE	0460424 2289434
KSS	0456954 2292181

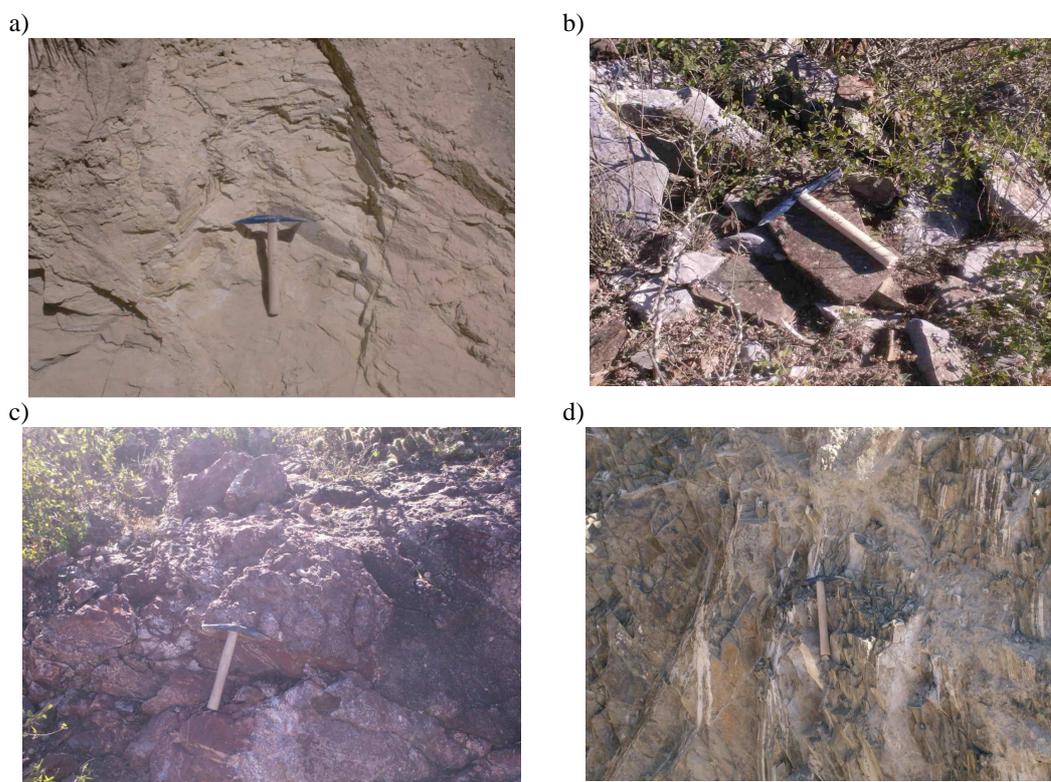


Figura 7.3 Imágenes de las rocas muestreadas en Zimapán: a) QZ, b) KIT2, c) MSE, d) KSS

7.2 Caracterización fisicoquímica de jales y rocas

Previo a la caracterización fisicoquímica las muestras se secaron a temperatura ambiente. En el caso de las rocas, fue necesaria la trituración y pulverización. En el caso de los jales, éstos se tamizaron a malla 150 para su análisis. Los extractos obtenidos en las distintas pruebas que se describen, fueron filtrados a través de membranas de 0.22 μM marca Millipore. La caracterización fisicoquímica ya sea en rocas y/o en jales consistió en:

determinación de las concentraciones totales de metales y As, concentración soluble de metales y As, SO_4 , F, Cl^- , SiO_2 , pH, potencial redox, azufre total, conductividad eléctrica, porosidad y potencial de neutralización, potencial de acidez, Fe(II), Fe(III). Se realizaron extracciones totales en los jales por digestión ácida en un horno de microondas (CEM Mars X) siguiendo el protocolo de extracción descrito en la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004 (DOF 2007) (Apéndice A). La concentración total de metales en las rocas se midió por fluorescencia de rayos X (FRX) (Siemens SRS 3000) con tubo de Rh y ventana de Be 125 μm . Dado que el equipo de FRX no determina As, para su cuantificación se realizó una digestión ácida similar a la extracción en los jales. Se realizaron pruebas de movilidad para obtener la fracción soluble de metales, sulfatos y de As en los jales y en las rocas, para ello se empleó el protocolo establecido en la NOM-141-SEMARNAT-2003 (DOF 2004) (Apéndice B), simulando el contacto entre la lluvia y el sólido. Las fracciones solubles obtenidas por este método fueron denominadas lixiviados ácidos y considerados representativos del DAM.

Las concentraciones de los metales en solución y As obtenidos en las distintas pruebas de extracción, fueron determinadas por espectrometría de absorción atómica con un espectrómetro Perkin Elmer AAnalyst 100, el cual fue acoplado a un generador de hidruros para la determinación del As. Sodio y K se determinaron por emisión atómica empleando el mismo equipo. Los límites de detección para los distintos elementos fueron para As 2.5 $\mu\text{g/L}$ y en mg/L : 0.05 (Cd), 0.2 (Pb), 1 (Al), 0.05 (Zn), 0.05 (Fe), 0.27 (SiO_2), 5 (Na y K). El NIST 2711 fue utilizado como material estándar de referencia. El porcentaje de recuperación del As y los metales analizados fue el siguiente: Al 36%, Cd 84%, Zn 88%, Pb 90%, Fe 84% y As 97%. Como se observa, a excepción del Al, la recuperación fue superior al 80%. El Al se encuentra relacionado a matrices con contenido de aluminosilicatos, los cuales son poco solubles para la mezcla de ácidos (nitrato-clorhídrico) utilizada en la extracción; aunque algunos estudios consideran la adición de HF para disolver aluminosilicatos, en esta tesis la extracción se hizo en base a la NOM-147-SSA1 utilizada para digerir muestras sólidas contaminadas con metales.

Las determinaciones del ión F^- y el ión Cl^- se llevaron a cabo con un electrodo de ión selectivo, empleando un equipo Thermo scientific Orion 5 star. La curva de calibración empleada para la determinación del ión F^- , fue de 1 y 10 mg/L, mientras que para el ion Cl^- fue de 1, 10 y 100 mg/L. En la determinación del F^- se utilizó una solución para ajustar la fuerza iónica (TISAB) para destruir los complejos metal-fluoruro, basado en ácido acético glacial, cloruro de sodio y citrato de sodio, de acuerdo con el método reportado por Armienta *et al.* (1987). El análisis de SO_4^{2-} y de SiO_2 se realizó por turbidimetría y colorimetría respectivamente utilizando un espectrofotómetro UV-visible Hewlett Packard 845a (Armienta *et al.*, 1987).

La determinación de $Fe(II)$ en los lixiviados de los jales se llevó a cabo por un método volumétrico, mediante titulación con dicromato de potasio, estableciendo una reacción de óxido-reducción de $Fe(II)$ a $Fe(III)$ y $Cr(VI)$ a $Cr(III)$ (Apéndice C), con un límite de detección de 50 mg/L. El $Fe(III)$ se determinó por diferencia entre el Fe total y el $Fe(II)$ (Gosch, 2006). Este método se eligió considerando que se tienen ambas especies, ya que según Lowson (1982) la oxidación de $Fe(II)$ a $Fe(III)$ es lenta, incluso Langmuir (1997) menciona que debajo de un pH de 3.5 la tasa de oxidación media de alrededor de 15 años, si se considera la formación de DAM en las presas de jales entonces se podrían tener ambas especies en los distintos sistemas acuosos estudiados en esta tesis. Dados los potenciales de óxido reducción de las especies F_2/F^- (2.87 V) y Cl_2/Cl^- (1.36 V), estos aniones no causarían interferencia con las especies involucradas en la titulación con $K_2Cr_2O_7$, es decir, Cr^{6+}/Cr^{3+} (1.33).

La determinación del potencial de neutralización (PN), potencial de acidez (PA) y el potencial neto de neutralización (PNN) en los jales, se determinó con el protocolo establecido en la NOM-141-SEMARNAT-2003 (DOF 2004) (Apéndice D). La extracción de sulfatos establecida en la NOM para la determinación del PA se realizó únicamente considerando los sulfatos solubles. Las lecturas de pH se realizaron con un potenciómetro (OAKTON[®] 510 series) calibrado con estándares de 4, 7 y 10, dicho equipo también fue empleado para las lecturas de conductividad eléctrica. Para la determinación del PNN fue

necesario estimar la cantidad de azufre total, la cual se realizó por combustión a 1400 °C e infrarrojo con un medidor LECO S-144DR.

El CaCO_3 de cada roca se obtuvo promediando el Ca obtenido por AA, con el obtenido por FRX, ambos se asociaron a CaCO_3 por medio de los pesos moleculares y el resultado se promedió con el obtenido con el PN, dicho resultado se consideró como el promedio de CaCO_3 de cada roca y se nombró capacidad de neutralización promedio (CNP). La porosidad de las rocas se estimó de acuerdo al método ASTM C642-06 (Apéndice E).

7.3 Cinéticas de consumo de iones H^+

Debido a la presencia de Fe(III) en la presa de jales CMZ, se realizaron experimentos cinéticos de consumo de iones H^+ en medios con elevadas concentraciones de Fe(III). Para ello se consideraron las rocas KSS, KIT1 y KIT2 dado su contenido de CaCO_3 , se utilizaron diferentes tamaños de partícula (en mm): $1.41 < f < 3.60$, $0.84 < f < 1.41$, $0.29 < f < 0.84$, donde f representa el intervalo de tamaño de partícula. El estudio se llevó a cabo en lote, en matraces Erlenmeyer de 250 mL a temperatura ambiente, conteniendo 200 mL de una solución con una concentración de 0.50 g/L de Fe(III) como $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ y al pH mostrado por la solución de manera natural (~2.30), las cinéticas se realizaron en un agitador orbital a 170 rpm. La acidez neta a tratar se estimó considerando la acidez generada por la hidrólisis del Fe(III) (Ec. 2.4) y por el pH, de acuerdo con la Ec. 7.1 (Watzlaf *et al.* 2004). En esta Ecuación empírica la acidez neta se expresa en términos de CaCO_3 por ello se multiplica por 50, ya que es el peso equivalente del CaCO_3 . Los términos que se encuentran dentro del paréntesis representan la suma en miliequivalentes de la acidez máxima que podría ocurrir, para ello el Fe(III) se expresa en mg/L (Ec. 3.8), mientras que el 56 es el peso molecular del Fe. El término en paréntesis donde se encuentra el pH representa la concentración molar de los iones H^+ , es multiplicado por 1000 para pasar las unidades mg/L.

$$\text{Acidez neta (mgCaCO}_3\text{ / L)} = 50 * \left[\frac{3(Fe^{3+})}{56} + 1000(10^{-pH}) \right] \quad (7.1)$$

La acidez neta se estimó en 1482 mg/L como CaCO₃, esta cantidad fue utilizada para el desarrollo experimental, considerando que se requieren 296 mg de CaCO₃ para neutralizar 200 mL de solución. Bajo esta consideración se supuso un escenario con un exceso de material calizo, agregando diez veces la cantidad necesaria para el tratamiento de la solución (2960 mg). La cantidad de roca añadida varió en función de su CNP (*cf.* Sección 8.5.2), la cantidad de roca agregada fue: 3760 mg (KIT1), 3300 mg (KIT2) y 4500 mg (KSS). La evolución del pH se monitoreó a los 30 minutos de iniciado el experimento y posteriormente cada hora, hasta que se alcanzó un valor constante. Dado que se colocó un exceso de caliza se consideró que el área de la caliza que reaccionó con los iones hidronio fue despreciable con comparación con el área total de la caliza, e decir, se consideró que la superficie permaneció constante, la evolución de iones H⁺ se ajustó a un decaimiento exponencial de primer orden de acuerdo a la Ec 7.2 (*cf.* Sección 3.1)

$$H^+ = H_0^+ e^{-\frac{k_s s}{V} t} \quad (7.2)$$

Donde k_s es la constante cinética heterogénea en cm/h, s es el área de la caliza en cm², V es el volumen de la solución en cm³ y t es el tiempo en h y H⁺₀ representan la cantidad de materia de iones H⁺ en moles. Entonces, conociendo la concentración inicial del reactante y el tiempo se asociaron los términos k_s, s y V en una sola constante (Ec. 7.3)

$$k' = \frac{k_s s}{V} \quad (7.3)$$

Entonces la ecuación cinética heterogénea a la que se ajustaron los datos se convirtió en:

$$H^+ = H_0^+ e^{-k' t} \quad (7.4)$$

Una k' mayor fue asociada a un mayor consumo de los iones H^+ y por lo tanto a una mayor velocidad de disolución de la roca. Los experimentos se realizaron hasta que el pH alcanzó un valor constante.

7.4 Experimentos de adsorción

Dada la importancia que la caliza representa en la retención de aniones como arseniatos (Romero *et al.*, 2004; Alexandratos *et al.*, 2007), se consideró realizar experimentos de adsorción con las rocas. Para los experimentos se consideraron soluciones con una concentración similar a la fracción soluble encontrada para SMNP2 (la mayor) y considerando 20 g de roca en un tamaño de partícula entre 1.41 y 3.6 mm. Posteriormente la roca con mayor retención de As fue seleccionada para realizar un estudio de isoterma de adsorción y determinar su máxima capacidad de retención. Para el estudio se utilizaron nuevamente 20 g de roca y se trataron 100 mL de soluciones de As con las siguientes concentraciones: 0.2 mM, 0.15 mM, 0.1 mM, 0.05 mM. Donde 0.1 mM se asemeja a la máxima concentración soluble de As encontrada en SMN.

7.5 Tratamiento de lixiviados en lote

Previo al estudio en columnas, se realizaron estudios preliminares de tratamiento en lote de la fracción soluble de CMZ, considerando el punto CMZP2, que fue el que presentó la mayor concentración soluble de As, dicho tratamiento se realizó con la roca que mostró una mayor eficiencia en el consumo de iones H^+ . Para este estudio se consideró un tamaño de partícula entre 0.84 y 1.41 mm. En dichos experimentos la acidez neta a tratar se calculó con la Ec. 7.1, pero considerando también la concentración del Zn, Fe(II) y Al de los lixiviados, ya que estos elementos podrían hidrolizarse y aportar acidez al medio (Ec. 7.3). La cantidad de roca caliza utilizada fue de 5.70 g para 200 mL de lixiviados, la cual se estimó mediante el cálculo de la acidez neta (2200 mg/L como $CaCO_3$) y considerando caliza en exceso de tal forma que trataría aproximadamente 2L. Cabe recalcar que es una Ecuación empírica, que estima la máxima acidez que podría ocurrir en caso de que todos los metales en solución se hidrolizaran; aunque en un sistema basado en calizas

difícilmente se alcanzarán los pH necesarios para precipitar Fe^{2+} y Zn^{2+} ; sin embargo, funciona para estimar un máximo de acidez que se podría formar o bien como un parámetro indicativo de la calidad del tratamiento.

$$Acidez\ Neta\ (mgCaCO_3 / L) = 50 * \left[\frac{3(Fe^{3+})}{56} + \frac{2(Zn^{2+})}{65} + \frac{2(Fe^{2+})}{56} + \frac{3(Al^{3+})}{27} + 1000(10^{-pH}) \right] \quad (7.3)$$

La remoción relativa de los distintos elementos (en %) se calculó de acuerdo a la Ec. 7.4. Donde C_{en} es la concentración inicial y C_{sal} es la concentración final:

$$r = \frac{(c_{en} - c_{sal})}{c_{en}} \cdot 100 \quad (7.4)$$

Los experimentos de tratamiento se llevaron a cabo a temperatura ambiente a agitación continua (170 rpm) hasta que el pH alcanzó un valor constante.

Los experimentos de tratamiento de lixiviados también se realizaron para el caso de SMN, para ello se consideraron los resultados de los experimentos de adsorción, se colocaron 13 g de roca para tratar 100 mL de lixiviado, buscando retener el mayor As posible en la roca.

7.6 Tratamiento de lixiviados en columnas

Se diseñaron seis columnas de percolación con las siguientes dimensiones: 50 cm de longitud y 10 cm de ancho, soportadas sobre una base de PVC para evitar efectos de corrosión por evaporación. Se instalaron 5 puertos de muestreo distribuidos cada 10 cm para establecer el perfil de concentraciones de distintos elementos. Las columnas se dividieron en dos partes para facilitar el manejo al momento de rellenar y de desmontar. El diseño preliminar se muestra en la Figura 7.4. Durante la etapa experimental, sólo se utilizaron 4 columnas, dos de ellas para tratar los lixiviados de SMN y dos para CMZ. El caudal fue suministrado por bombas peristálticas (Easy load II), a razón de 0.5 L/día. El flujo se seleccionó en base a pruebas similares reportadas por Rötting *et al.* (2007), quienes

utilizaron flujos entre 0.16-0.76 L/día). Todas las columnas se rellenaron en base a los tamaños de partícula utilizados en los experimentos en lote. Ambas columnas para tratar lixiviados de SMN fueron rellenadas con partículas entre 1.41 y 3.6 mm, respetando el tamaño utilizado en los experimentos de adsorción. La cantidad de roca en estas columnas fue de 2.307 y 2.407 kg respectivamente. En base a que tamaños de partícula menores facilitan la disolución antes que la pasivación de la superficie por la formación de HFO (Röting *et al.*, 2007; Röting *et al.*, 2008), se consideraron diferentes criterios para el relleno de las columnas que trataron los lixiviados de CMZ. Una de las columnas se rellenó de la siguiente forma (de la superficie a la parte superior): 10 cm de partículas entre 2 y 4 cm para facilitar el drenaje, 27 cm de partículas entre 1.41-3.2 mm y 8 cm de partículas entre 1.41 y 0.82 mm, el peso total fue de 3.355 kg. La siguiente columna fue rellenada con 7 cm de partículas entre 2 y 4 cm, 15 cm de partículas entre 1.41 y 3.6 mm y 20 cm entre 1.41 y 0.28 mm, el peso total de roca fue de 3.314 kg. Los lixiviados obtenidos fueron almacenados para su análisis semanal en bidones de 10 L. Una vez colectados, se colocaron 200 mL de cada uno en un matraz erlenmeyer y se midió el pH y la conductividad eléctrica, posteriormente las muestras fueron acidificadas y almacenadas en recipientes de plástico a 4°C para la continuación de los análisis. Para dar seguimiento al perfil de los elementos, se tomaron muestras de los puertos de muestreo a los quince días de iniciado el tratamiento, posteriormente el muestreo se realizó mensualmente. Para la obtención de soluciones en los puertos de muestreo se cerró la válvula a la salida de cada columna, una vez saturada ésta, se abrió cada válvula de los puertos de muestreo y aproximadamente 150 mL de lixiviados fueron colectados en recipientes de plástico, se les realizaron mediciones de pH y conductividad y en algunos casos de ORP, posteriormente se acidificaron y se almacenaron a 4°C. Todos los extractos fueron filtrados, previa acidificación, a través de membranas de 0.22 µm marca Millipore. El ORP fue medido con un equipo Hanna HI98129 acoplado con un electrodo de referencia Ag/AgCl.

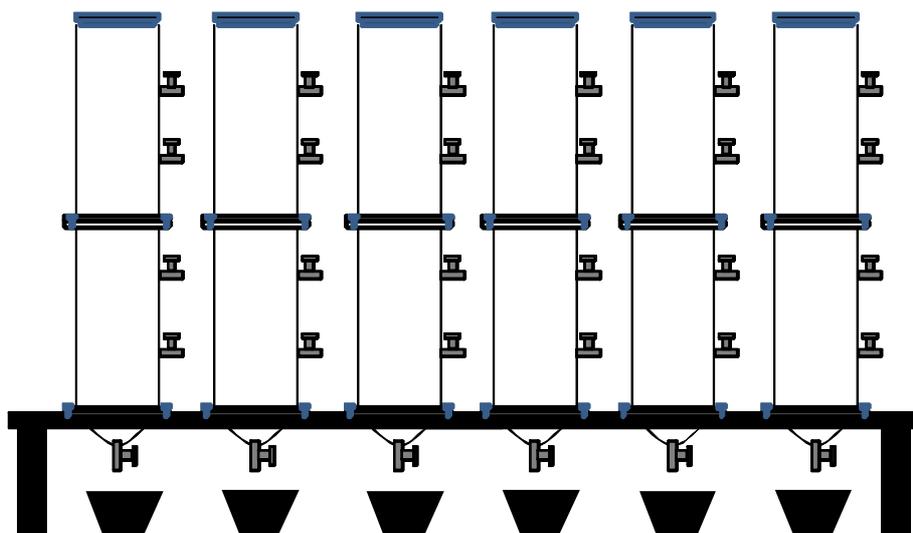


Figura 7.4 Vista general de las columnas que se utilizan para el tratamiento de agua con calizas.

7.7 Caracterización mineralógica

La caracterización mineralógica se realizó por difracción de rayos X (DRX) con un difractómetro (Philips 1130/96), utilizando radiación $\text{CuK}\alpha$ con un intervalo de 2θ de 4° a 70° . Algunos precipitados formados durante el tratamiento tanto en lote como en columnas fueron analizados por DRX, espectroscopía infrarroja FTIR (Perkin Elmer GX) y microscopía electrónica de barrido (MEB) (JEOL JXA8900-R). Los análisis por MEB se llevaron a cabo colocando los precipitados en soportes de aluminio y fueron cubiertos con carbón para lograr una adecuada superficie conductora. Los análisis semi-cuantitativos se realizaron por espectroscopía de energía dispersa (EDS, por sus siglas en inglés) multielemental; los mapeos por elemento se realizaron por espectroscopía de longitud de onda (WDS, por sus siglas en inglés). Para un adecuado análisis elemental, los precipitados fueron colocados en briquetas de resina epóxica, las cuales fueron pulidas y cubiertas con carbón para lograr una adecuada conductividad en la superficie. Tanto en los análisis por EDS como por WDS se utilizó un voltaje de aceleración de 20 kV y una corriente de $2.0 \times 10^{-8}\text{A}$. Los análisis reportados por MEB-EDS no consideran el O_2 debido a que este elemento no es detectado por el equipo. Los análisis por FTIR, se realizaron utilizando una celda de SiO_2 . El intervalo fue de 500 a 4000 cm^{-1} con método de muestreo de reflectancia

atenuada (FTIR-ATR). Se realizaron 2000 interferogramas por cada análisis y se corrigió la línea de fondo. Para obtener análisis mineralógicos más completos, en algunos casos fue necesaria la remoción del yeso por su interferencia en la identificación de algunas fases minerales por DRX y FTIR-ATR, para su remoción se lavaron las muestras con agua desionizada de acuerdo al protocolo establecido por Dold y Fontboté (2002).

7.8 Diagramas de especies y cálculo de los índices de saturación

Los diagramas de especies se realizaron utilizando el software MEDUSA® (Puigdomenech, 2009). Los cálculos de los índices de saturación (IS) que se reportan en este estudio se realizaron inicialmente con el programa WATEQ4F (Ball y Nordstrom, 1991) y posteriormente se utilizó el programa Visual MINTEQ ver. 3.0 beta (<http://www2.lwr.kth.se/English/OurSoftware/vminTEQ/index.html>), para el cálculo de la actividad iónica el software estimó los coeficientes de actividad con el método de Davies. Cabe mencionar que el IS es una función del Producto de Actividad Iónica y de la K_{ps} y se define como:

$$IS = \log\left(\frac{PAI}{K_{ps}}\right) \quad (7.5)$$

Un $IS < 0$ indica que no se favorece la formación de la fase mineral o bien se favorece la disolución de la misma, un $IS > 0$ indica que se favorece la formación de una fase mineral. Como parámetro de confiabilidad del cálculo de los IS se consideró el balance entre aniones y cationes, que refleja el principio de electroneutralidad de una solución acuosa, mientras más cercano a cero sea el balance, el cálculo del IS será más confiable (un balance se considera confiable hasta un máximo del 10% de diferencia).

8. RESULTADOS Y DISCUSIONES

A continuación se presentarán y discutirán los resultados obtenidos sobre las características de los jales y de las rocas, sobre las pruebas cinéticas y de adsorción y sobre los

experimentos de remoción en lote y en columnas. Cabe mencionar que la caracterización de las cuatro muestras de jales tuvo el propósito de encontrar una fuente de lixiviados (ricos en EPT), para ser utilizados en los experimentos de tratamiento. La caracterización específicamente encaminada a los jales contenidos en estas presas y que abarca un muestreo más completo de los mismos, ha sido abordada en distintos estudios como: Méndez y Armienta (2003), Romero *et al.* (2006), Romero *et al.* (2008), Ortiz *et al.* (2009). Así también las distintas muestras de roca a las que se hace referencia en esta tesis, fueron muestreadas en las Formaciones geológicas reportadas y mostraron diferentes propiedades macroscópicas, por ello se asumió que las muestras de roca son representativas de las distintas Formaciones geológicas; aunque, al ser un material de origen natural podrían existir algunas diferencias entre las rocas de las mismas formaciones.

8.1 Caracterización fisicoquímica de jales mineros y lixiviados

Los resultados de las lecturas de pH de los jales se presentan en la Tabla 8.1. El pH más ácido le corresponde a los jales de CMZ; indicativo de que las muestras presentan procesos de intemperización avanzados, los cuales podrían extenderse en toda la presa si se considera la coloración rojiza que prevalece en la misma; además de los años de antigüedad (más de 50 años)(Méndez y Armienta, 2003). Los puntos muestreados de los jales de SMN muestran valores de pH diferentes, lo que podría atribuirse a la presencia de calcita en el punto SMNP1, que neutraliza la acidez generada por la oxidación de los sulfuros minerales y mantiene el pH cercano a la neutralidad. Los valores positivos del ORP sugieren condiciones oxidantes a las que se encuentran sometidos los jales *in-situ*.

Tabla 8.1. Resultados de pH y ORP de los jales superficiales muestreados (n=2)

Muestra	pH	ORP (mV)
SMNP1	7.06 ± 0.015	756±13
SMNP2	3.70 ± 0.020	821±14
CMZP1	2.26 ± 0.015	736±12
CMZP2	2.21 ± 0.005	782±13

Los resultados del azufre total y de sulfatos se muestran en la Figura 8.1, el contenido de azufre total es ligeramente mayor en las muestras de CMZ. Los sulfatos son mayores en CMZ, incluso en el caso de CMZP2 se alcanza hasta un ~25 % con respecto al azufre total. Una mayor presencia de sulfatos se encuentra relacionada a un mayor grado de oxidación de los jales de esta presa. El porcentaje de sulfatos obtenido, respecto al azufre total, en la presa SMNP1 y pH neutro sugieren menores procesos de oxidación que podrían estar relacionados a un menor tiempo de exposición de estos jales a condiciones óxicas y/o a la presencia importante de minerales neutralizadores como la calcita.

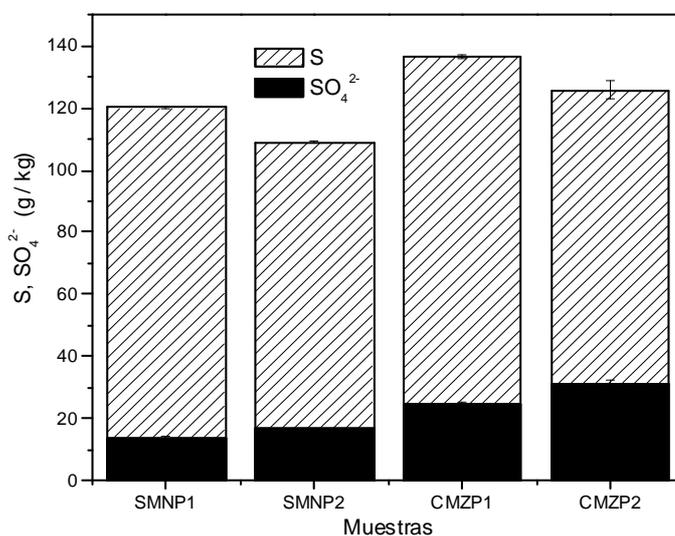


Figura 8.1 Resultados de azufre total y de sulfatos en cada muestra de jales. Las barras representan la desviación estándar de duplicados

Los resultados de conductividad eléctrica y de los sulfatos se muestran en la Figura 8.2, y existe una correlación ya que a la muestra con una conductividad más elevada le corresponde una concentración de sulfatos más elevada (CMZP2), este hecho indica, mayor disolución de minerales en este sitio, lo cual está acorde con los resultados obtenidos por Méndez y Armienta (2003). La menor conductividad le corresponde a la muestra con menor concentración de sulfatos (SMNP1), lo que indica una menor concentración de iones en solución y por lo tanto menores procesos de disolución. En el caso de que la calcita fuera la responsable de la neutralización del pH en el punto SMNP1, la conductividad podría

asociarse a la presencia de iones calcio y al predominio de iones bicarbonato al pH determinado (pK_a del sistema $H_2CO_3/HCO_3^- = 6.3$).

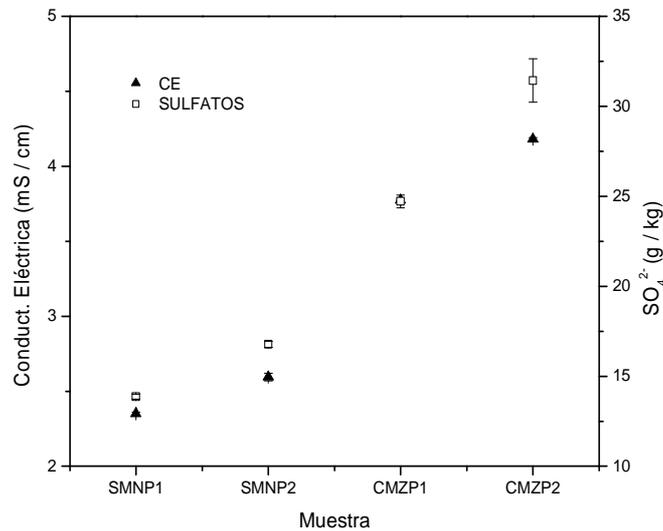


Figura 8.2 Correlación entre la conductividad eléctrica y los sulfatos en las muestras de jales.

Posteriormente, se determinó la concentración total de diversos metales y de As en los jales (Figura 8.3). El elemento más abundante en todas las muestras de jales es el Fe, debido a que en este sitio fueron depositadas grandes cantidades de minerales como pirita (FeS_2), pirrotita ($Fe_{1-x}S$) y probablemente magnetita (Fe_3O_4), minerales de Fe abundantes en esta zona (Consejo de Recursos Minerales, 1992). La concentración total de As es muy elevada en las presas de jales de SMN y sugiere una distribución heterogénea; aunque para constatarlo se requeriría ampliar el muestreo y análisis en esta presa de jales. En el punto SMNP1 se alcanzan valores de 85000 mg/kg en el punto SMNP2 sólo se alcanzan valores de 26352 mg/kg; sin embargo, ambos valores son muy grandes en comparación con las presas de CMZ, con una concentración más homogénea de 5897 mg/kg para CMZP1 y de 4705 mg/kg para CMZP2. Méndez y Armienta (2003) han reportado concentraciones en este sitio de 8300 mg/kg, pese a ello, la diferencia no es tan evidente como en el caso de los valores alcanzados en las presas de SMN. El plomo total es mayor en las presas CMZ con concentraciones de 4875 y 5225 mg/kg para CMZP1 y CMZP2 respectivamente; mientras que para las presas de SMN se encontraron valores de 3200 y 1675 para SMNP1 y SMNP2

respectivamente. Las concentraciones de Al y Zn son mayores en la presa de SMN que en la presa CMZ, probablemente el Al se encuentre asociado a arcillas, por lo que éstas podrían consumir acidez e incluso podrían participar en reacciones de sorción para retener iones en solución.

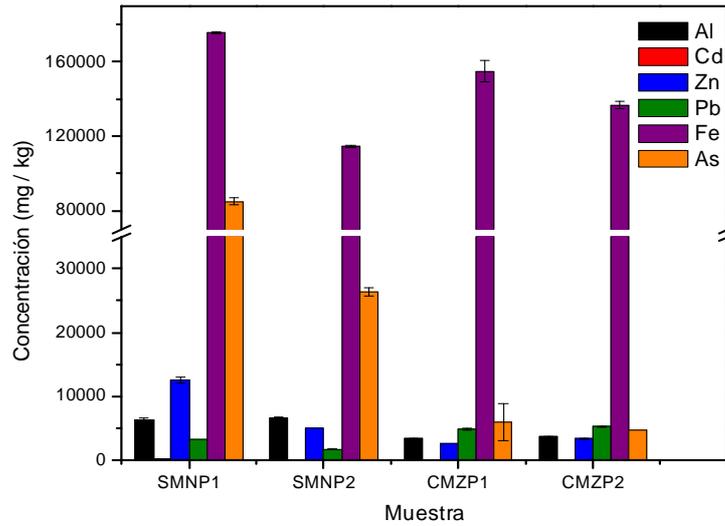


Figura 8.3 Concentraciones totales de Al, Cd, Zn, Pb, Fe y As en las presas de jales SMNP1, SMNP2, CMZP1 Y CMZP2

El Cd se reporta en la Figura 8.4, nuevamente el sitio con mayores concentraciones totales es SMN, alcanzando el valor más alto de 137 mg/kg en el punto SMNP1.

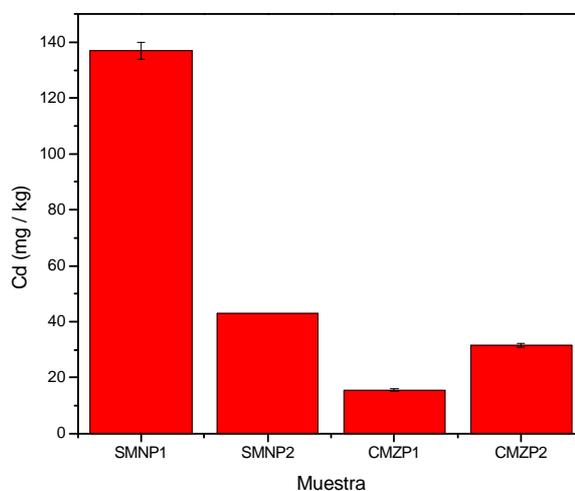


Figura 8.4 Concentración total de Cd en las presas de jales SMN y CMZ

Las concentraciones solubles se muestran en la Figura 8.5, los resultados contrastan con los obtenidos en las concentraciones totales, ya que en la mayoría de los casos las dos muestras de jales de CMZ presentan una mayor movilidad de iones, hecho atribuido a que esta presa tiene una antigüedad cercana a los 50 años, y posiblemente a su mineralogía (Méndez y Armienta, 2003). El As se encontró en mayores concentraciones totales en SMN; sin embargo, la mayor movilidad se encontró en la presa de CMZ, con valores de 212 y 777 mg/kg en CMZP1 y CMZP2. Este hecho se encuentra asociado a un intenso proceso de oxidación de los sulfuros minerales en esta presa de jales, lo que ocasiona una mayor solubilidad del As en el medio; parte de él es retenido en la superficie de los hidróxidos de hierro y otra parte puede transportarse. Méndez y Armienta (2003) reportaron una fracción soluble de 17 mg/kg en este sitio y de 3460 mg/kg asociados a hidróxidos de Fe y Al. La gran diferencia en la fracción soluble puede atribuirse a la diferencia de pH; mientras que en el 2003 se reportaron valores de pH de 3.3, en el 2010 el pH presentó valores de 2.26 para CMZP1 y de 2.21 para CMZP2. Cabe señalar que a pH por debajo de 3, los hidróxidos férricos son termodinámicamente inestables por lo que pueden disolverse y liberar el As retenido superficialmente por sorción, ocasionando un incremento de éste en la fracción soluble. Las elevadas concentraciones de As soluble proveniente de los jales mineros han representado el principal problema de contaminación de las norias (Rodríguez *et al.*, 2004)

y si dicha concentración se ha incrementado con el paso de los años, el problema se hace más grave. Cabe mencionar que el efluente observado en épocas de lluvia, proveniente de aguas arriba de esta presa de jales, fluye en dirección del Río Tolimán y de los suelos aledaños a la presa de jales, representando graves problemas de contaminación. Por su parte, el Cd se encontró en mayores concentraciones totales en SMNP1; sin embargo, presenta una movilidad baja (<1%); mientras que CMZP2 registra las movilidades más elevadas, 78 y 74% para CMZP1 y CMZP2 respectivamente. El Zn también presentó elevadas concentraciones móviles en las muestras, con excepción de SMNP1 (0.4%), con porcentajes móviles de 44% para SMNP2, 42% para CMZP1 y 67% para CMZP2. El Al presentó una movilidad relativamente baja con respecto al total, en todos los casos ésta se encontró por debajo del 15%. El Pb presentó escasas movilidades, de 3 y de 4 mg/kg en SMNP1 y CMZP1 respectivamente, y se mantuvo debajo del límite de detección en SMNP2 y CMZP2, lo que podría estar asociado a la formación de alguna fase mineral de poca solubilidad. Las elevadas movilidades presentadas por el As, el Cd y el Zn son evidencias de la oxidación de los minerales que fueron depositados en estas presas, por lo que se necesitan propuestas para mitigar los problemas de contaminación de aguas y suelos circunvecinos. Sólo en el sitio SMNP1 se sugieren procesos de neutralización de la acidez ($\text{pH} = 7$), acompañados de la generación de hidróxidos de hierro que colaboran en la retención de iones por sorción.

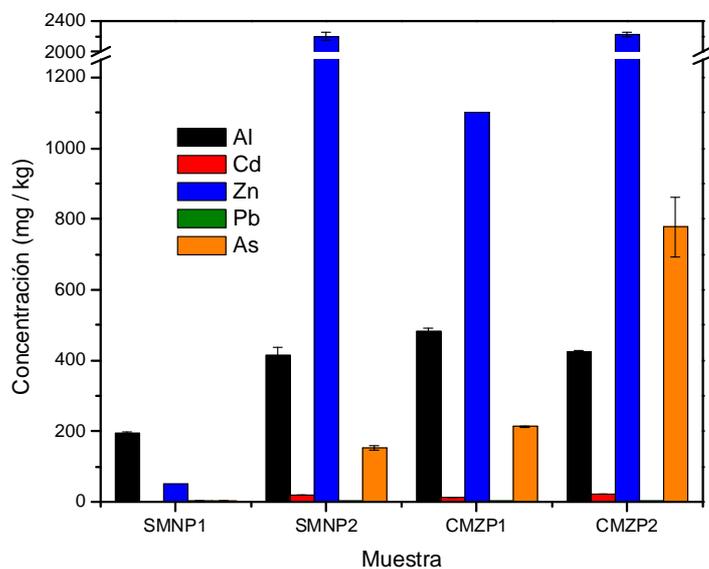


Figura 8.5 Concentraciones solubles de Al, Cd, Zn, Pb y As en las presas de jales SMN y CMZ

La más alta concentración de Fe se encontró en CMZ (Figura 8.6), corroborando el hecho de que este sitio está sumamente intemperizado y requiere en mayor medida, soluciones factibles para mitigar su efecto contaminante.

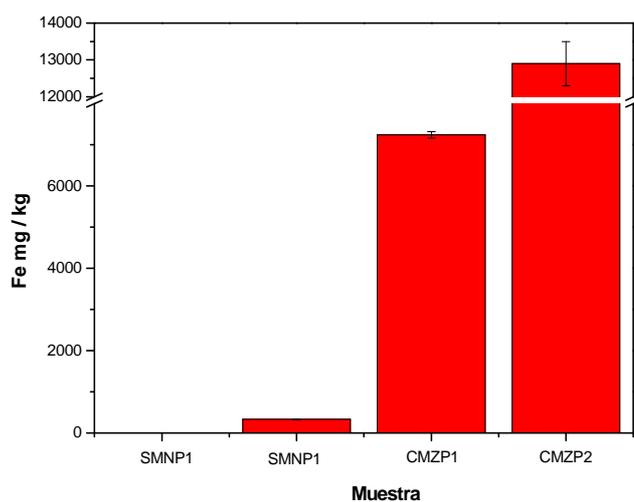


Figura 8.6 Concentración soluble de Fe en los puntos muestreados

Los resultados anteriores de la fracción soluble fueron presentados en mg por kilogramo de muestra; sin embargo, es necesario conocer la concentración que se obtuvo en solución (Tabla 8.2), ya que dicha solución será tratada en lote y columnas con las rocas calizas. A excepción de SMNP1, las fracciones solubles se hacen más impactantes cuando los valores se comparan con lo estipulado en la NOM-001-ECOL-1996, que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales (en mg/L): As (0.4), Cd (0.4), Zn (20).

Tabla 8.2 Concentraciones solubles en los lixiviados en mg/L (n=2)

MUESTRA	Al	Cd	Zn	Pb	Fe	As
SMNP1	9.69±0.27	0.055±0.005	2.5±0	ND	ND	0.142±0
SMNP2	20.65±1.19	0.95±0.03	110±2.5	ND	16.4±0.2	7.71±0.303
CMZP1	24.08±0.55	0.61±0.01	55±0	ND	362±4	10.64±0.095
CMZP2	21.29±0.06	1.17±0.005	111.25±1.25	ND	645±30	38.88±4.25

Debido a las elevadas concentraciones de Fe en la presa CMZ se consideró importante determinar su especiación, los resultados indicaron que en el caso de CMZP1, la concentración de Fe(II) se mantuvo debajo del límite de detección de la técnica empleada (50 mg/L), por lo que se asumió que prácticamente el Fe móvil (362 mg/L) se encuentra como Fe(III); mientras que para CMZP2 los resultados indicaron que aproximadamente 150 mg/L (12%) se encuentran como Fe(II) y 495 mg/L (88%) se encuentran como Fe(III).

Dada la concentración de Fe total y el potencial redox se realizó un diagrama de Eh-pH para identificar las especies de hierro predominantes en el sistema (Figura 8.7). Puede notarse un predominio del Fe(III) como FeSO_4^+ y también que se encuentra cerca del equilibrio con el Fe(II) por lo que esta especie se podría encontrarse en el sistema lo que justifica el 12% de Fe(II) encontrado en los análisis anteriores; además, de que la oxidación de Fe(II) a Fe(III) en estas condiciones de acidez puede llevar mucho tiempo, incluso años (Lowson 1982; Langmuir, 1997).

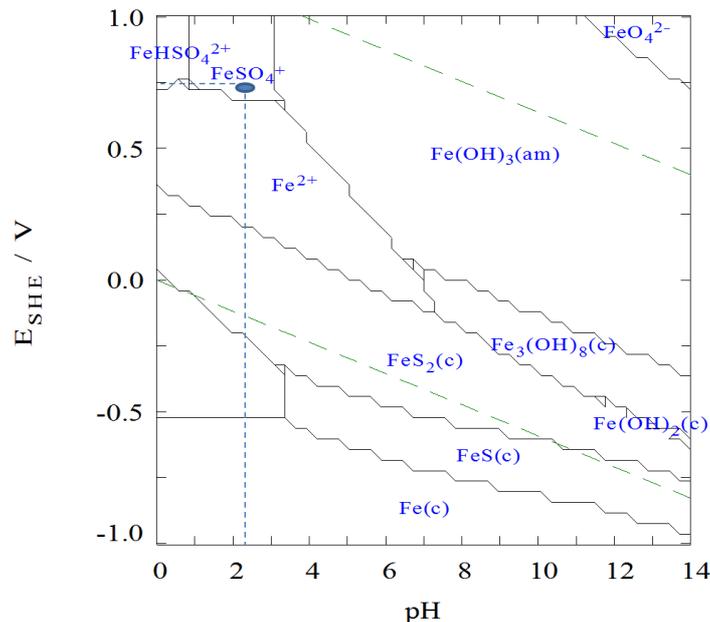


Figura 8.7 Diagrama Eh-pH para el sistema Fe/S a 25°C, realizado con las concentraciones de Fe y con el SO_4^{2-} obtenidas en los experimentos: $\text{Fe} = 645 \text{ mg/L}$, $\text{SO}_4^{2-} = 2700 \text{ mg/L}$. La marca representa las condiciones de ORP y de pH que se encontraron en los lixiviados de CMZP2. El diagrama se realizó con el software MEDUSA®.

8.2 Caracterización mineralógica de los jales

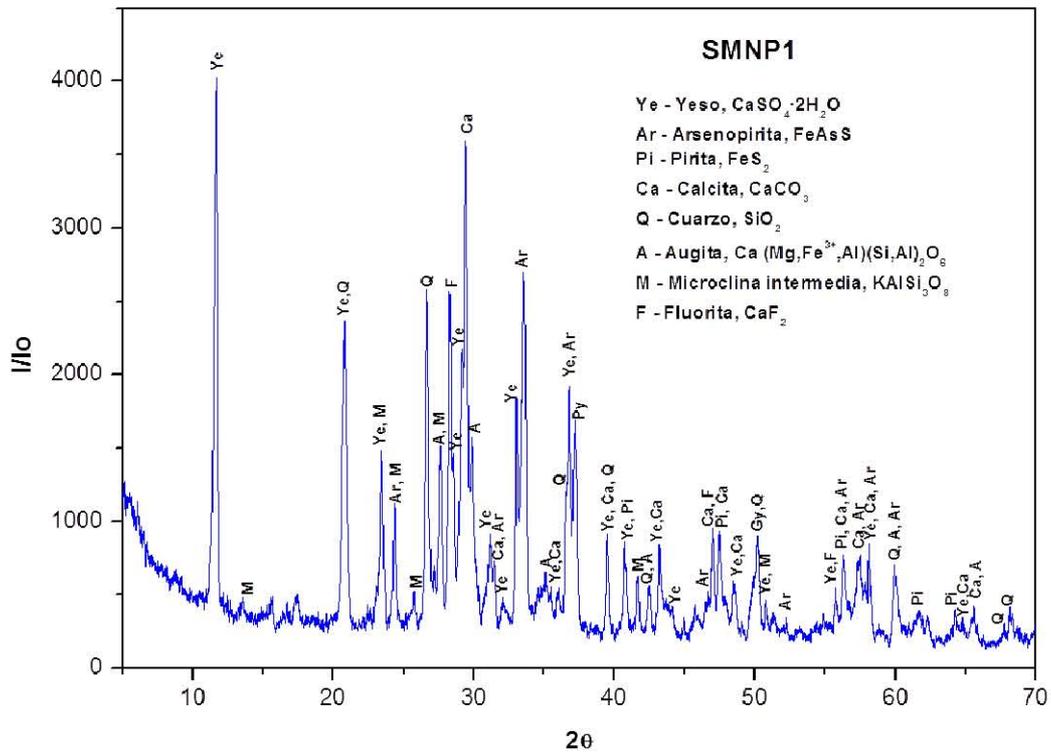
La caracterización mineralógica por DRX para los jales de SMN se muestra en la Figura 8.8 y para los de CMZ en la Figura 8.9. En el caso de SMNP1 el difractograma indica la presencia de sulfuros primarios como pirita y arsenopirita; sin embargo, la presencia de sulfato (en el yeso), indica que ha comenzado el proceso de oxidación de los sulfuros. La acidez generada ha sido consumida por la disolución de calcita (aún presente), manteniendo un pH de 7 y liberando calcio para la formación del yeso. La augita y la microclina son silicatos de origen primario, el primero perteneciente al grupo de los inosilicatos y el segundo perteneciente a los tectosilicatos (Essington, 2004), ambos minerales podrían participar en las reacciones de consumo de acidez, una vez que la calcita sea consumida. Los datos anteriores coinciden con el estudio de Espinosa *et al.* (2009), en el cual se reportan pH's de 7.45 y 6.62, concluyendo que no hay presencia de DAM en esta presa de jales. No obstante, el punto SMNP2 muestra indicios de intemperización, con un pH ácido (pH = 3.7) y la formación de mineralogía secundaria como yeso y K-jarosita. La jarosita está conformada por sulfatos y Fe(III), el cual proviene de la oxidación del Fe(II) en

minerales como piritita, arsenopiritita y pirrotita, la reacción de formación de la K-jarosita es la siguiente (Romero, 2006):



Existió una diferencia en los resultados de SMN, para el objetivo de la tesis se considerará como fuente de lixiviados el denominado SMNP2; sin embargo, sería necesario un estudio específicamente enfocado a la caracterización de esta presa de jales para conocer su estado de intemperismo con mayor exactitud. El difractograma de CMZP1 y de CMZP2 sugiere la presencia de hidronio-jarosita o plumbojarosita, lo que indica que el plomo puede intercambiarse por el potasio en la K-jarosita o por H^+ en la hidroniojarosita, o bien mantenerse estable en la plumbojarosita (Baron y Palmer, 1996). Estos minerales serían los responsables de la baja solubilidad de Pb durante las pruebas de movilidad.

a)



b)

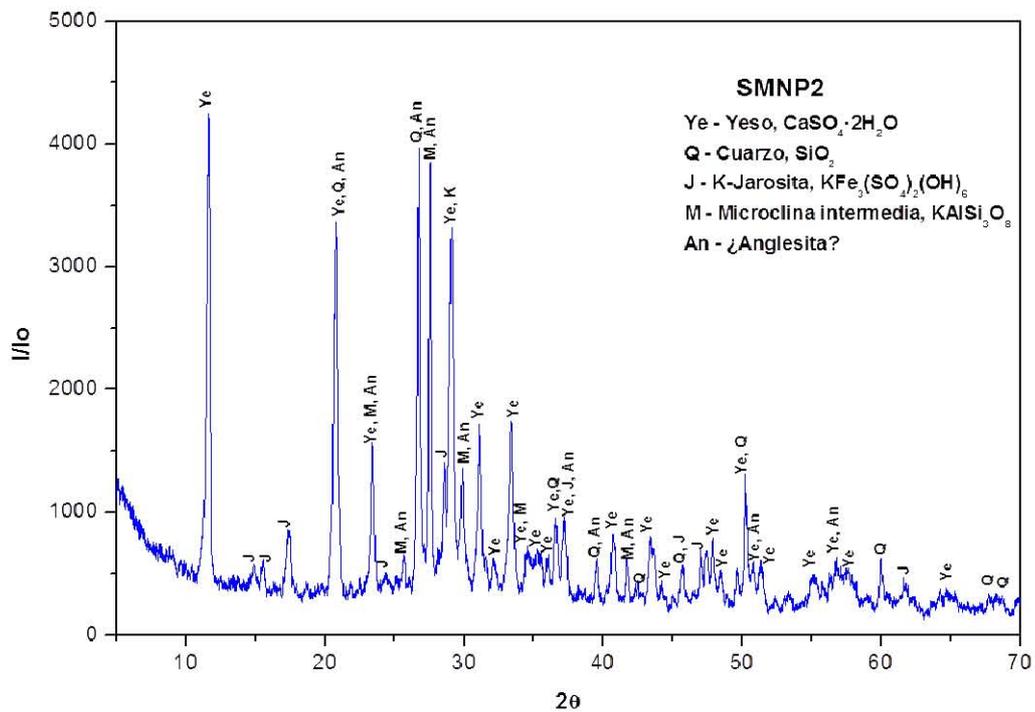


Figura 8.8 Caracterización mineralógica de los jales obtenidos en la presa SMN: a) SNMP1 b)SMNP2

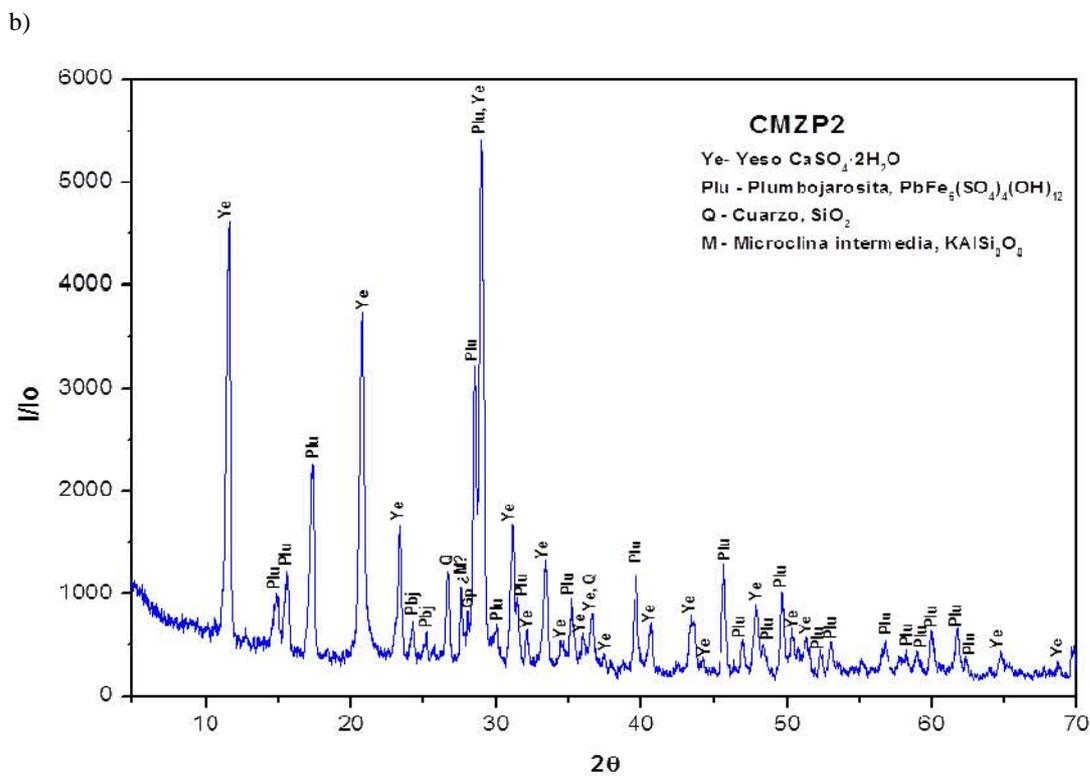
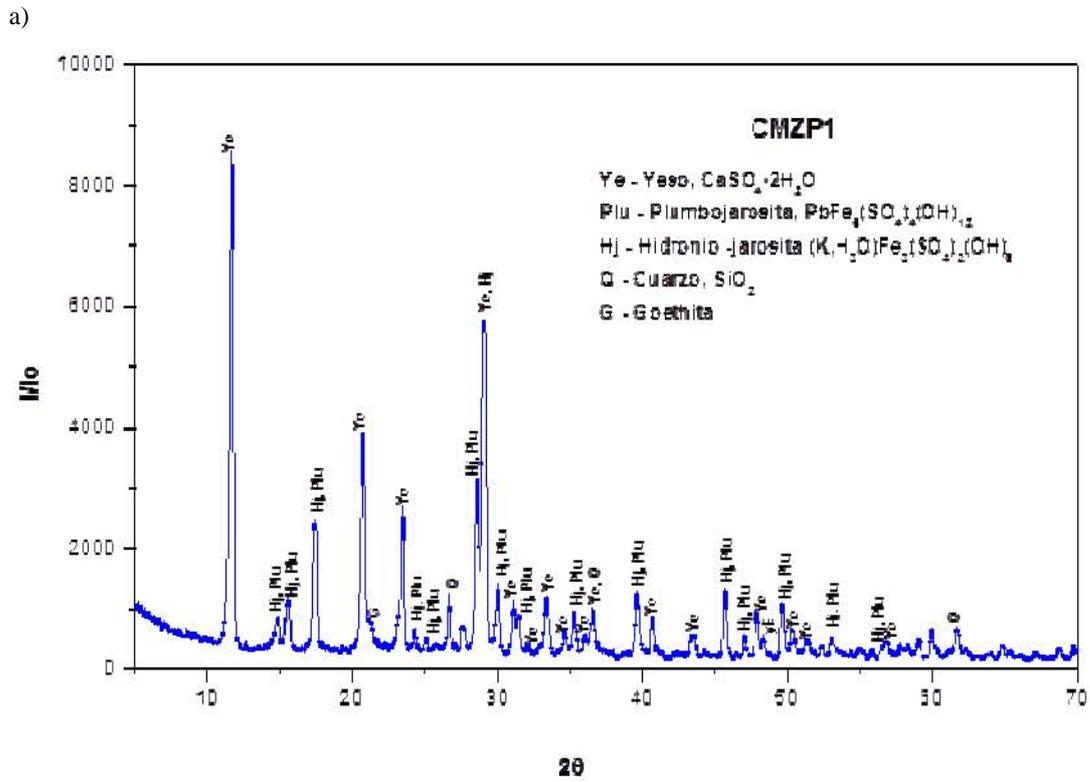


Figura 8.9 Caracterización mineralógica de los jales obtenidos en la presa CMZ: a) CMZP1 b)CMZP2

8.3 Índices de saturación referentes a los jales de mina

Para determinar la existencia de condiciones favorables para la formación o disolución de las fases identificadas, se calcularon los índices de saturación (IS) con el programa WATEQ4F (Ball y Nordstrom, 1991), para una mejor aproximación a la fuerza iónica (estimando el coeficiente de actividad por el método de Davies) y un mejor resultado del IS, se determinaron las concentraciones solubles de Cl, F, Na, K, Mg, Ca, SiO₂ (Tabla 8.3). Algunos minerales no se encontraron en la base de datos del programa; sin embargo, se realizó el cálculo del IS, utilizando el logK reportado en la literatura y los coeficientes de actividad de los elementos que los constituyen reportados por el programa. Estos minerales fueron: plumbojarosita (logK = -25.5) (Forray *et al.*, 2010), lepidocrocita (logK = 2.5) y shwertmannita (logK = 17.4) (Cornell y Schwertmann, 2003).

Tabla 8.3 Concentraciones solubles en mg/L de Na, K, Mg, Ca, SiO₂, F, Cl⁻ en las muestras de jales.

Muestra	Cl	F	Na	K	Mg	Ca	SiO ₂
SMNP1	1.21 ±0.18	5.40±0.19	ND*	ND	15.34±3.07	617.41±10	ND
SMNP2	2.02±0.19	10.4±0.1	ND	ND	ND	627.5±0	9.905±0.1
CMZP1	1.32±0	0.42±0.01	ND	ND	55.24±0	501.05±5.05	41.67±0.48
CMZP2	1.71±0.01	0.495±0	ND	ND	79.78±6.13	445.46±10.3	53.06±1.17

ND = no detectado

Los resultados indicaron que en el caso de SMNP1 algunos minerales podrían encontrarse en proceso de disolución, como la anglesita (IS = -1.821), la escorodita (IS = -5.319) o como fue propuesto para la calcita (IS = -0.138), aunque dicho valor se encuentra cercano al equilibrio; mientras que algunos compuestos pueden estar en proceso de formación como la basaluminita (Al₄(OH)₁₀SO₄, IS = 8.67), la gibsita (Al(OH)₃, IS = 3.85), o el hidróxido de Al amorfo (IS = 1.16). Algunos minerales como la fluorita (IS = 0.280) o el yeso (-0.030), se encuentran cercanos al equilibrio y se encuentran dentro del intervalo de incertidumbre de saturación o equilibrio, con IS entre -0.5 y 0.5. La disolución de calcita en este punto evita la generación del DAM; debido a ello se determinó el potencial de neutralización (PN) y de acidez (PA), los resultados indicaron que el PN es de 50.75 kg CaCO₃/ton jales, en tanto que el PA fue de 332 kg CaCO₃/ton jales, con los datos anteriores

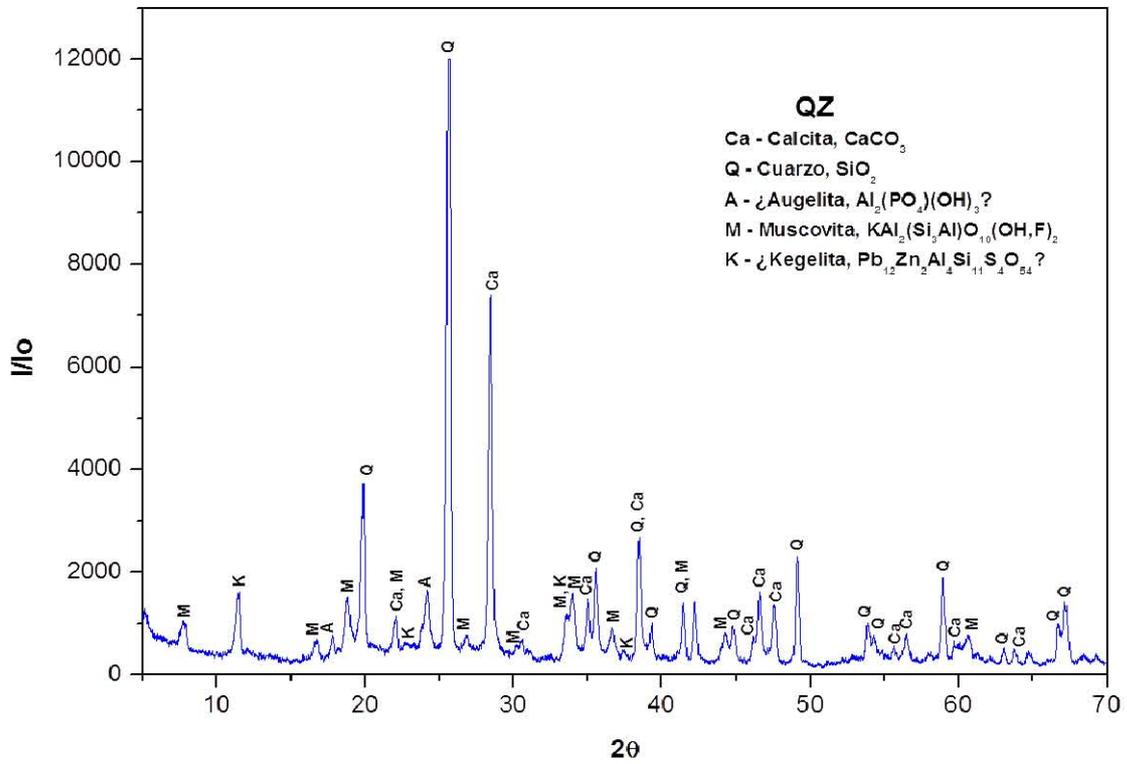
se obtuvo un potencial neto de neutralización (PNN) de 0.15; por lo que de acuerdo con la clasificación de la NOM-141-SEMARNAT-2003 (DOF, 2004) los jales son potenciales generadores de DAM ya que el valor del PNN es inferior a 1.2; aunque para validar esta aseveración se requeriría un estudio específico con un mayor número de muestras. Para SMNP2 se encontró que el yeso se encuentra en equilibrio (IS=0) y en general, se favorece la formación de hidróxidos de hierro como la ferrihidrita (IS = 0.329), goetita (α -FeOOH, IS = 6.22), hematita (Fe_2O_3 , IS = 14.44), schwertmannita ($\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_{5.5}(\text{SO}_4)_{1.25}$, IS = 12.26), y lepidocrocita (γ -FeOOH, IS = 2.72). Entre los minerales que podrían encontrarse en procesos de disolución se encuentran: anortita ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, IS = -15.23), basaluminita ($\text{Al}_4(\text{OH})_{10}\text{SO}_4$, IS = -6.728), gibbsite ($\text{Al}(\text{OH})_3$, IS = -1.696) y el hidróxido de Al amorfo (IS = -4.386). En el caso de CMZP1 la formación de la plumbojarosita se ve favorecida con un IS= 18, por lo que su presencia controlaría la migración del Pb. Algunos minerales que podrían encontrarse en procesos de disolución son: anortita (IS = -24.67), anglesita (IS = -1.247), ferrihidrita (IS = -2.20) y schwertmannita (IS = -4.48). Los hidróxidos férricos que pueden formarse son goetita (IS = 3.68), hematita (IS = 9.37), lepidocrocita (IS = 0.18), por su parte el yeso se encuentra cerca del equilibrio (IS= -0.133). En CMZP2 se favorece la formación de la goetita (IS = 3.58), hematita (IS = 9.18), lepidocrocita (IS = 0.089); mientras que los minerales que podrían estar disolviéndose son: anortita (IS = -25.18), ferrihidrita (IS = -2.30) y schwertmannita (IS = -5.01); por su parte el yeso podría encontrarse en equilibrio (IS=-0.143). La disolución de la ferrihidrita y schwertmannita también ocasionaría la liberación de As retenido superficialmente.

8.4 Caracterización mineralógica de rocas

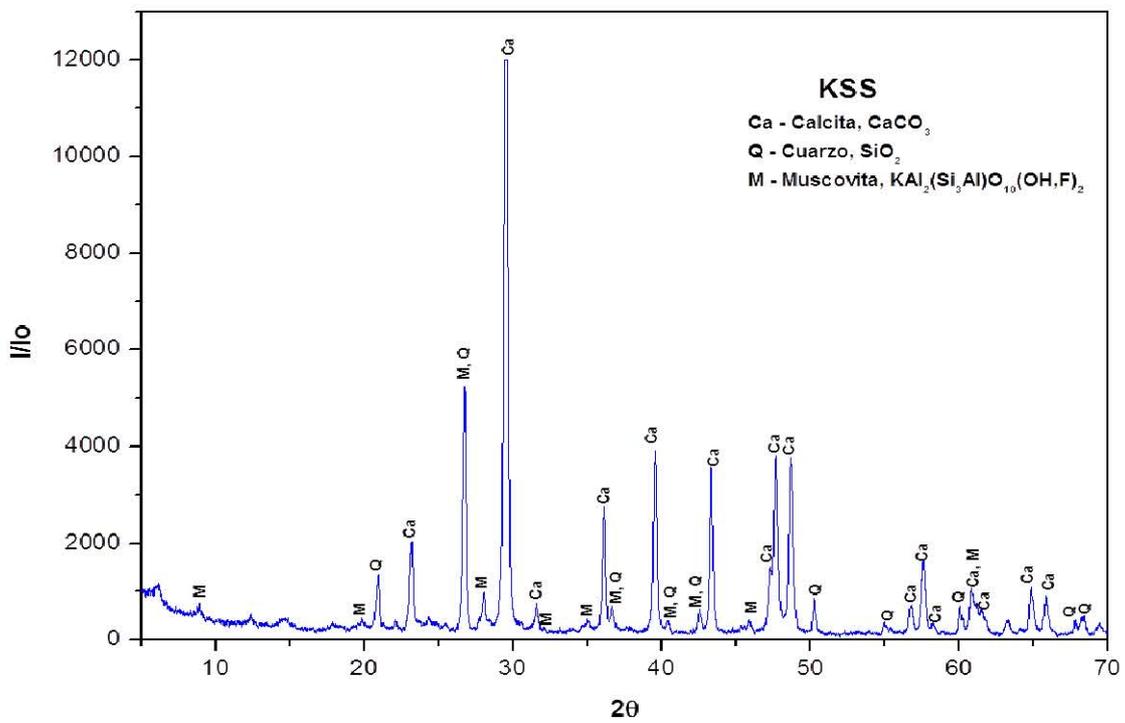
Los resultados de la DRX para cada roca se presentan en la Figura 8.10, KIT1, KIT2 y KSS son rocas sedimentarias en las que predomina la calcita, MSE es una roca ígnea con predominio de kaolinita y hematita. QZ es un material no litificado que fácilmente puede pulverizarse, cuya composición es calcita, muscovita y probablemente augelita y kegelita. De los minerales citados anteriormente, la calcita puede funcionar como agente neutralizante de lixiviados ácidos, o bien como sorbente del As; la caolinita y la muscovita, son filosilicatos que pueden intercambiar cationes y/o retenerlos por procesos de sorción por

lo que, en primera instancia, podrían funcionar en la retención de iones como Zn, Cd o Pb; la roca MSE podría funcionar en la retención de As por su contenido de hematita o bien como núcleo de precipitación de los hidróxidos férricos, por lo que dejaría libre a la caliza para neutralizar el ácido de la solución.

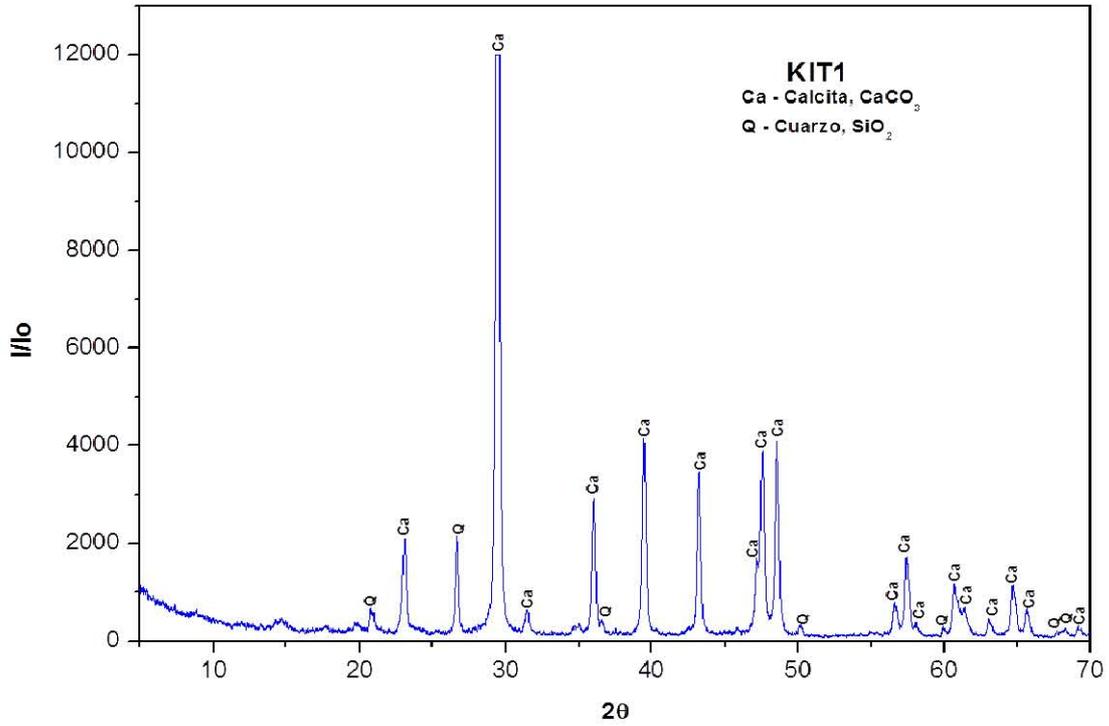
a)



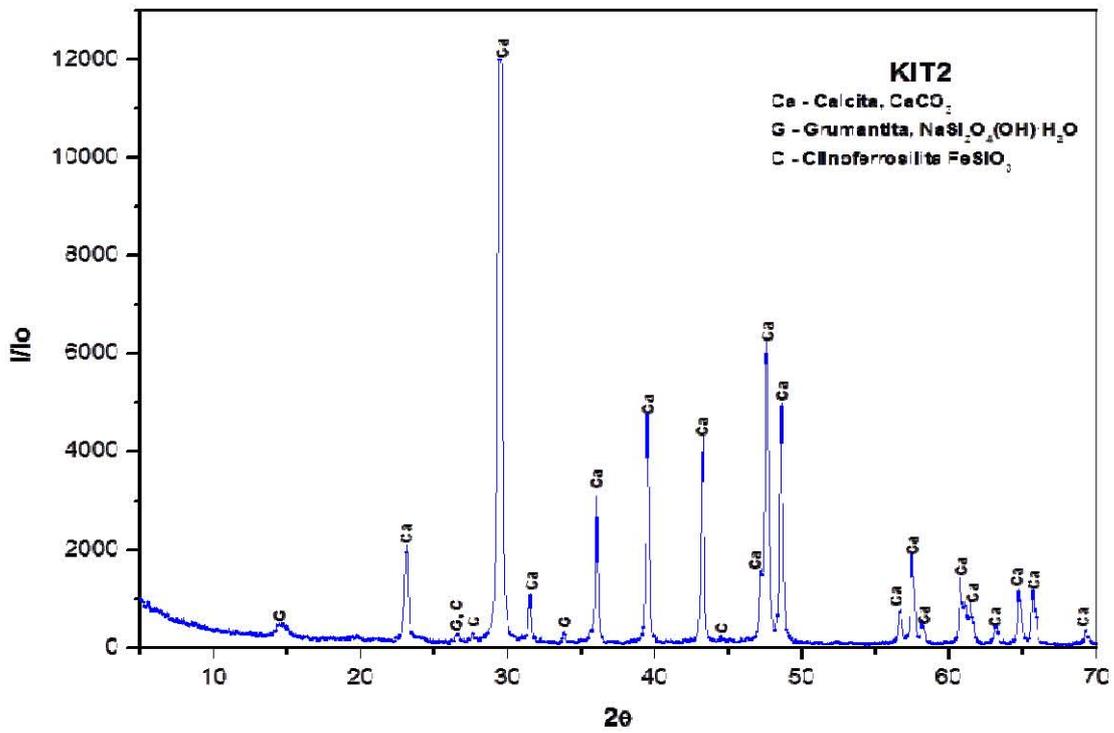
b)



c)



d)



e)

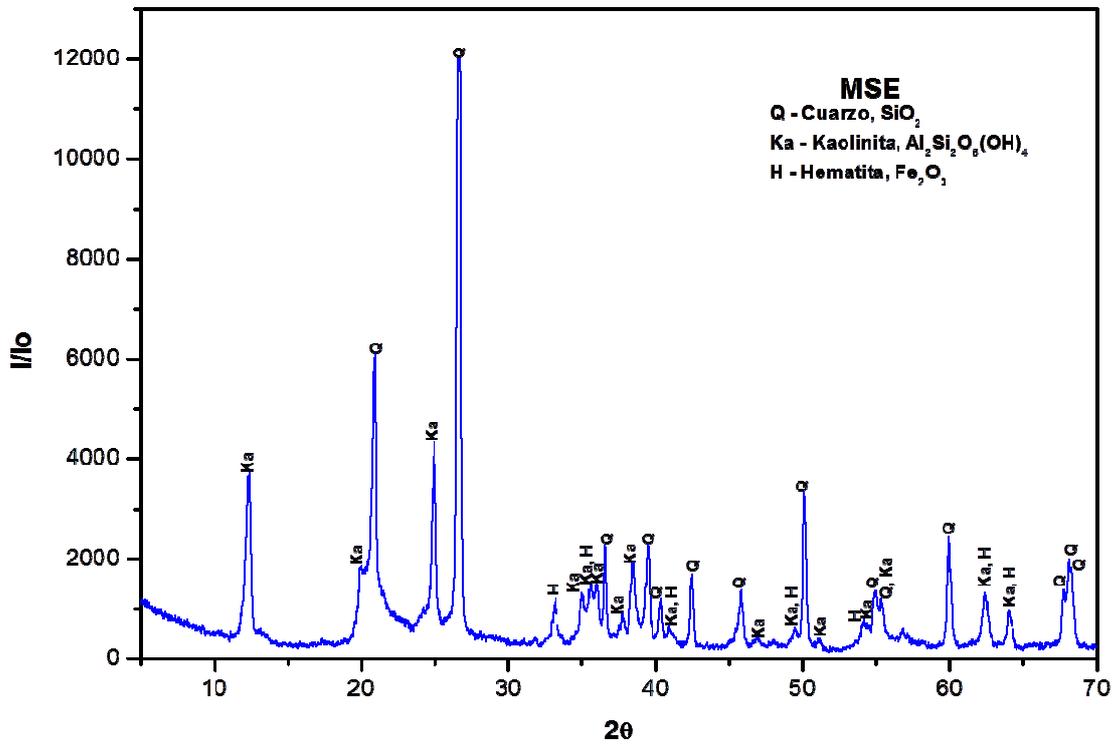


Figura 8.10 Difractogramas de las muestras de roca obtenidas en diferentes Formaciones geológicas en Zimapán: a) QZ, b) KSS, c) KIT1, d) KIT2 e) MSE. La comenclatura sigue el mapa geológico reportado en la Figura 2.1.

8.5 Caracterización fisicoquímica de rocas

La caracterización comprende además la estimación del CaCO_3 para cada roca, la identificación de la roca MSE (volcánica) y la determinación de la porosidad, los resultados se discuten a continuación.

a) Análisis por FRX

El análisis por FRX corroboró la riqueza en Ca para algunas de las muestras colectadas y con base a los pesos moleculares del CaCO_3 y del CaO se obtuvo el factor f, que al multiplicarse por el CaO reportado, proporcionó el porcentaje de CaCO_3 de cada roca; para ello se consideró que todo el calcio se encuentra asociado a carbonatos (Tabla 8.4).

Tabla 8.4 Resultados de FRX de las muestras de roca y el porcentaje de CaCO_3 .

Elementos principales %	Muestra de roca				
	QZ	KSS	KIT1	MSE	KIT2
SiO_2	51.33	17.92	7.79	64.61	1.69
TiO_2	0.61	0.14	0.10	1.05	0.01
Al_2O_3	12.52	3.34	1.96	19.00	0.21
$\text{Fe}_2\text{O}_3\text{t}$	4.64	2.79	1.13	5.94	0.25
MnO	0.02	0.18	0.02	0.10	0.01
MgO	3.12	1.09	0.41	0.55	0.60
CaO	12.39	41.12	49.31	0.40	55.49
Na_2O	0.24	0.48	0.11	0.08	0.03
K_2O	2.24	0.39	0.53	0.55	0.08
P_2O_5	0.15	0.12	0.05	0.14	0.05
PXC	13.08	31.03	35.54	7.29	39.25
SUMA	100.33	98.60	96.93	99.716	97.65
Elementos traza ppm					
Zn	265	17	14	85	43
Pb	19	12	9	29	10
Cr	68	34	4	240	<2
Cu	42	9	7	39	1
% CaCO_3	22.13	73.43	88.04	0.72	99.08

Los resultados indican que la roca denominada KIT2 posee la mayor cantidad de calcita, seguida de la roca KIT1 y KSS, por lo que son buenas opciones para emplearse como material de relleno en las pruebas de columnas. QZ posee calcita en menores cantidades y la mayor concentración de Zn por lo que fue descartada para los experimentos de tratamiento. La roca MSE presentó la mayor concentración de sílice, lo cual era de esperarse por ser una roca de origen ígneo. El diagrama de álcalis totales contra sílice (TAS) indica que se trata de una dacita, aunque podría tratarse de una andesita ya que sólo existe una diferencia del 3% SiO_2 entre las áreas de predominio (Figura 8.11). Esta roca además de la presencia de hematita y caolinita reportados por DRX, podría contener plagioclasa, feldespatos potásicos y en algunas ocasiones biotita $\text{K}(\text{Mg,Fe})_3(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$, hornblenda $(\text{Ca,Na})_{2-3}(\text{Mg,Fe,Al})_5\text{Si}_6(\text{Si,Al})_2\text{O}_{22}(\text{OH})_2$ y minerales del grupo de los piroxenos (Klein y Hurlbut, 1993). La presencia de filosilicatos como la caolinita podría favorecer la retención de iones metálicos por procesos de intercambio de iones o bien de procesos de sorción como se mencionó anteriormente.

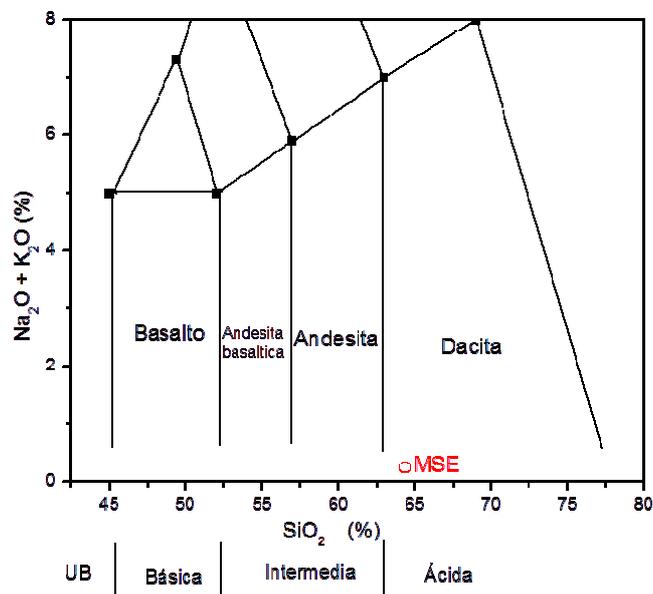


Figura 8.11 Diagrama de TAS modificado en el que la roca MSE se encuentra en la frontera entre la dacita y la andesita.

b) Análisis por Absorción Atómica

La concentración total de Ca obtenida por AA se presenta en la Figura 8.12. La concentración es mayor en la roca KIT2, seguida de la roca KIT1, KSS y QZ indicando mayores cantidades de CaCO_3 , mientras que MSE, por ser una roca de origen volcánico, posee las menores concentraciones. Si se considera que todo el Ca corresponde a CaCO_3 y conociendo que 100 kg de CaCO_3 contienen 40 kg de Ca, entonces la cantidad de CaCO_3 en cada roca, obtenida por vía húmeda es: 174 kg/ton roca para QZ, 621.58 kg/ton para KSS, 716.07 kg/ton para KIT1, 4.96 kg/ton para MSE y 832.92 kg/ton para KIT2.

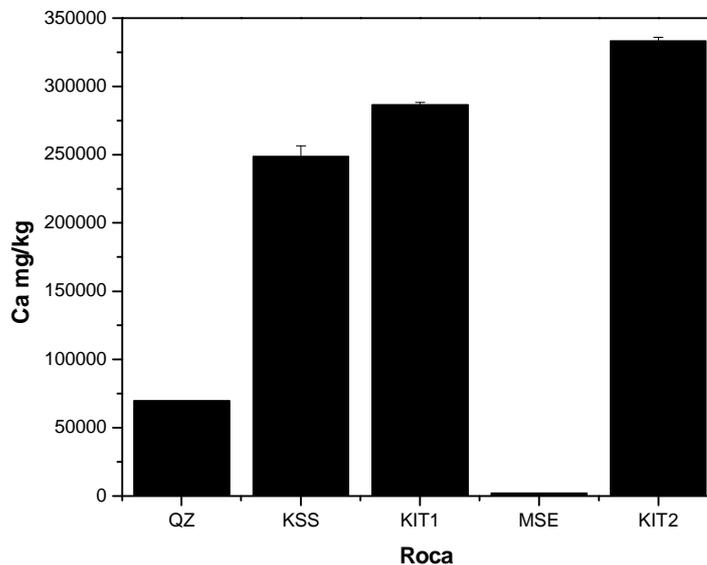


Figura 8.12. Concentración total de Ca en cada roca obtenida por vía húmeda

8.5.1 Estimación del Potencial Neto de Neutralización (PN)

Como complemento a la estimación del CaCO_3 se estimó el PN, este valor indica la cantidad de roca (como CaCO_3) disponible para consumir la acidez. El valor del PN se muestra en la Tabla 8.5 la roca KIT2 posee mayor PN, hecho atribuido a una mayor cantidad de calcita, resultado acorde con lo obtenido por FRX y por AA. Las rocas KSS y KIT1 también mostraron elevados PN, donde más de la mitad de las rocas corresponde a

material neutralizante. El menor PN corresponde a MSE, debido a su origen ígneo como se mencionó anteriormente.

Tabla 8.5 Potencial de neutralización (PN) de las rocas recolectadas

Tipo de roca	PN kg CaCO₃/ton roca
QZ	173.87 ± 8.37
KSS	554.37 ± 9.37
KIT1	722.50 ± 8.75
MSE	37.12 ± 0.12
KIT2	829.37 ± 3.12

8.5.2 Estimación de la Capacidad de Neutralización Promedio (CNP)

Considerando el CaCO₃ estimado a partir de la FRX, de la digestión total y del PN, se obtuvo la CNP como kg CaCO₃ por tonelada de roca que participaría en las reacciones de neutralización de acidez durante los experimentos de tratamiento (Figura 8.13). De esta forma se pueden considerar tres rocas para el tratamiento de lixiviados ácidos, KIT1, KIT2 y KSS, la roca del fanglomerado QZ fue descartada y la roca MSE aún podría ser considerada como núcleo de precipitación o bien como adsorbente de As por su contenido de hematita.

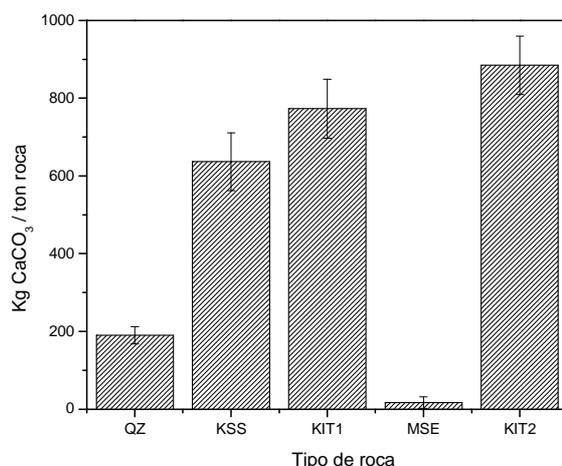


Figura 8.13 Capacidad de Neutralización Promedio para cada roca, considerando el promedio de CaCO₃, obtenido con FRX, digestión total y PN.

8.5.3 Concentración total y soluble de los elementos en las rocas

Considerando que la disolución de las calizas podría liberar As y SO₄, se determinaron las concentraciones totales de ambos (Tabla 8.6); donde se indica que KIT1 es la que podría aportar la mayor cantidad de As y SO₄²⁻ durante su disolución, mientras que KIT2 posee el menor contenido de As.

Tabla 8.6 Contenido de As y SO₄ totales en las rocas calizas factibles para el tratamiento de DAM

Tipo de roca	As	SO ₄
	mg CaCO ₃ /kg roca (mg/L)	mg SO ₄ /kg roca (mg/L)
KSS	5.55 (0.055)	3.108±0.53 (0.327 ±0.056)
KIT1	20.14 (0.20)	12.029±0.762 (1.266±0.080)
KIT2	0.80 (0.0080)	3.396±0.324 (0.357±0.034)

La caracterización consideró la determinación de las concentraciones solubles de los elementos, (Tabla 8.7) y son reportadas en mg/L, estas concentraciones se consideraron de utilidad para el posterior cálculo de los IS. La roca KIT1 libera un poco de As al simple contacto con el agua, aunque su concentración es pequeña si se compara con la soluble de

los jales mineros (*cf.* Figura 8.5), algunos otros EPT como Pb y Cd, se mantuvieron debajo del límite de detección.

Tabla 8.7. Concentración soluble de distintos elementos para cada roca (mg/L)

Elemento	Roca		
	KSS	KIT1	KIT2
As	DLD*	0.015	DLD
Pb	DLD	DLD	DLD
Ca	10	21	10
Mg	11	13	11
SiO ₂	DLD	DLD	DLD
Na	3	2.30	1.40
K	1.20	4.50	0.40
Zn	DLD	DLD	DLD
Cd	DLD	DLD	DLD
Fe	DLD	DLD	DLD
Al	DLD	DLD	DLD

*DLD. Debajo del límite de detección

Los resultados de caracterización de rocas obtenidos sugieren que la roca KIT2 posee mayor contenido de CaCO₃, así también posee menor concentración total de As y la fracción soluble de este elemento se mantiene debajo del límite de detección. Bajo estas consideraciones esta roca sería empleada para el tratamiento de los lixiviados; sin embargo para la selección se realizaron otra serie de pruebas que se mencionan a continuación.

8.5.4 Estimación de la porosidad

Para establecer el cálculo de la porosidad es necesario conocer algunas otras características físicas de las rocas como la absorción de agua, densidad y densidad aparente, la descripción a detalle del método se describe en el Apéndice E. Los datos necesarios para el cálculo de la porosidad, así como la estimación de ésta se presentan en la Tabla 8.8.

Tabla 8.8 Características físicas de las rocas: Absorción de agua, densidad, densidad aparente y porosidad

Roca	Absorción de agua (%)	Densidad (g/cm ³)	Densidad aparente (g/cm ³)	Porosidad (%)
KSS	4.56±0.54	1.72±0.01	1.88±0.005	8.6±0.80
KIT1	21.23±1.05	1.55±0.10	2.35±0.29	33.30±3.82
KIT2	0.49±0.068	1.62±0.03	1.64±0.037	1.07±0.39

Los resultados indican que la roca KIT1 es capaz de absorber más agua en comparación con el resto de las rocas, esta propiedad se ve reflejada en la porosidad, al ser una roca más porosa, el agua se absorbe con más facilidad. Estas propiedades podrían mejorar la eficiencia de tratamiento del DAM, ya que se favorecería la interacción superficie-DAM.

8.6 Cinéticas de consumo de iones H⁺

La elección del tamaño de partícula con el que se realizarán los experimentos en las columnas es una decisión sumamente importante. Un tamaño de partícula grande limita el área superficial reactiva y por lo tanto podría perder rápidamente su reactividad por la pasivación superficial que generan los HFO formados durante el tratamiento. En contraste, un tamaño de partícula muy pequeño, disminuye la conductividad hidráulica y ocasiona el taponamiento de la columna. La reactividad de la roca también es muy importante, mientras la caliza sea más reactiva se favorecerá el proceso de disolución antes de que la superficie se pasive; en contraste, si la caliza no es lo suficientemente reactiva, la superficie podría pasivarse rápidamente. Por ello, se realizó una serie de experimentos de consumo de iones [H⁺] que complementaron los análisis anteriores y permitieron seleccionar la roca más apropiada y el tamaño de partícula a utilizarse en los experimentos de tratamiento posteriores.

Los experimentos se llevaron a cabo inicialmente para la roca KSS y la modelación de los datos correspondió a lo descrito en la sección 7.3 siguiendo el modelo de la cinética heterogénea. El decaimiento de la cantidad de materia de iones H⁺ para la roca KSS se presentan en la Figura 8.14. Es notorio que la constante k' para los tamaños de partícula menores es similar, cerca de 0.47 h⁻¹, mientras que para el tamaño de partícula mayor la

constante es de 0.24 h^{-1} . Lo que indica que en la disminución de los iones H^+ en los primeros dos tamaños de partícula es más rápida en comparación con el tercero.

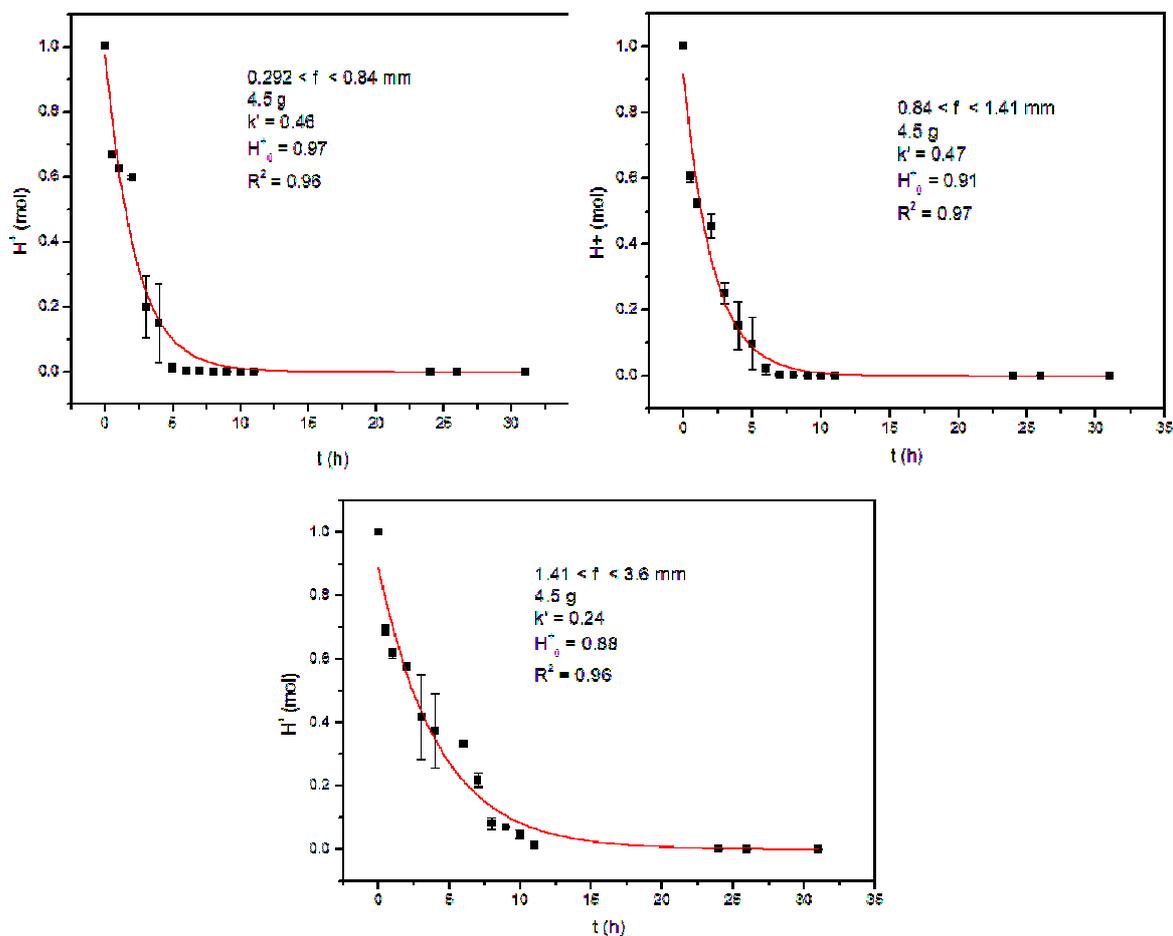


Figura 8.14 Decaimiento de $[\text{H}^+]$ con respecto al tiempo para la roca caliza KSS para diferentes tamaños de partícula (f) y su aproximación a un decaimiento exponencial de primer orden. Las Figuras presentan el intervalo de tamaño de partícula, el peso de la roca, los parámetros cinéticos y el factor de correlación.

La evaluación continuó para la roca KIT1, los resultados se muestran en la Figura 8.15, en este caso la constante k' es mucho mayor para los tres tamaños de partícula en comparación con la roca KSS, con valores de 3.50 h^{-1} , 2.99 h^{-1} , 1.05 h^{-1} . El tamaño de partícula más pequeño presentó una constante más grande, es decir que se favorece la disminución de los iones H^+ en este tamaño de partícula. A su vez esta disminución es mayor en comparación con la roca KSS.

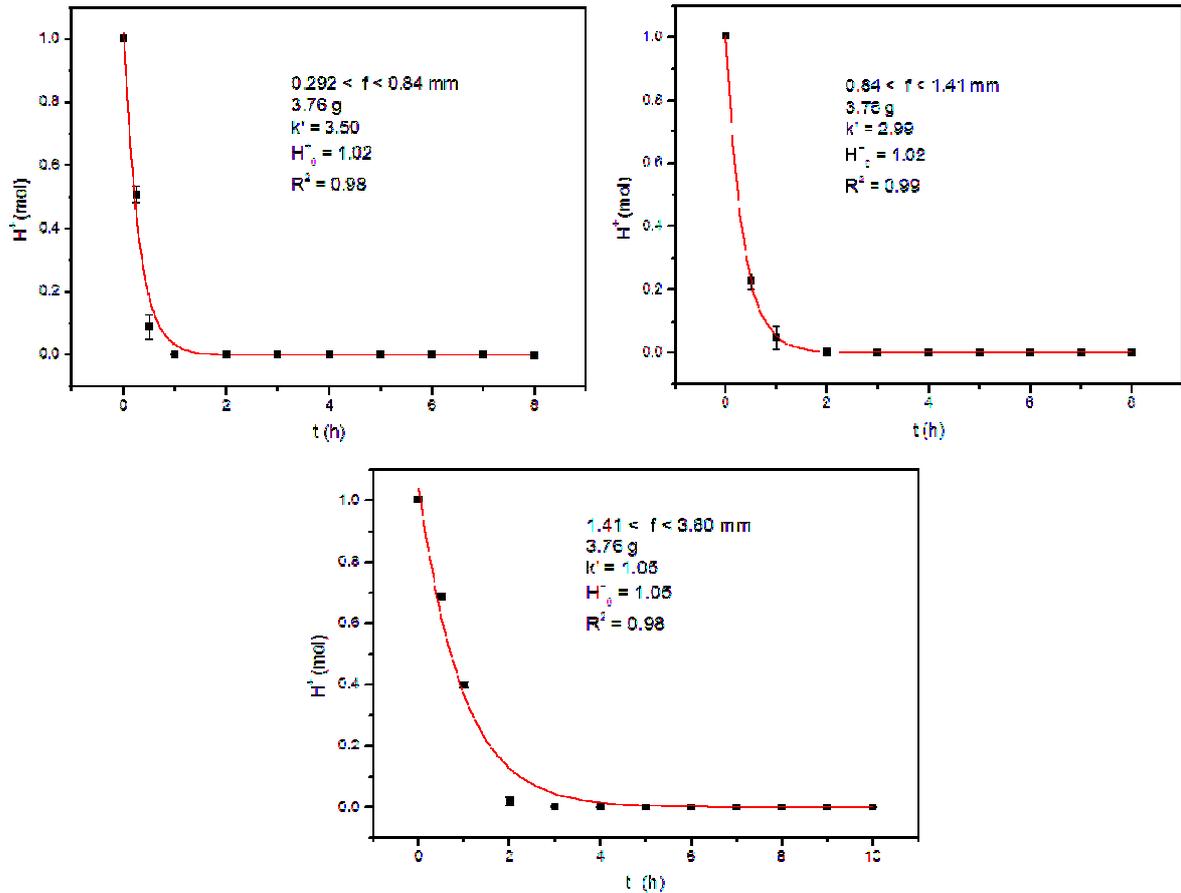


Figura 8.15 Decaimiento de $[H^+]$ con respecto al tiempo para la roca KIT1, para diferentes tamaños de partícula (f) y su aproximación a un decaimiento exponencial de primer orden (línea continua). Las Figuras presentan el intervalo de tamaño de partícula, el peso de la roca, los parámetros cinéticos y el factor de correlación.

El comportamiento de la roca KIT2 se presenta en la Figura 8.16. Al igual que en las demás rocas evaluadas, la constante k' se incrementa conforme el tamaño de partícula disminuye, lo cual se encuentra relacionado a que a menor tamaño de partícula el área de exposición se incrementa y por ello decae más rápidamente la concentración de iones $[H^+]$. Es notorio que las constantes cinéticas son mayores en comparación con la roca KSS, pero menores en comparación con la roca KIT1, con valores de 1.18 h^{-1} , 0.89 h^{-1} y 0.37 h^{-1} para los tres tamaños de partícula evaluados.

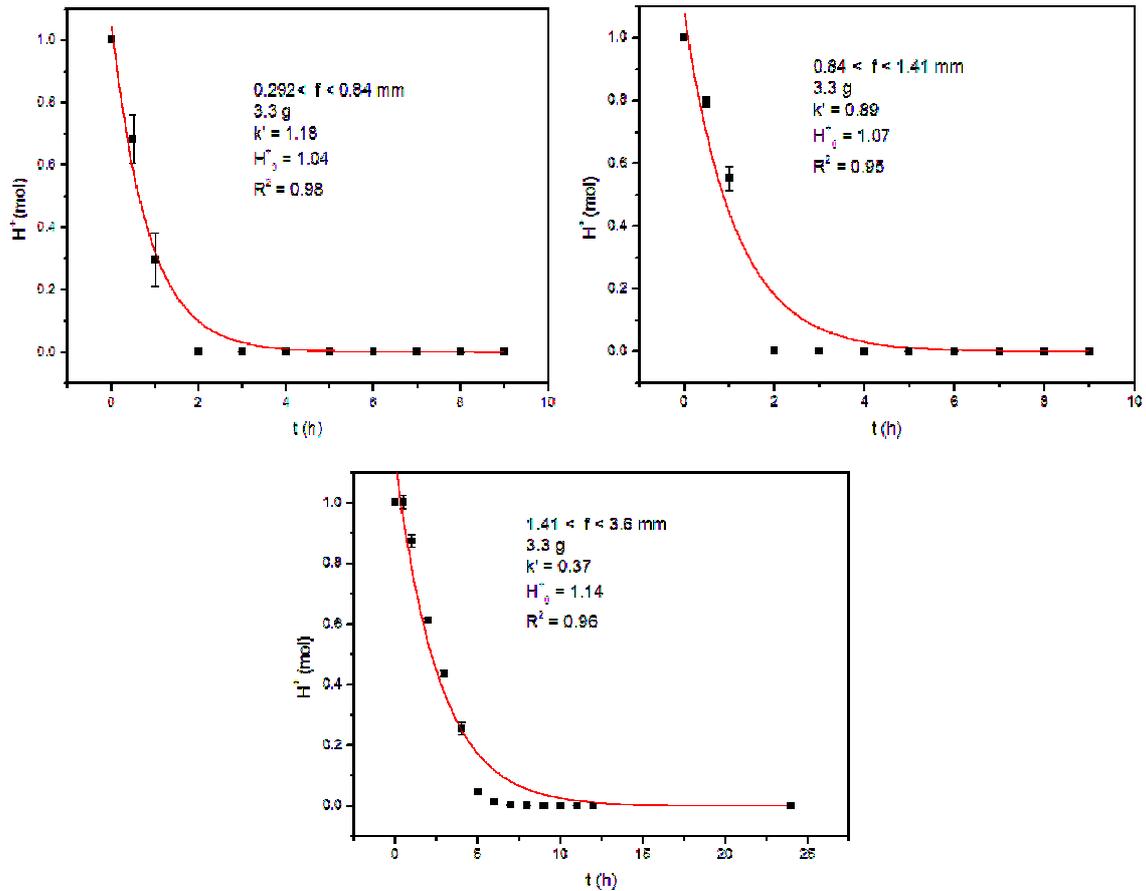


Figura 8.16 Decaimiento de $[H^+]$ con respecto al tiempo para la roca KIT2, para diferentes tamaños de partícula (f) y su aproximación a un decaimiento exponencial de primer orden. Las Figuras presentan el intervalo de tamaño de partícula, el peso de la roca, los parámetros cinéticos y el factor de correlación.

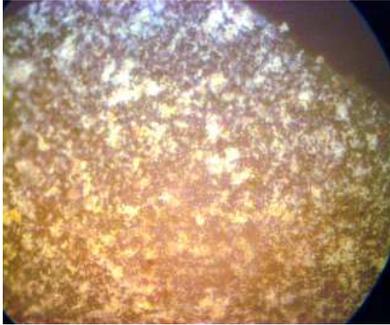
El resumen de los parámetros obtenidos se presenta en la Tabla 8.9. Los resultados de la constante k' para los distintos tamaños de partícula sugieren que la roca KIT1 consume acidez más rápidamente en comparación con KIT2 y KSS, lo que es un indicativo de que la disolución de la roca es más rápida para KIT1, seguida de KIT2 y KSS. Aunque los DRX mostraron que KSS posee arcillas (caolinita), por lo que éstas podrían participar en la retención de cationes por su capacidad de intercambio catiónico, su baja tasa de disolución podría facilitar la formación de costras sobre el $CaCO_3$ y disminuir el tiempo de vida de un sistema de tratamiento de este tipo. En los experimentos cinéticos, la formación de costras en la superficie de la roca fue más evidente en KSS, la Figura 8.17 muestra algunos

precipitados causantes de la pasivación superficial de las partículas. En algunos casos se observan cristales blancos que pueden atribuirse a la formación de yeso.

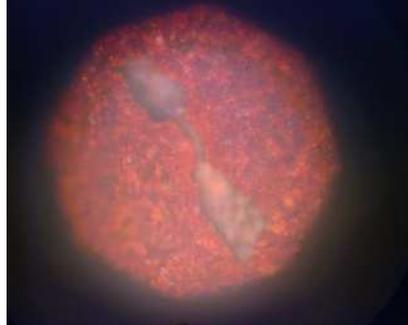
Tabla 8.9 Parámetros cinéticos de consumo de H^+ para tres distintas rocas y tres distintos tamaños de partícula.

Roca y peso (g)	Tamaño de partícula (mm)	k' (h^{-1})	H^+ (moles)	r^2
KSS (4.50)	0.29<f<0.84	0.46	0.97	0.96
	0.84<f<1.41	0.47	0.91	0.97
	1.41<f<3.6	0.24	0.88	0.96
KIT1 (3.76)	0.29<f<0.84	3.5	1.02	0.98
	0.84<f<1.41	2.99	1.02	0.99
	1.41<f<3.6	1.05	1.05	0.98
KIT2 (3.30)	0.29<f<0.84	1.18	1.04	0.98
	0.84<f<1.41	0.89	1.04	0.95
	1.41<f<3.6	0.37	1.14	0.96

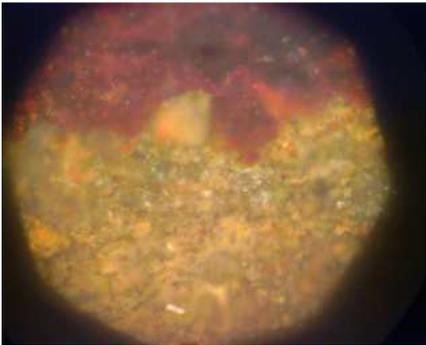
a)



b)



c)



d)

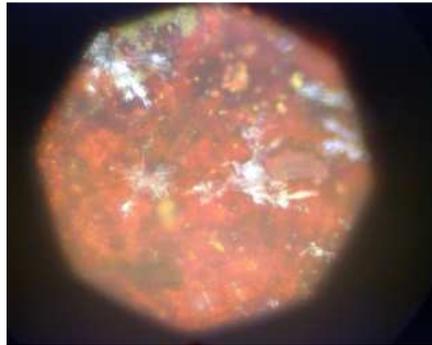


Figura 8.17 Partículas de roca KSS a) antes del experimento y b), c), d) después de experimento, se observan precipitados rojos y amarillos atribuidos a hidróxidos de hierro, los blancos atribuidos a yeso.

Imágenes obtenidas en un microscopio metalográfico a un aumento de 20X.

La DRX de los precipitados formados, mostró la presencia de schwertmannita (Figura 8.18), la cual se favorece en medios con elevadas concentraciones de Fe(III) y SO₄ (Cornell y Schwertmann, 2000).

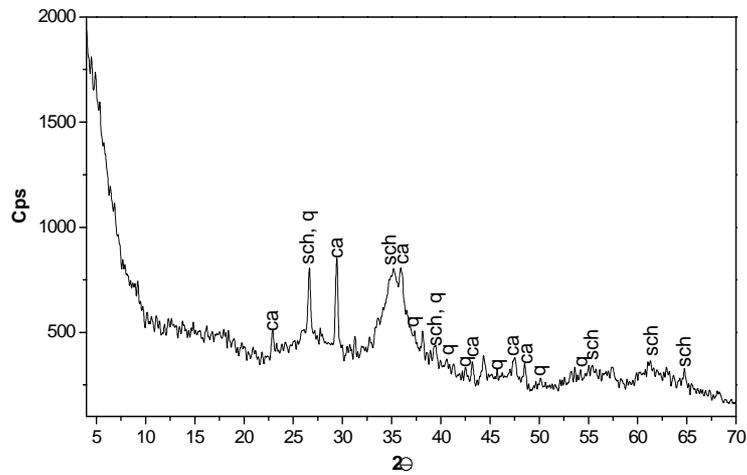


Figura 8.18 Difractograma de precipitados obtenidos en los estudios cinéticos en la roca KSS. Sch (schwertmannita), ca (calcita), q (cuarzo).

El diagrama de especiación realizado con el programa MEDUSA® (Puigdomenech, 2009), una vez agregada la constante de producto de solubilidad, evidenció la posible presencia de schwertmannita al pH alcanzado en los experimentos (5.80-6.30) (Figura 8.19).

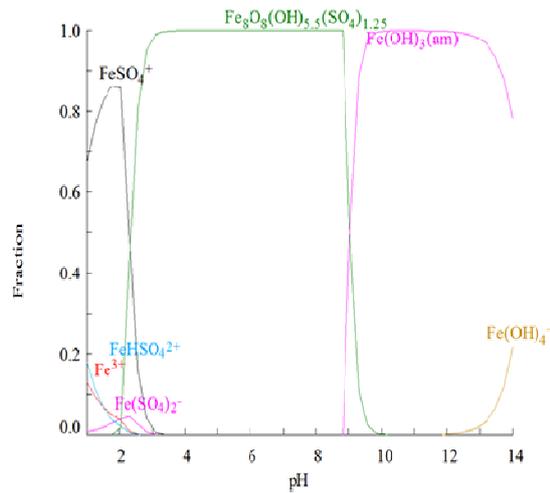
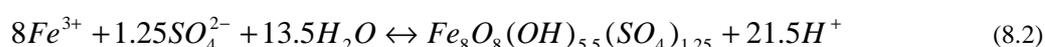


Figura 8.19 Diagrama de especiación con respecto al pH, que muestra el predominio de la schwertmannita a un intervalo de pH entre 5.80 y 6.30.

La mayor capacidad de la roca KIT1 para disolverse en estas condiciones podría estar relacionada a la porosidad, ya que los resultados de la prueba indicaron que esta roca posee una mayor porosidad (19%) y por lo tanto mayor área de exposición del CaCO₃ a la solución, seguida de KSS (4%) y finalmente KIT2 (0.42%). Pese a que KSS mostró una mayor porosidad que KIT2, mostró mayor pasivación, lo cual podría estar relacionado a que los HFO formados generan un tipo de nucleación sobre la superficie de SiO₂ y silicatos (Romero *et al.*, 2011), ocasionando su expansión y una inhibición en la reactividad del CaCO₃. La formación de la schwertmannita se representa como (Ec. 8.2)



Cabe mencionar que aunque en cada experimento se colocó un exceso de caliza y se asumió que el sistema estuvo controlado por reacción química, existieron pequeñas fluctuaciones que en algunos casos no permitieron alcanzar un coeficiente de correlación de 0.98 o mayor. Estas fluctuaciones son más evidentes en el caso de la roca KSS y podrían estar relacionadas a distintos factores entre los que se encuentran: a) que durante la formación de la schwertmannita existe un aporte de iones hidronio (Ec. 8.2) y al disminuir la concentración de éstos más lentamente en este tipo de roca se observan este tipo de fluctuaciones; b) Al ocurrir la pasivación superficial por la formación de la schwertmannita, la difusión empieza a jugar un papel más importante y el sistema podría estar influenciado por la difusión de los iones hidronio en la capa pasivante y 3) en el caso específico de KSS la pureza podría jugar un papel importante dado que es probable que el ion hidronio tenga que difundirse a través de las impurezas para reaccionar con el CaCO₃.

8.7 Adsorción de As en rocas

Una vez que se identificó la roca con mayor capacidad de disolución en medios ricos en Fe(III), se consideró apropiado indentificar la roca con mayor contribución en la retención de As por sorción. Dichos experimentos mostraron que la roca KIT1 retiene la mayor cantidad de As en comparación con KIT2, KSS y MSE (Figura 8.20), cabe mencionar que

MSE fue considerada debido a que se detectó hematita por DRX y por lo tanto se asumió que es capaz de retener As.

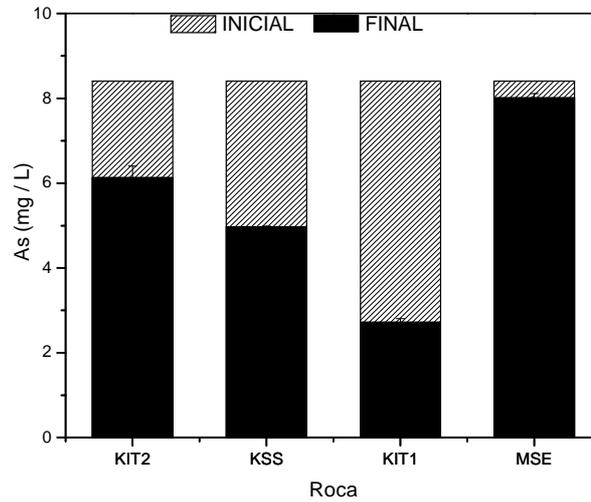


Figura 8.20 Concentración inicial y final de As al interactuar la solución contaminada con las rocas obtenidas

La Figura 8.21 muestra la cantidad de As adsorbido por gramo de roca: KIT1 adsorbió 0.028 mg_{As}/g_{roca}, KSS 0.017 mg_{As}/g_{roca}, KIT2 0.011 mg_{As}/g_{roca}, y MSE 0.0089 mg_{As}/g_{roca}.

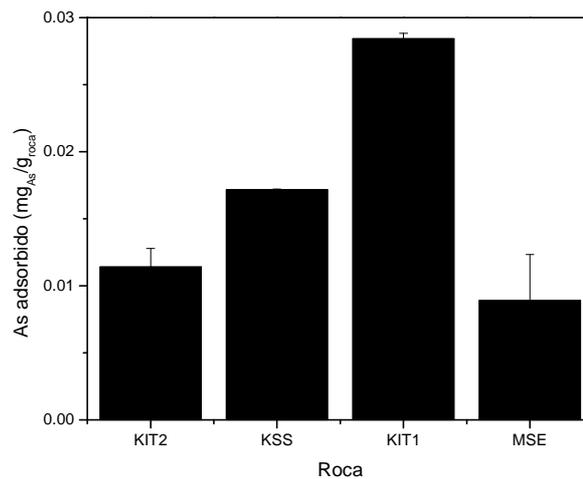


Figura 8.21 As retenido en cada una de las rocas al finalizar el experimento de adsorción

Los resultados anteriores permitieron identificar a la roca KIT1 como aquella que retiene mayoritariamente el As. Debido a ello, se realizó una isoterma de adsorción para estimar la máxima capacidad de retención de la roca KIT1. Para ello, es necesario calcular la cantidad retenida por gramo de adsorbente, que se define como:

$$q = \frac{V(c_i - c_{eq})}{m} \quad 8.3$$

Donde:

q = masa en el equilibrio de la sustancia adsorbida por unidad de masa de adsorbente (mg_{sust. adsorbida}/g_{adsorbente})

c_i= es la concentración inicial de As (mg/L)

c_{eq} = es la masa en el equilibrio de la sustancia en solución por unidad de volumen de solución (mg_{sust. solución}/L) en este caso representa la concentración de As al final del experimento.

V= volumen de solución (0.1L)

m= masa de adsorbente (20g)

Los datos obtenidos en los experimentos de adsorción y los parámetros para construir las isotermas se presentan en la Tabla 8.10.

Tabla 8.10 Datos experimentales de adsorción de As y parámetros para realizar las isotermas (n=2) DE representa la desviación estándar

c _i (mg/L)	c _{eq} (mgAs _{final} /L)	DE	[As] _{removido}	q (mgAs _{ads} /g _{roca})
14.980	6.125	0.195	8.86	0.044
11.250	3.600	0.140	7.65	0.038
7.500	1.660	0.160	5.84	0.029
3.740	0.093	0.016	3.65	0.018

Los datos obtenidos fueron ajustados a los modelos de Langmuir y al de Freundlich, con el antecedente de trabajos en donde la adsorción de As(V) en calcita sigue un modelo de Langmuir (Alexandratos *et al.*, 2007; Sørensen *et al.*, 2008).

La Ecuación de Langmuir se escribe como (Ec. 8.4) (Essington, 2004):

$$q = \frac{bK_L c_{eq}}{(1 + K_L c_{eq})} \quad 8.4$$

Donde:

b y K_L = representan parámetros ajustables: b representa la adsorción máxima, con unidades de q , mientras que K_L representa la constante de afinidad del adsorbato por el adsorbente ($L/g_{\text{adsorbente}}$)

La Figura 8.21 representa los datos obtenidos experimentalmente ajustados al modelo de Langmuir.

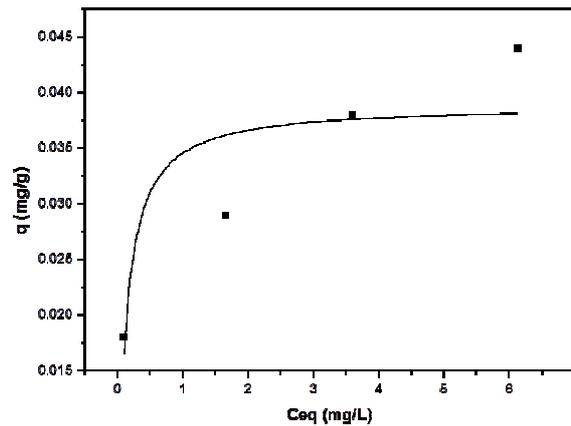


Figura 8.22 Isoterma de adsorción de As en KIT1 ajustada a un modelo de Langmuir. El ajuste se realizó introduciendo la Ecuación de Langmuir al software Origin®

El ajuste anterior proporcionó una r^2 de 0.77, lo que indica que no se comporta como el modelo de Langmuir y no está acorde a lo reportado en la literatura. Posteriormente, empleando la Tabla 8.10 se realizó al ajuste de acuerdo a Freundlich, cuya Ecuación representativa es (Ec. 8.5):

$$q = K_F c_{eq}^N \quad 8.5$$

Donde:

K_F representa la afinidad del adsorbato por el adsorbente y N es el índice de heterogeneidad del material.

La Figura 8.23 muestra los datos experimentales y el ajuste al modelo de Freundlich.

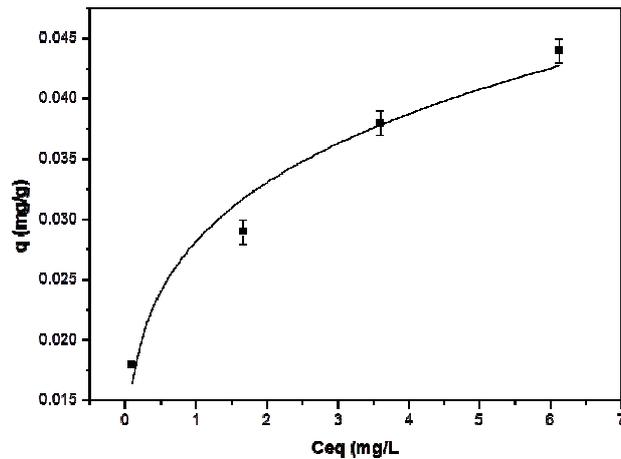


Figura 8.23 Isoterma de adsorción de As en KIT1 ajustada a un modelo de Freundlich. El ajuste se realizó introduciendo la Ecuación de Freundlich al software Origin®.

Los datos experimentales se ajustan al modelo de Freundlich ($r^2 = 0.97$) comportamiento que discrepa de lo reportado en la literatura; sin embargo, en la literatura se reporta la adsorción sobre CaCO_3 de alta pureza (Alexandratos *et al.*, 2007; Sørensen *et al.*, 2008), por lo que los datos son ajustables a Langmuir, puesto que este modelo asume materiales con una composición homogénea. En este caso, la caliza tiene una pureza aproximada del 77 % por lo que se ajusta al modelo de Freundlich, el cual está desarrollado para superficies heterogéneas (Essington, 2004). Los parámetros obtenidos con el modelo de Freundlich son $K_F = 0.028$ y $N = 0.23$, por lo tanto la Ecuación representativa de los datos es (Ec. 8.6):

$$q = 0.028c_{eq}^{0.23} \quad 8.6$$

Aunque ningún parámetro de la Ecuación de Freundlich representa la máxima adsorción, asumiendo valores para c_{eq} se puede aproximar a la cantidad máxima que se podría adsorber por gramo de roca, es decir donde q tendería al estado estacionario, de esta forma se obtiene que aproximadamente la máxima cantidad de As(V) que podría retenerse por gramo de roca es alrededor de $0.06 \text{ mg/g}_{\text{roca}}$.

Los datos experimentales anteriores también pueden ajustarse a un polinomio de segundo grado (Figura 8.24), aunque este ajuste parece más apropiado ($r^2=0.99$) la ecuación obtenida carece de alguna interpretación física ($q = -5.69 \times 10^{-4} c_{eq}^2 + 0.0078 c_{eq} + 0.017$).

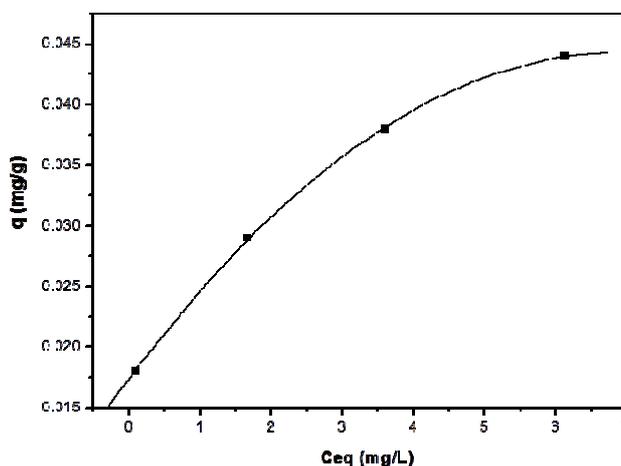


Figura 8.24 Datos experimentales de la isoterma de adsorción y su ajuste a un polinomio de segundo grado.

8.8 Tratamiento en lote de lixiviados de CMZ

Una vez seleccionada la roca (KIT1) que permitiría un mayor tiempo de vida de un STP, se continuó con el tratamiento de lixiviados de CMZ, para lo cual se seleccionaron los del punto dos (CMZP2), debido a su mayor contenido de As. Las características de los lixiviados, los resultados al término del tratamiento y parámetros como la acidez neta y el pH se presentan en la Tabla 8.11. El pH se incrementó de 2.18 a 6.10, con una remoción del 98% de la acidez neta, una tasa de remoción arriba del 80 % para As, Zn, Fe_T, Al y Cd; no obstante, se incrementaron las concentraciones de F, Cl, Na y K, los cuales podrían haberse liberado durante la disolución de la roca e incluso si se considera que el 23% de la roca no lo constituye el CaCO₃, entonces podría existir la probabilidad de un intercambio iónico. Aunque el As se encontró arriba del límite de detección, probablemente por una aportación soluble de la roca KIT1, se obtuvo una eficiente remoción ya que su concentración disminuyó de 34.00 mg/L a 0.040 mg/L (*i.e.* 99.8%).

Tabla 8.11 Concentración de especies químicas, pH y acidez neta de los lixiviados de CMZP2 antes y después del tratamiento con KIT1, r representa el porcentaje de remoción.

Especies	C_{en}	C_{sal}	r (%)
As	34	0.040	99.8
Zn	165	20	88
Cd	1.4	0.13	91
Fe(III)	~605	DLD ¹	~100
Fe(II)	~100	DLD	~100
Al	22	DLD	~100
Ca	383	695	81 ²
SiO₂	121	0.3	99
Na	0.15	0.42	180 ²
K	0.04	1.6	3900 ²
SO₄	3975	1777	55
Cl⁻	0.15	1	566 ²
F⁻	0.50	3	500 ²
Parámetros	Inicial	Final	
Acidez neta (mgCaCO₃/L)	2200	31	98
pH	2.18	6.10	179 ²

¹DLD Debajo del límite de detección

²Los valores representan el porcentaje de incremento respecto al valor inicial

El análisis de precipitados obtenidos después del tratamiento de los lixiviados CMZP2 por DRX (Figura 8.25) muestra la presencia de tres fases con contenido de hierro: ferrihidrita (Fe(OH)₃), schwertmannita (Fe₈O₈(SO₄)(OH)₆), y chamosita (Fe²⁺,Mg²⁺, Fe³⁺)₅Al(Si₃Al)O₁₀(OH,O)₈, este último es también el causante de la remoción del Fe(II), Fe(III), Al y SiO₂. A la ferrihidrita y a la schwertmannita se le denominarán en este estudio como óxidos hidratados de hierro (HFO, por sus siglas en inglés).

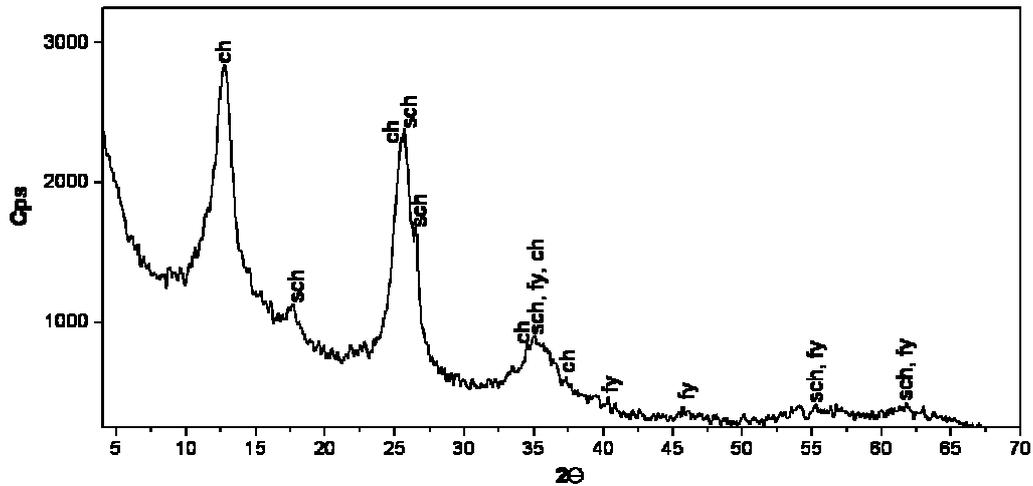
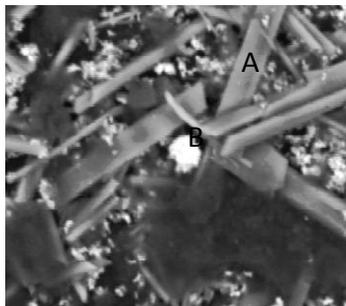


Figura 8.25 Difractograma de los precipitados formados durante el tratamiento de los lixiviados de CMZP2 con la roca KIT1.

Los análisis cualitativos realizados por MEB-EDS a los precipitados formados durante el tratamiento mostraron la formación de cristales tabulares bien definidos (Figura 8.26, punto A), constituidos por Ca y S, con Fe en menor proporción y otros cristales de geometría no definida constituidos por Fe y otros elementos como Ca, As, Zn y S (Figura 8.26, punto B). La composición semi-cuantitativa del punto A indica una composición rica en Ca y S, con una relación estequiométrica molar Ca/S de 1.22 por lo que podría atribuirse a yeso cuya relación estequiométrica molar es 1. El análisis en el punto B sugiere la presencia de una fase rica en Fe (81.88 %) y la coprecipitación con ésta de otros elementos como Zn y As. El Al podría haber precipitado debido al pH alcanzado durante el tratamiento. El Cd no fue identificado, pero su remoción por coprecipitación con los HFO ha sido reportada en otros estudios (Dzombak y Morel, 1990; Martínez and McBride, 1998; Simón *et al.* 2005). De acuerdo a Bigham y Nordstrom (2000), en la schwertmannita la relación molar Fe/S alcanza valores hasta de 8.3, mientras que en la K-jarosita la relación Fe/S es cercana a 1.5. En estos análisis la relación molar Fe/S alcanza valores cercanos a 15, lo que sugiere que el análisis se realizó sobre partículas de ferrihidrita.



Elemento	Punto A (%W)	Punto B (%W)
S	38.075	3.17
Ca	58.69	3.95
Fe	2.21	81.88
Na	1.02	--
Al	--	2.89
K	--	0.51
Zn	--	4.39
As	--	3.18

Figura 8.26 Imagen por MEB y análisis químicos semi-cuantitativos (a excepción del O₂) por MEB-EDS de los precipitados obtenidos durante el tratamiento en lote de los lixiviados (porcentajes en peso).

Aunque de acuerdo con la información proporcionada por MEB-EDS la remoción de los elementos podría atribuirse principalmente a precipitación (*e.g.* Fe(III), Al, Ca, SO₄) y coprecipitación (*e.g.* As, Zn) es posible que bajo las condiciones alcanzadas durante el tratamiento se favorezca la formación de algunas fases minerales, por ello se calcularon los IS para varios minerales, los cuales se muestran en la Tabla 8.12. Para el cálculo se plantearon las siguientes condiciones: se consideró el pH final de la solución, las concentraciones iniciales del Fe(III), Fe(II), Zn, Cd, Al, SO₄, SiO₂; mientras que se consideraron las concentraciones finales de los iones F⁻ y Cl⁻ ya que las soluciones tratadas presentaron un incremento en estos elementos. En el caso del Na y el K, la concentración final de la solución indicó que existe un aporte por parte de la roca durante su disolución; sin embargo, los análisis por MEB-EDS (Figura 8.25) mostraron que una parte de estos elementos fue removida por coprecipitación con los HFO, por lo que la concentración final no refleja la concentración total que se solubilizó durante la disolución de la caliza; por lo tanto, se tomó la concentración soluble de estos elementos al contacto con el agua 2.30 y 4.5 mg/L para Na y K respectivamente, la cual es mayor a la concentración leída al final del experimento 0.42 y 1.69 mg/L respectivamente. El caso del Ca es más complejo porque además de la concentración inicial en los lixiviados, se produce un aporte durante la disolución de la roca por la acidez original del medio y debido a la acidez generada por las reacciones de hidrólisis principalmente del Fe(III) y el Al; además, la concentración final

no es representativa de la concentración total disuelta debido a las pérdidas de Ca por la formación de yeso como se mencionó anteriormente. En este caso particular se planteó una ecuación que considera en mol/L la concentración inicial del Ca (0.00959 M), así como las concentraciones de H⁺ al inicio (10^{-2.18} M) y las generadas por las reacciones de hidrólisis del Fe(III) y del Al, que de acuerdo a las relaciones estequiométricas en moles, se estiman como [H⁺]=3[Fe³⁺] (0.032 M) y [H⁺]=3[Al] (0.000814 M), es decir la acidez máxima que podría presentarse en el sistema, el planteamiento se muestra a continuación, considerando el sistema en moles y en mol/L:



Inicial	0.039	0.00956	0	
Cambio	s	s	s	
Equilibrio	0.039-s	0.00956+s	s	(8.8)

A partir de la Ec. 8.7 se define la Ec. de equilibrio:

$$K = \frac{[0.00956 + s][s]}{[0.039 - s]} \quad (8.9)$$

La ecuación anterior fue resuelta como una Ec. de segundo grado conociendo que para la Ec. 8.7, $K = 10^{1.91}$ (Stumm and Morgan, 1996), de esta forma la concentración total de Ca, realizando la conversión a g/L, al final de la prueba podría ser de 1940 mg/L, superior a la concentración final estimada analíticamente sin considerar las pérdidas por la formación de yeso (695 mg/L), este resultado indica que aproximadamente 1245 mg/L de Ca fueron removidos durante el tratamiento principalmente por la formación de yeso, la concentración de HCO₃⁻ producida podría aproximarse a 2,380 mg/L. Al ingresar los datos anteriores a Visual MINTEQ se obtuvo una diferencia de carga entre aniones y cationes de 0.21%. La base de datos utilizada para el cálculo fue Vminteq30\thermo.vdb y fue complementada con información de algunos minerales que ha sido reportada en la literatura y que se indica en la Tabla 8.12.

Tabla 8.12 Índices de saturación de minerales, calculados con Visual MINTEQ para el tratamiento de lixiviados de CMZP2 en lote.

Elemento	Mineral	Formula mineral	IS
Al		$Al(OH)_{3(am)}$	0.196
	Basaluminita	$Al_4(OH)_{10}SO_4$	6.97
		$AlAsO_4 \cdot 2H_2O$	-1.66
	Alunita	$KAl_3(SO_4)_2(OH)_6$	7.78
	Gibbsita	$Al(OH)_3$	3.25
	Caolinita	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$	10.25
Ca	Calcita	$CaCO_3$	0.63
	Ettringita	$Ca_6Al_2(SO_4)_3(OH)_{12} \cdot 26H_2O$	-16.71
	Fluorita	CaF_2	-1.19
	Yeso	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	0.47
		$Ca_3(AsO_4)_2 \cdot 4H_2O_{(s)}$	-7.49
		$^2CaHAsO_4 \cdot H_2O$	-18.28
	Arsenato-apatita	$^3Ca_5(AsO_4)_3(OH)$	-8.37
	Farmacolita	$^1Ca(HAsO_4) \cdot 2H_2O$	-1.80
	Weilita	1CaHAsO_4	-8.84
Cd	Otavita	$CdCO_3$	0.48
		$CdSO_4$	-7.64
Fe	Schwertmannita	$Fe_8O_8(SO_4)(OH)_6$	9.17
	Escorodita	$FeAsO_4 \cdot 2H_2O$	1.49
		$Fe(OH)_{2.7}Cl_{0.3}$	9.56
	Ferrihidrita	$Fe(OH)_3$	6.56
	Goetita	$FeOOH$	9.27

	Siderita	FeCO_3	1.30
	H-Jarosita	$(\text{H}_3\text{O})\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$	6.05
	K-Jarosita	$\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$	13.67
	Lepidocrocita	FeOOH	8.39
	Na-Jarosita	$\text{NaFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$	7.94
	Simplesita	${}^1\text{Fe}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	2.53
<hr/>			
Zn		ZnCO_3	1.60
	Adamita	${}^1\text{Zn}_2(\text{AsO}_4)\text{OH}$	-30.53
		$\text{Zn}_3\text{AsO}_4 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$	-2.96
	Köttigita	${}^1\text{Zn}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	1.93
		$\text{Zn}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$	-7.43
	Bianchita	$\text{ZnSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	-3.72
	Hidrocincita	$\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$	-0.63
	Goslarita	$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	-3.47
<hr/>			
Si	Cuarzo	SiO_2	1.84

Superíndices corresponden a valores de K reportados por:

¹Drahota and Filippi (2009)

²Alexandratos *et al.* (2007)

³Zhu *et al.* (2005)

De acuerdo con los resultados por MEB-EDS, tanto el As como el Zn se encuentran asociados a fases de Fe y podrían haber sido removidos por coprecipitación; sin embargo, de acuerdo a los IS es probable la formación tres tipos de arseniatos: scorodita (FeAsS), simplesita ($\text{Fe}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) y köttigita ($\text{Zn}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$), las cuales podrían formarse durante la cristalización de los precipitados y podrían controlar la movilidad del As. Debido a que en los lixiviados, el Fe se encuentra principalmente como Fe(III) es menos probable la formación de simplesita, cuyo componente es Fe(II). La probable formación de la scorodita y la köttigita en condiciones de tratamiento aerobios, ha sido reportada por Johnson y Hallberg (2005) y Mattes *et al.* (2011) respectivamente.

El IS para la otavita podría sugerir que el Cd se removió por formación de esta fase mineral; sin embargo, el valor se encuentra muy cercano al equilibrio por lo que es probable que el medio no se encuentre sobresaturado con respecto a la misma, por lo que el principal medio de remoción podría haber sido con los HFO. El SiO₂ podría haberse removido de distintas formas: por coprecipitación con los HFO (Dzombak and Morel, 1990), o con los hidróxidos de Al (Brace and Matijević, 1977); no obstante, los IS favorecen la formación de algunas fases como caolinita.

La discusión de la mineralogía formada durante el tratamiento fue enriquecida mediante análisis por FTIR-ATR. Dicho análisis se desarrolló comparando el espectro infrarrojo de KIT1 (Figura 8.27a) con el de los precipitados formados durante el tratamiento (Figura 8.27b). Ambos espectros muestran bandas de absorción en 714 cm⁻¹, 875 cm⁻¹, 1791 cm⁻¹, y 2515 cm⁻¹, las cuales se encuentran relacionadas a la calcita, cuyas bandas de absorción han sido reportadas en 712 cm⁻¹, 874 cm⁻¹, 1425 cm⁻¹, 1798 cm⁻¹, 2514 cm⁻¹ y 2873 cm⁻¹ (Gunasekaran *et al.*, 2006). La presencia de calcita en los precipitados podría provenir de la fricción de partículas más grandes durante la agitación. Aunque los precipitados fueron lavados con agua desionizada para la disolución del yeso, se aprecian algunas de sus bandas características (Figura 8.27b), en 3240, 2225, 1682, 1619, 1115, 667 y 604 cm⁻¹; las bandas en 1619 y 1682 cm⁻¹ son atribuidas a la vibración del agua (Anbalagan, 2009). La presencia de yeso puesta en evidencia por este análisis podría sugerir que algunas partículas de HFO se encuentran cubriéndolo y por ello no fue eliminado por completo durante el enjuague con agua desionizada. De acuerdo a Roddick-Lanzilotta *et al.* (2002), las bandas de absorción entre 1300 y 1600 cm⁻¹ corresponden a carbonatos adsorbidos en la muestra. De acuerdo a Jia *et al.* (2007), el As(V) genera bandas de absorción en ~806-810 y ~878 cm⁻¹, la banda en 878 cm⁻¹ es asignada a As-O, mientras la banda en ~806-810 se asocia a complejos As-O-Fe. Por otra parte, Harrison y Berkheiser (1982) y Myneni *et al.* (1998), reportan otra banda alrededor de 700 cm⁻¹; dicha banda está relacionada a las vibraciones del As-OH en HAsO₄²⁻. Aunque en el presente estudio la banda en 878 cm⁻¹ y la de 700 cm⁻¹ podría traslaparse con las bandas asignadas a la calcita en 875 cm⁻¹ y 712 cm⁻¹, la banda en 810 cm⁻¹ podría indicar la presencia de As sorbido sobre los HFO, hecho que constata

los resultados obtenidos por MEB-EDS. Jia *et al.* (2007) menciona que a un pH entre 5 y 6 es probable que el As se encuentre asociado a los HFO de dos formas, la primera es la formación de un arsenato férrico (escorodita) y la otra es formando un complejo de superficie bidentado ya sea protonado $\equiv\text{FeO}_2\text{As}(\text{O})(\text{OH})^-$ o no protonado $\equiv\text{FeO}_2\text{As}(\text{O})_2^{2-}$; sin embargo, en este estudio la banda de absorción que indica la presencia de un arseniato férrico (3190 cm^{-1}) no se aprecia en el espectro, por lo que es más probable que la remoción, en principio, se deba a la sorción sobre los HFO. La complejación bidentada-binuclear de esfera interna es el mecanismo más aceptado de la adsorción de arseniatos sobre HFO, dicho mecanismo ha sido propuesto principalmente para sistemas arseniato-ferrihidrita y arseniato-goetita (Jia *et al.*, 2007). Las bandas alrededor de 3300 cm^{-1} podrían atribuirse al H_2O (Anbalagán *et al.*, 2009). Las respectivas vibraciones son resumidas en la Tabla 8.13.

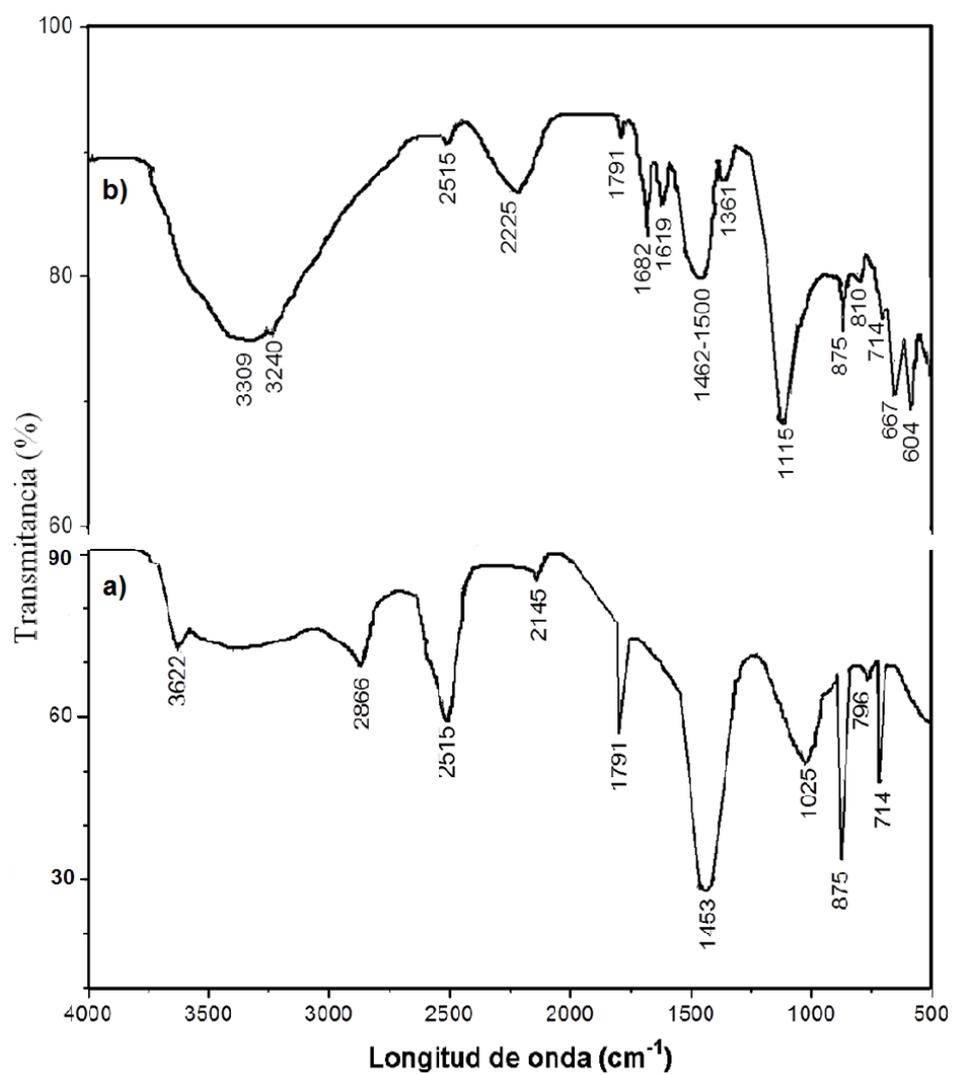


Figura 8.27 FTIR-ATR de: a) roca KIT1, b) Precipitados formados durante el tratamiento de los lixiviados de CMZP2 con KIT1.

Tabla 8.13 Bandas de absorción del espectro infrarrojo, obtenido de los precipitados formados por el tratamiento en columna de los lixiviados de CMZP2 con KIT1 y sus respectivas asignaciones.

Banda	Asignación
604	CaSO ₄ ·2H ₂ O (604)
667	CaSO ₄ ·2H ₂ O (667)
714	CaCO ₃ (712), AsOH (700)
796	No identificada
810	AsOFe (806-810)
875	CaCO ₃ (874), AsO (878),
1025	No identificada
1115	CaSO ₄ ·2H ₂ O (1615)
1361-1500	Carbonatos sorbidos (1300-1600)
1619	H ₂ O (1619)
1682	H ₂ O (1682)
1791	CaCO ₃ (1798),
2145	No identificada
2225	CaSO ₄ ·2H ₂ O (2225)
2515	CaCO ₃ (2514)
2866	No identificada
3240	CaSO ₄ ·2H ₂ O (3240)
3309	H ₂ O (3300)
3622	No identificada

A pesar de que los HFO formados en el tratamiento retienen As, su formación también ocasiona la pérdida de reactividad de la caliza. Los análisis por MEB realizados a algunas de las partículas pasivadas, permitieron identificar la formación de tres capas sobre la superficie de la caliza (Figura 8.28), dos de ellas se observan a simple vista; no obstante, existe una tercera capa al exterior que podría haberse fragmentado durante el manejo de la misma. Los mapeos realizados por MEB-WDS sobre la superficie de la partícula indican que la primera capa (la más interna) corresponde principalmente a compuestos de Al, el análisis por MEB-EDS (Tabla 8.14) indica un porcentaje de Al del 71%. En este tipo de sistemas es común la formación de Al-hidroxisulfatos de baja cristalinidad como la basaluminita (Al₄(SO₄)(OH)₁₀·4H₂O) (Biggam and Nordstrom, 2000) con una relación Al:S de 4; sin embargo, en el presente estudio la relación molar Al:S presentó un rango entre 39

y 45, por lo que probablemente esta capa se encuentre principalmente relacionada a hidróxidos de Al amorfos como ha sido mencionado por Rötting *et al.* (2007). De hecho en esta capa se aprecia un mayor contenido de Si lo que podría sugerir que el Si se coprecipitó preferentemente con los hidróxidos de Al y no con los HFO.

Los análisis por MEB-WDS y MEB-EDS indican que la segunda capa podría estar compuesta principalmente por Fe (~78%). De acuerdo a la secuencia química de precipitación los HFO precipitan a un pH de 3.5 y los hidróxidos de Al a un pH de 5 por lo que se esperaría que los hidróxidos de Al precipitaran sobre los HFO. Simón *et al.* (2005) observaron un comportamiento similar a lo ocurrido en este estudio y consideraron que el Fe se encuentra inicialmente como Fe(II) y que la hidrólisis del Al es más rápida que la oxidación del Fe(II) a Fe(III), por lo que los precipitados de Fe(III) se forman sobre los de Al. En el presente estudio cerca del 85% del Fe inicial se encuentra como Fe(III), lo que podría sugerir que en la superficie de la partícula el pH es suficientemente alto para precipitar el Al y que la hidrólisis del Al es cinéticamente favorecida por encima de la del Fe(III); de hecho, el efecto supresor del Al, sobre el Fe(III) en la cinética de disolución de la caliza fue reportado por Tonder y Schutte (1997). Los análisis por MEB-EDS indicaron la presencia de algunos otros elementos en esta capa como Zn y S. Los mapeos de Ca y S muestran la presencia de estos elementos en las tres capas formadas sobre la superficie de la caliza y de acuerdo a la información obtenida por MEB-EDS, la tercera capa (externa) podría corresponder a yeso con una relación molar Ca:S de 1.3.

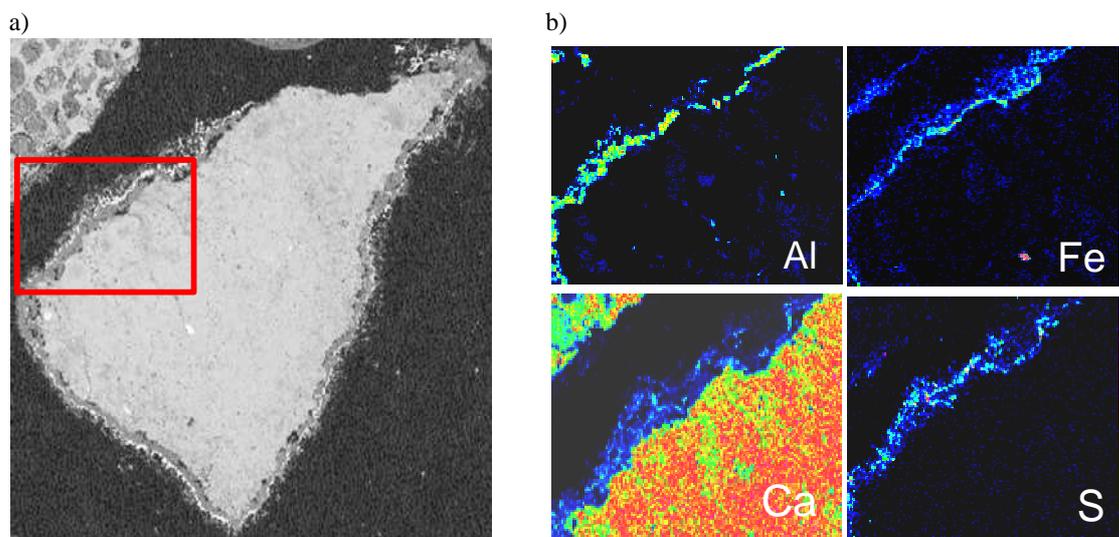


Figura 8.28 a) Imágenes por MEB de una partícula de caliza pasivada por distintas capas superficiales. El recuadro indica la zona de análisis químicos y adquisición de mapeos. b) Mapeos elementales de Al, Fe, Ca y S por MEB-WDS que indican su distribución en las distintas capas pasivantes. La línea multicolor a la derecha indica en forma ascendente, los sitios de mayor concentración del elemento.

Tabla 8.14 Análisis semi-cuantitativo y composición de cationes, por MEB-EDS en % peso, de las distintas fases secundarias observadas en partículas de caliza alteradas.

Elemento	Capa 1 (interna)	Capa 2	Capa 3 (externa)
Ca	20.14	5.28	60.10
S	2.36	3.37	38.00
Fe	0.99	77.68	1.00
Al	71.21	1.66	0.78
Zn	0.25	10.56	nd
Na	nd*	nd	nd
K	0.32	0.10	nd
Si	4.48	0.98	0.043
Mg	0.25	0.37	0.056

*nd no detectado

8.9 Tratamiento en lote de lixiviados de SMN

En esta sección se presentan los resultados del tratamiento de los lixiviados de SMN. Las características de éstos, así como los resultados al término del tratamiento y parámetros como la acidez neta y el pH se presentan en la Tabla 8.15, la cual también presenta los datos del caso de CMZ (anterior), con fines de comparación. La acidez neta a tratar es mucho menor en comparación con los lixiviados de CMZ, esto es debido a una menor concentración de Fe_T , Zn y Al, esta acidez fue removida en un 97% y el pH pasó de 4 a alrededor de 6.24. En lo que respecta al Zn, Cd, Fe_T y Al, existió una remoción superior al 90%. Los aniones de As y F mostraron remociones superiores al 50%, en cambio el SO_4 , mostró una escasa remoción del 2%. En principio, debido a la escasa concentración de Fe (y por lo tanto escasa sorción sobre los HFO), la calcita debió jugar un importante papel en la remoción del As. El Na, K mostraron incrementos en sus concentraciones, relacionado a una fracción soluble de estos elementos en KIT1. El Cl^- aumentó la concentración en ambos casos (CMZ y SMN); sin embargo, el F^- mostró un comportamiento diferente, en el primer caso (CMZ) la concentración pasó de 0.5 mg/L al inicio del tratamiento a 3 mg/L al final del mismo, *i.e.* hubo un incremento. En el segundo caso (SMN) la concentración pasó de 8.13 mg/L a 3.83 mg/L, *i.e.* disminuyó. El aumento en la concentración del fluoruro podría estar relacionado a la acidez neta de dos maneras: la primera se encuentra relacionada a alguna fase mineral que contenga F y que a mayor acidez se disuelve ocasionando su liberación. La segunda se encuentra relacionada a una sorción del F^- en la caliza, la cual se disuelve a mayor acidez y ocasiona su liberación.

Se realizaron análisis por DRX, MEB-EDS, MEB-WDS y FTIR; sin embargo, dadas las concentraciones de los elementos en solución y la cantidad de roca empleada para el tratamiento (55 g), no fue posible identificar si existieron asociaciones entre los elementos, por lo que el análisis se realizó exclusivamente en base a los IS y a lo reportado en la literatura.

Tabla 8.15 Concentración (mg/L), pH y acidez neta (mgCaCO₃/L) de los lixiviados de SMNP2 antes y después del tratamiento en lote con KIT1. Los datos en paréntesis representan los datos del caso de los lixiviados de CMZP2 (anterior).

Especies	C_{en}	C_{sal}	r (%)
As	6.45 (34)	2.79 (0.040)	56.74 (99.8)
Zn	80 (165)	4.50 (20)	94.38 (88)
Cd	0.72 (1.4)	DLD (0.13)	~100 (91)
Fe(III)	ND (~605)	DLD ¹	DLD (~100)
Fe_T	7.4 (705)	DLD	~100 (~100)
Al	11.4 (22)	DLD (DLD)	~100 (~100)
Ca	604 (383)	674 (695)	11.6 ² (81 ²)
SiO₂	6.6 (121)	5.83 (0.3)	12 (99)
Na	DLD (0.15)	1 (0.42)	~100 ² (180 ²)
K	1 (0.04)	6.10 (1.6)	510 ² (3900 ²)
SO₄	1604 (3975)	1576 (1777)	~2 (55)
Cl	0.721 (0.15)	2.38 (1)	230 ² (566 ²)
F	8.13 (0.50)	3.83 (3)	52.90 (500 ²)
Parámetros	Inicial	Final	
Acidez neta	200 (2200)	6.92 (31)	~100 (98)
pH	4	6.24	56 ² (179 ²)

¹DLD Debajo del límite de detección

²Los valores representan el porcentaje de incremento respecto al valor inicial

Pese a que no fue detectado Fe(III) y que aunque el pH no es tan ácido como en el caso anterior, para la obtención de los IS se realizó un análisis similar al caso de CMZ. Se consideraron las concentraciones del K y Na solubles, el pH y las concentraciones finales del resto de los elementos excepto F⁻ (se consideró la concentración inicial), Ca y HCO₃⁻ cuyas concentraciones fueron estimadas teóricamente al final del experimento. A partir de la ecuación 8.9 se establecen las ecuaciones al inicio, durante la reacción y en el equilibrio en molaridad.



Inicial	5.22×10^{-4}	15×10^{-3}	0	
Cambio	s	s	s	
Equilibrio	$5.22 \times 10^{-4} - s$	$15 \times 10^{-3} + s$	s	(8.11)

A partir de la Ec. 8.10 se define la Ec. de equilibrio:

$$K = \frac{[1.5 \times 10^{-3} + s][s]}{[5.22 \times 10^{-4} - s]} \quad (8.12)$$

Conociendo que para la ecuación 8.10, $K = 10^{1.91}$ (Stumm and Morgan, 1996), entonces la concentración total de Ca, realizando la conversión a mg/L, al final podría ser de 658 mg/L, con una alcalinidad de 81.74 mg/L, las concentraciones de Ca tanto experimental (674 mg/L) como teórica son muy parecidas (658 mg/L), lo que indica que no hubo pérdidas de Ca por la formación de otras fases minerales (*e.g.* yeso), constatado por una concentración de SO_4^{2-} muy similar a la entrada y al término del experimento. Al ingresar los datos anteriores a Visual MINTEQ se obtuvo una diferencia de carga entre aniones y cationes de 5.15%, menor al 10% por lo que los resultados muestran confiabilidad; como se mencionó en la metodología los índices de saturación de los distintos elementos se muestran en la Tabla 8.16.

Tabla 8.16 Índices de saturación (IS) de minerales, calculados con Visual MINTEQ para el tratamiento de lixiviados de SMNP2 en lote.

Elemento	Mineral	Formula mineral	IS
Al		$\text{Al(OH)}_{3(\text{am})}$	1.11
	Basaluminita	$\text{Al}_4(\text{OH})_{10}\text{SO}_4$	10.18
		$\text{AlAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	-1.84
	Alunita	$\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$	9.77
	Gibbsita	Al(OH)_3	4.17
	Caolinita	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	9.14
Ca	Calcita	CaCO_3	-1.53
	Ettringita	$\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$	-16.28
	Fluorita	CaF_2	-1.52
	Yeso	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.004
		$\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}_{(\text{s})}$	-9.68
		$^2\text{CaHAsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	-14.59
	Arsenato-apatita	$^3\text{Ca}_5(\text{AsO}_4)_3(\text{OH})$	-11.66
	Farmacolita	$^1\text{Ca}(\text{HAsO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	-2.90
	Weilita	$^1\text{CaHAsO}_4$	-9.94
	Cd	Otavita	CdCO_3
CdSO_4			-7.86
Fe	Siderita	FeCO_3	-1.53
	Simplesita	$^1\text{Fe}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	-1.66
Zn		ZnCO_3	-0.35
	Adamita	$^1\text{Zn}_2(\text{AsO}_4)\text{OH}$	-31.17

		Zn ₃ AsO ₄ ·2.5H ₂ O	-4.48
	Köttigita	¹ Zn ₃ (AsO ₄) ₂ ·8H ₂ O	0.41
		Zn ₄ (OH) ₆ SO ₄	-7.00
	Bianchita	ZnSO ₄ ·6H ₂ O	-3.97
	Hidrocincita	Zn ₅ (OH) ₆ (CO ₃) ₂	-3.86
	Goslarita	ZnSO ₄ ·7H ₂ O	-3.73
<hr/>			
Si	Cuarzo	SiO ₂	0.37

Superíndices corresponden a valores de K reportados por:

¹Drahota and Filippi (2009)

²Alexandratos *et al.* (2007)

³Zhu *et al.* (2005)

Los IS sugieren algunos mecanismos de remoción para algunos elementos, *e.g.* el incremento del pH podría haber ocasionado la formación de Al(OH)_{3am} o basaluminita, como ha sido sugerido por Rötting *et al.* (2007); posteriormente conforme transcurra la cristalización quizá se formen arreglos cristalinos más definidos como alunita, gibbsita o incluso caolinita. El IS de la calcita indica su disolución. El Zn podría haberse removido por sorción sobre la calcita o bien, por formación de köttigita cuyo IS indica condiciones de equilibrio (precipitación-disolución); además esta fase ya ha sido encontrada en algunos STP (Mattes *et al.*, 2011) aunque no se describen pruebas cinéticas para estimar el tiempo necesario para su formación. El Cd, al igual que el Zn, podría haberse removido por sorción en la calcita, como ha sido mencionado por Zachara *et al.* (1991); de acuerdo a estos autores, la sorción de Cd y Zn, se favorece a pH's de 7 a 9 sin la formación de precipitados como Me-carbonato y/o Me-hidróxido, el mecanismo de sorción sugerido es por un intercambio de cationes en la superficie (Ec. 8.13):



De acuerdo a estos autores los elementos con radio iónico mayor al Ca²⁺ (*e.g.* Ba, Sr), son débilmente sorbidos por la calcita, mientras que los elementos con el radio iónico menor al

Ca^{2+} (e.g. Cd, Mn, Zn, Co y Ni) muestran un mayor grado de sorción. De estos últimos, tanto el Cd como el Mn presentaron una cierta sorción irreversible, en contraste el Zn, Co y Ni sugieren una sorción reversible. La información anterior podría sugerir, con respecto al experimento realizado en esta tesis, que el Cd podría encontrarse estable en la estructura de la calcita y el Zn en un estado cuasiestable donde podría ocurrir nuevamente su liberación hacia el seno de la solución.

Por otra parte, el experimento fue diseñado para remover todo el As de la solución; sin embargo, sólo se alcanzó disminuir la concentración en ~57 %, lo que podría relacionarse a la presencia de otros iones que compiten por los sitios de sorción (e.g. SO_4^{2-} , F^-) o los mismos bicarbonatos. De acuerdo a Alexandratos *et al.* (2007) el arseniato podría incorporarse a la estructura de la calcita o adsorberse superficialmente. En el primer caso, no es posible una sustitución directa del AsO_4^{3-} por el CO_3^{2-} por la diferencia de carga, por lo tanto se propone una posible incorporación de As(V) en la forma HAsO_4^{2-} en lugar de CO_3^{2-} . En el caso de la adsorción del As(V), la molécula de AsO_4 se encuentra asociada al Ca, formando posiblemente distintos complejos de esfera interna como: bidentados mononuclear, monodentados mononuclear, bidentados binuclear, monodentados binuclear, y dos formas tridentadas con diferentes orientaciones de los ejes que forman la molécula tetraédrica del arseniato (Figura 8.29).

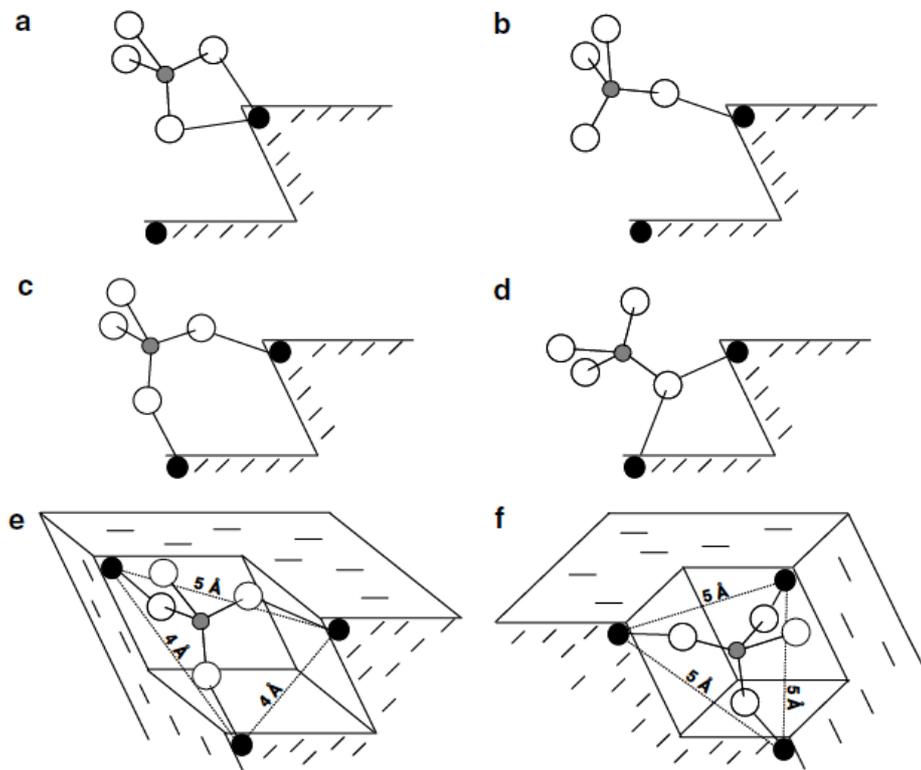


Figura 8.29 Ilustración de posibles complejos de esfera interna formados por la adsorción de arsenato en calcita: a) Bidentado mononuclear b) monodentado mononuclear, c) bidentados binuclear, d) monodentados binuclear e y f) tridentadas con diferentes orientaciones de los ejes que forman la molécula tetraédrica del arseniato. El círculo negro representa los átomos de Ca, el círculo blanco representa los átomos de oxígeno y el círculo gris representa el átomo de As (Alexandratos *et al.*, 2007).

Comparando de manera general las remociones de As obtenidas en los tratamientos en lote, los lixiviados de CMZ que representan el caso más extremo, presentaron la mayor remoción de dicho elemento, esto debido a al exceso de HFO formados por la cantidad de Fe(III), en cambio SMN presenta menores remociones dada su menor cantidad de Fe(III) y en este caso la calcita juega un papel importante en su retención. El otro punto sobresaliente es que el F^- se remueve cuando la acidez no es tan extrema como en el caso de los lixiviados de SMN, en cambio en presencia de mayo acidez como en el caso de los lixiviados de CMZ existe un aporte. Esto se discutirá más adelante. Una vez concluidos los experimentos de tratamiento de los lixiviados de CMZ y de SMN en lote, se continuó con los experimentos en columna, cuyos resultados se describen a continuación.

8.10 Tratamiento en columnas de los lixiviados de CMZ y SMN

La etapa experimental continuó con el tratamiento de lixiviados en columnas de percolación, las cuales se observan en la Figura 8.30 ensambladas, rellenas con KIT1 y momentos antes del comienzo de los experimentos de tratamiento. En el fondo de la imagen se aprecian los lixiviados y las bombas que suministraron el flujo. El bidón más oscuro corresponde a los lixiviados de CMZ y el más claro a SMN.



Figura 8.30 Columnas que simulan un sistema de tratamiento pasivo (barrera geoquímica) rellenas con roca KIT1 y listas para comenzar a funcionar.

8.10.1 Estimación de los distintos tiempos de residencia en columnas

Una vez ensambladas las columnas y previo al tratamiento se estimaron los tiempo de residencia en cada una de ellas, para ello se siguieron los pasos sugeridos por Cravotta (III) (2008), el tiempo de residencia se define como (Ec. 8.14):

$$t_r = \frac{\text{Volumen}(V)}{\text{Flujo}(Q)} \quad (8.14)$$

El volumen mencionado en la Ec. 8.14 debería corresponder al volumen de la columna disponible para el fluido, por lo que éste sería la diferencia entre el volumen de la columna debido a sus dimensiones (V_c) menos el volumen que ocupa la caliza, este último es el

cociente entre la masa de la caliza (M) y la densidad de la misma (ρ), como se ilustra en la Ec. 8.15.

$$V = V_c - \frac{M}{\rho} \quad 8.15$$

Las diferentes columnas tuvieron diferente masa y por lo tanto varió el tiempo de residencia, la Tabla 8.17 resume los tiempos de residencia obtenidos para las diferentes columnas y su respectiva masa de caliza, para el cálculo se consideró el volumen dado por las dimensiones de la columna ($3,181 \text{ cm}^3$), la densidad de la roca de 2.35 g/cm^3 , aportada por los estudios de porosidad (c.f. Sección 8.5.4) y el flujo propuesto inicialmente ($0.34 \text{ cm}^3/\text{min}$). Para los cálculos se consideró la densidad aparente, ya que considera la porosidad de la roca y por lo tanto los espacios dentro de ella.

Tabla 8.17 Tiempos de residencia estimado para los lixiviados y cantidad de masa para cada columna

Columna	M (g)	t_r (h)
Columna 1 (CMZ)	3,355	86
Columna 2 (CMZ)	3,314	87
Columna 3 (SMN)	2,307	108
Columna 4 (SMN)	2,407	106

El tiempo de residencia es de por lo menos tres días para el caso de CMZ y por lo menos cuatro días para SMN (Tabla 8.17), a mayor masa los tiempos de residencia disminuyeron, esto se debe al planteamiento de la Ec. 8.14 si la masa aumenta el cociente será mayor, V mayor y el t_r mayor, si la masa disminuye el V será pequeño y el t_r disminuye. puesto que la caliza ocupa mayor volumen y disminuye el volumen de la columna disponible para el líquido.

8.10.2 Tratamiento en columnas de lixiviados de CMZ

Aunque ya habían sido caracterizados los lixiviados de CMZ y de SMN en etapas anteriores, para el caso de CMZ se llevaron a cabo dos análisis a lo largo de las semanas de

tratamiento para tener un mayor control sobre las concentraciones de entrada de los elementos en las columnas. La concentración de entrada de los lixiviados de CMZ se reporta en la Tabla 8.18.

Tabla 8.18 Concentraciones de entrada a las columnas de los lixiviados de CMZP2, los valores representan la media de los tres monitoreos realizados a los lixiviados de entrada.

Especies	C_{en} (mg/L)
As	34 ± 4
Fe	645±60 (85 % Fe(III))
Cd	1.28±0.11
Zn	164±38
SO ₄	3098±436
Ca	419 ± 36
F	0.64 ± 0.14
Cl	0.15 ± 0.05
Pb	DLD
Al	22 ± 0.7
Na	DLD
K	DLD
SiO ₂	48±6
Parámetros	
Ph	2.5 ± 0.2
Conductividad (mS/cm)	2.69 ± 0.3
Acidez neta (mg CaCO ₃ /L)	2020

Una de las columnas (C1) operó durante 8 semanas, tiempo en el que ocurrió una pérdida completa de conductividad hidráulica; que fue atribuida a la distribución espacial del material de relleno, ya que en esta columna se colocó material más fino en la parte superior tratando de favorecer la disolución antes que la pasivación superficial de las partículas de roca. Otra columna (C2) operó durante 14 semanas, tiempo en el que se observó una pérdida completa de la permeabilidad hidráulica. La pérdida gradual de la conductividad hidráulica fue atribuida a la formación de precipitados ricos en Fe(III). La Figura 8.31a muestra la acumulación de lixiviados en la parte superior ocasionada por la pérdida de la permeabilidad, también pueden apreciarse precipitados de tonalidad rojiza, característica de

precipitados ricos en Fe(III). La Figura 8.31b muestra, después de desensamblar las columnas, la imagen de los precipitados formados; causantes de la pérdida de la conductividad hidráulica.

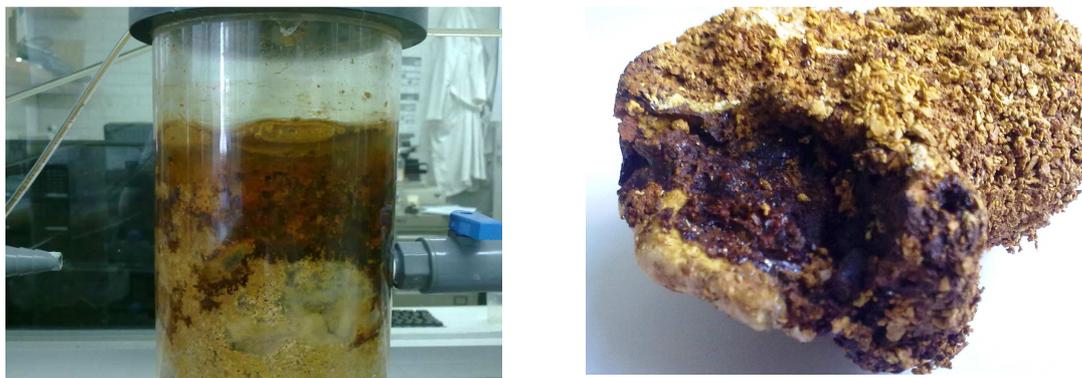


Figura 8.31 a) Imagen que muestra la acumulación de los lixiviados en la parte superior debido a la pérdida de la conductividad hidráulica por la formación de precipitados (en tono rojo), característicos de la presencia de Fe(III). b) Imagen posterior al desensamble de la columna con presencia de precipitados rojizos.

El comportamiento del Ca, SO_4 , pH y conductividad se muestra en la Figura 8.32. En ambos casos (C1 y C2) el Ca osciló aproximadamente entre 750 y 1000 mg/L, mayor que la concentración de entrada (419 ± 36 mg/L), incremento ocasionado por la disolución de la roca caliza (*cf.* Ecs. 2.22, 2.23 y 2.24). La concentración de los sulfatos osciló alrededor de 2000 mg/L, disminuyendo cerca de 1000 mg/L en comparación con la concentración de entrada (3048 ± 436 mg/L). Únicamente en ambas columnas se aprecia un decaimiento abrupto en la semana dos cuando la concentración disminuye hasta valores entre 800 y 900 mg/L. La disminución del sulfato podría deberse a la sobresaturación y formación de fases como yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) y/o schwertmannita ($\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$) ó incluso este anión podría haberse sorbido en la superficie de la caliza (Kontrec *et al.*, 2004) y/o en los hidróxidos férricos (Harrison y Berkheiser, 1982) . El pH se mantuvo entre 6 y 8, neutralizando la acidez de entrada ($\text{pH} = 2.5 \pm 0.2$). La conductividad eléctrica disminuyó de 4.2 mS/cm a valores alrededor de 3 mS/cm. El aporte de iones Ca^{2+} y carbonatos (HCO_3^-) por la disolución de la caliza, contribuyen a la conductividad eléctrica, por ello ésta solo alcanza una disminución del ~29%.

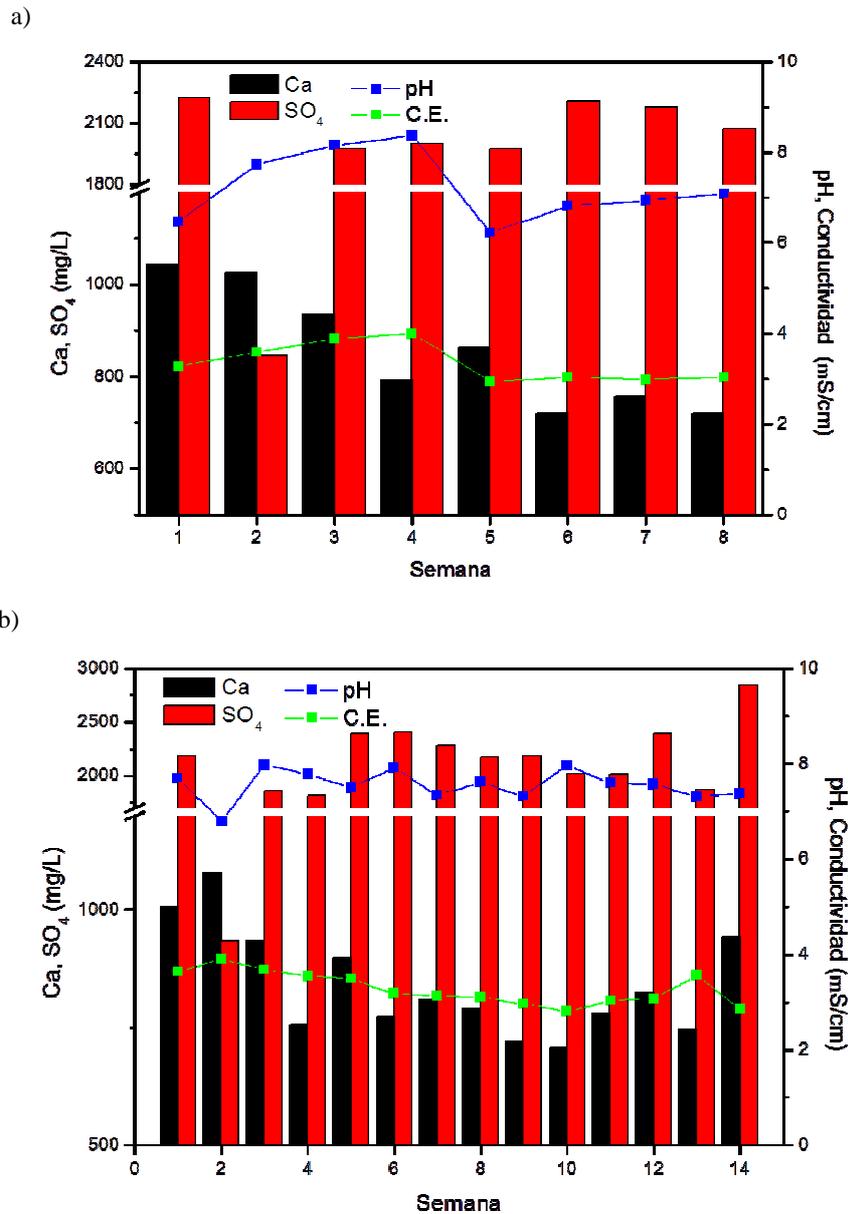
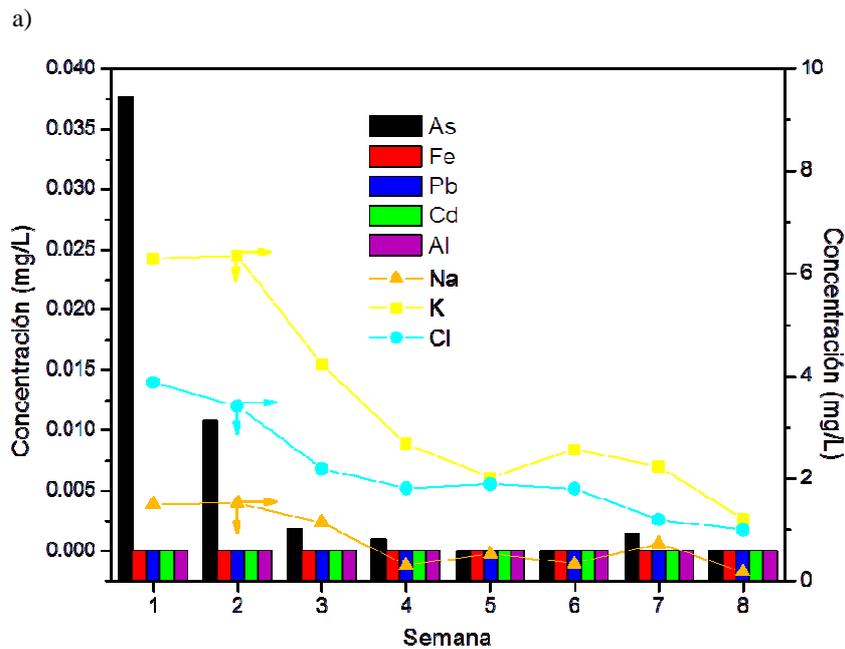


Figura 8.32 Concentraciones de Ca, SO₄²⁻, pH y conductividad durante el tratamiento de los lixiviados de CMZP2 con KIT1. a) C1, 8 semanas de tratamiento, hasta la saturación y pérdida de conductividad hidráulica
 b) C2, 14 semanas de tratamiento hasta la saturación y pérdida de la conductividad hidráulica.

La Figura 8.33 muestra las concentraciones de As, Fe_T, Pb, Cd, Al, Na, K y Cl; en ambos casos disminuyeron las concentraciones de As, Fe_T, Pb, Cd y Al eficientemente. El As decreció de 34 mg/L a valores cercanos a cero, alcanzando un valor máximo en la C1 de 0.37 mg/L, en tanto el Fe, Pb, Cd y Al se mantuvieron debajo del límite de detección en las semanas de tratamiento, esto representó eficiencias de remoción cercanas al 99%. Aunque

el Pb no se detectó en los lixiviados se consideró pertinente monitorearlo dado que los análisis realizados en la caracterización de las rocas mostraron la presencia de este elemento en KIT1 (cf. Tabla 8.4); sin embargo, los resultados mostraron que no representa un problema durante el tratamiento, manteniéndose debajo del límite de detección. En ambas columnas los iones Na, K y Cl⁻ se incrementaron respecto a la concentración de entrada; sin embargo, conforme pasaron las semanas su concentración fue disminuyendo, este comportamiento podría deberse a que las fases portadoras de estos elementos fueron solubilizándose, o bien debido a algún intercambio iónico, dado que la roca posee un 23% de impurezas que podrían estar constituidas por minerales con dicha capacidad; estos elementos fueron agotándose conforme transcurrió la experimentación ó bien se alcanzó la sobresaturación de algunas fases sólidas y los elementos fueron retenidos dentro de las columnas.



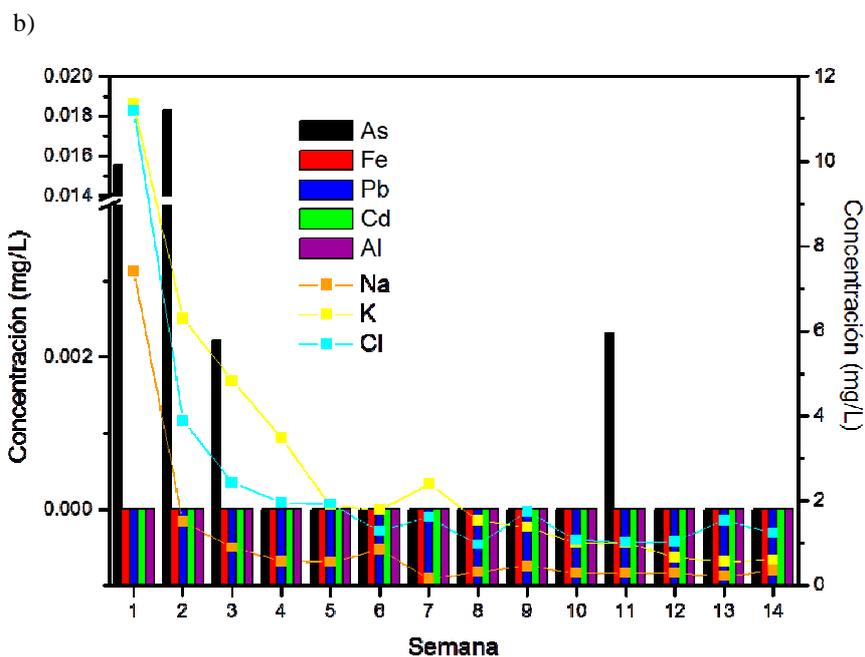


Figura 8.33 Concentraciones de As, Fe, Pb, Cd, Al, Na, K y Cl⁻ durante el tratamiento de los lixiviados de CMZP2 con KIT1. a) C1, 8 semanas de tratamiento, hasta la saturación y pérdida de conductividad hidráulica b) C2, 14 semanas de tratamiento hasta la saturación y pérdida de la conductividad hidráulica.

El comportamiento de los iones Zn, F y del SiO₂ para ambas columnas se presenta en la Figura 8.34; el Zn disminuye su concentración con respecto a la de entrada (164 ± 38 mg/L) durante las primeras 3 semanas, obteniéndose concentraciones a la salida por debajo de los 4 mg/L. A partir de la semana 4 ambas columnas presentan un incremento en la concentración de Zn y presentan fluctuaciones a lo largo del tratamiento lo cual podría deberse a distintos procesos entre ellos sorción/desorción y precipitación/disolución. En ambas columnas el SiO₂ no muestra un cambio en la primera semana de tratamiento con respecto a la concentración de entrada (48 ± 6 mg/L); sin embargo, después comienza a disminuir y muestra un comportamiento estable conforme transcurre el tiempo, alrededor de 8 mg/L, lo que podría deberse a alguna sobresaturación y formación de fases sólidas. Las concentraciones de fluoruro fluctuaron en la columna que operó por 8 semanas; sin embargo, en la que operó por 14 semanas las concentraciones a la salida de la columna mostraron una tendencia a incrementarse. Este hecho indica que la disolución de las rocas en el medio ácido podría aportar fluoruros al medio ambiente. De acuerdo a los resultados

obtenidos, si se considera un pH alrededor de 7 y la máxima concentración de Zn, entonces la acidez neta alcanza valores de 28 mg/L como CaCO_3 lo que representa una remoción de al menos el 98%.

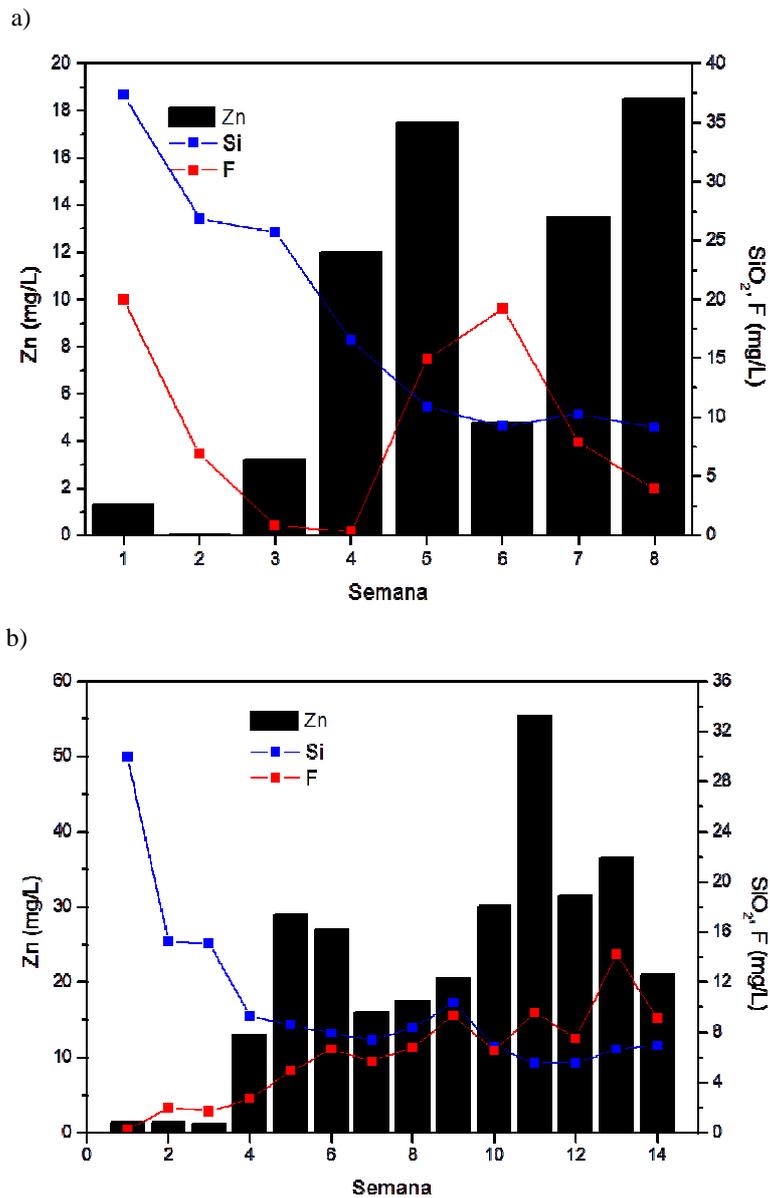


Figura 8.34 Concentraciones de Zn, Si (Como SiO_2) y F durante el tratamiento de los lixiviados de CMZP2 con KIT1. a) C1, 8 semanas de tratamiento, hasta la saturación y pérdida de conductividad hidráulica b) C2, 14 semanas de tratamiento hasta la saturación y pérdida de la conductividad hidráulica.

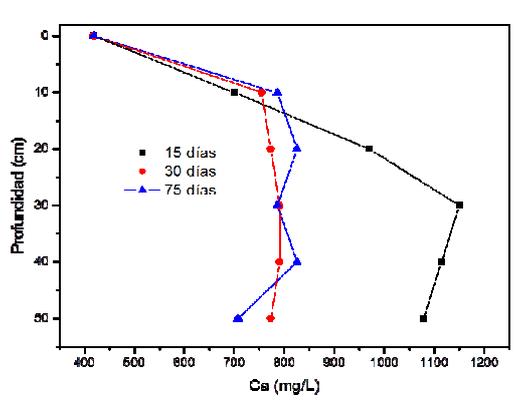
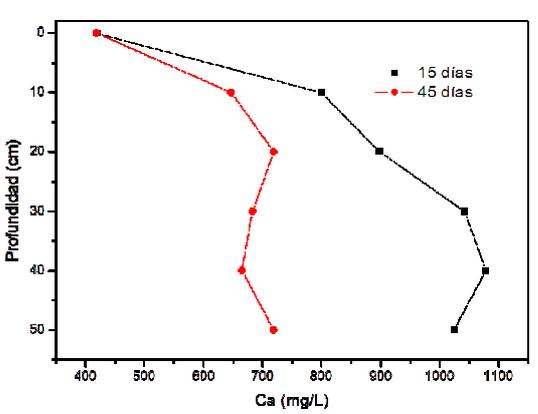
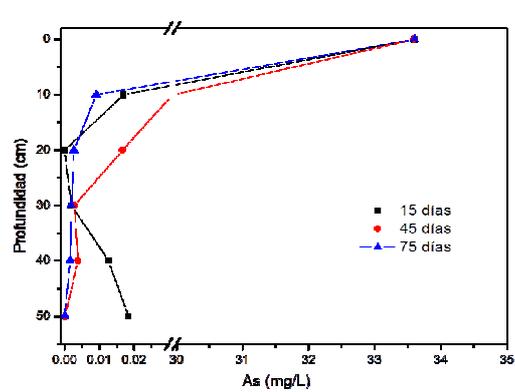
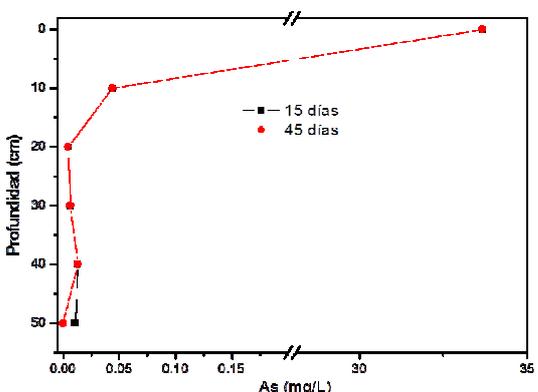
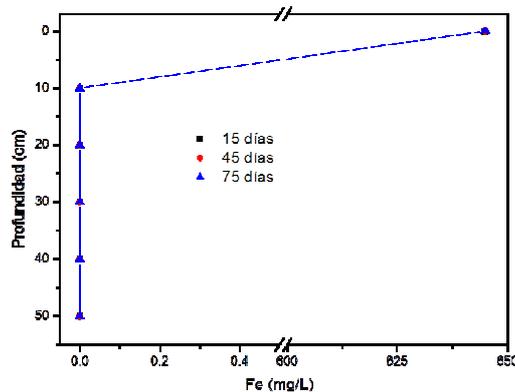
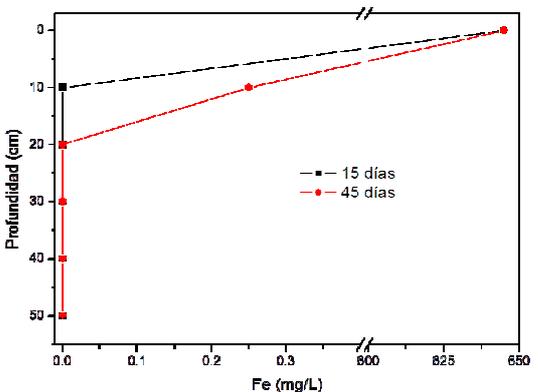
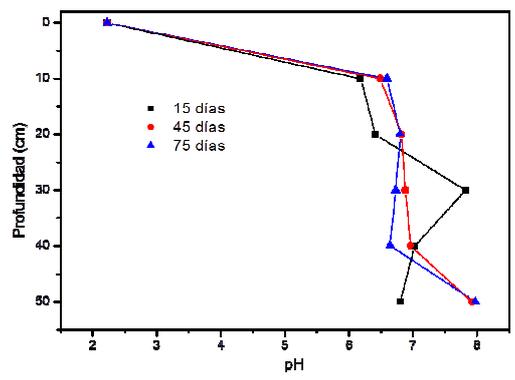
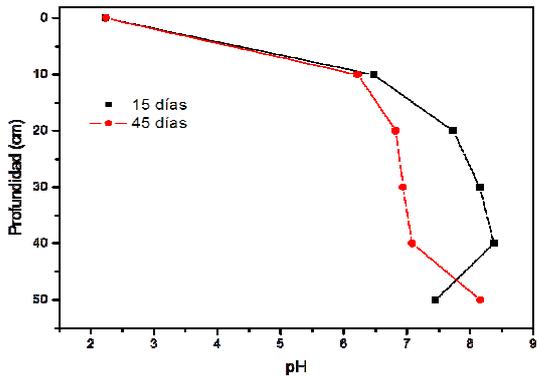
Si se consideran los valores anteriores como las concentraciones de salida y consecuentemente la descarga de un sistema de tratamiento se pueden comparar con la NOM-001-ECOL-1996 (DOF, 1996) que establece una serie de requisitos que debe de cumplir el agua residual proveniente de la industria, para que sea descargada en bienes nacionales, como por ejemplo ríos que se utilicen para riego agrícola. Entre los límites máximos se encuentran:

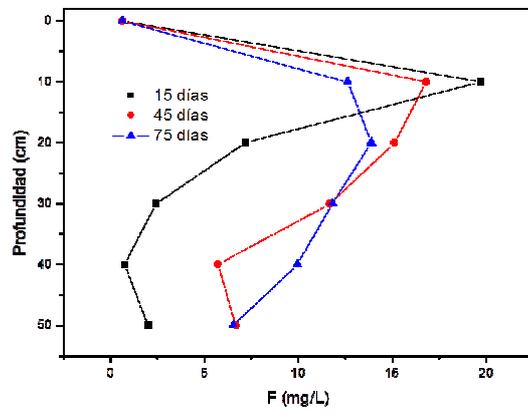
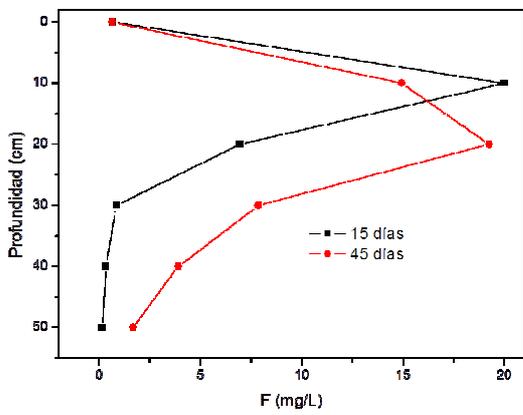
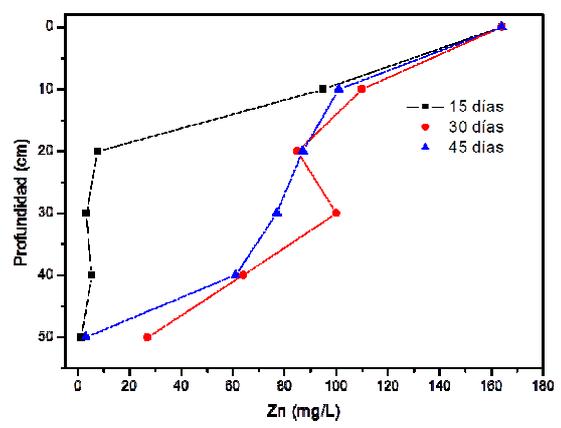
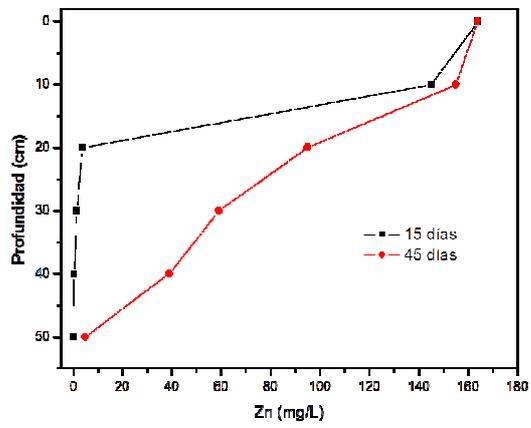
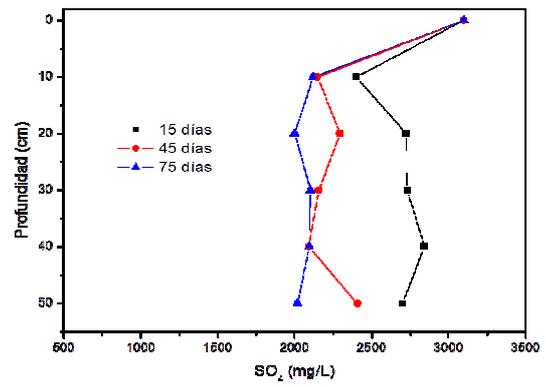
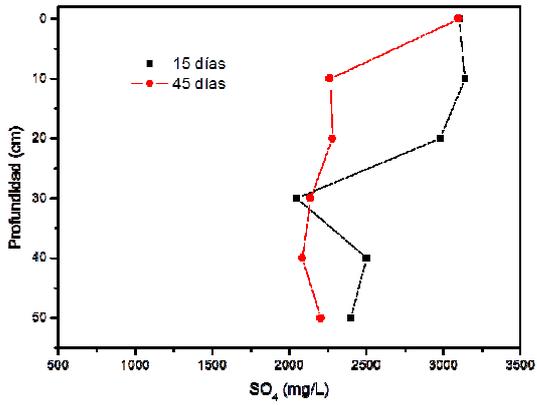
- Arsénico (en mg/L): Promedio mensual 0.2, promedio diario 0.4
- Cadmio (en mg/L): Promedio mensual 0.2, promedio diario 0.4
- Plomo (en mg/L): Promedio mensual 0.5, promedio diario: 1
- Zinc (en mg/L): Promedio mensual 10, promedio diario: 20

La comparación indica todas las concentraciones, con excepción del Zn, se encuentran dentro de la norma, este elemento sería el único que requeriría un tratamiento de remoción posterior.

Los perfiles del pH e iones As, Fe, Cd, Ca, SO_4^{2-} , F^- , Zn para ambas columnas para distintos tiempos se presentan en la Figura 8.35. El pH se incrementa en los primeros 10 cm de la columna, posteriormente aparecen ligeras fluctuaciones; sin embargo, los valores se encuentran cercanos a la neutralidad aproximadamente entre 6.5 y 8 y se mantienen durante todo el tiempo de operación. La concentración de Fe disminuye prácticamente en su totalidad en los primeros 10 cm de las columnas, hecho asociado al pH, ya que el Fe(III) precipita a un pH cercano a 3.5; además, en esta región de la columna se observaron las tonalidades rojizas, indicativo de la presencia de precipitados ricos en Fe(III). Por su parte, el As disminuye considerablemente con respecto a la concentración de entrada (34 mg/L) manteniéndose por debajo de 0.05 mg/L a lo largo de las columnas, alcanzando eficiencias de remoción cercanas al 99%. La elevada remoción del As podría estar asociada a procesos de sorción debido a la formación de hidróxidos férricos tal como se ha reportado en la literatura (Dzombak y Morel 1990; Stumm y Morgan, 1996) y como se demostró en los experimentos en lote realizados anteriormente (*cf.* Sección 8.8). Por su parte, la concentración del Ca muestra una tendencia a incrementarse durante los primeros 15 días

de tratamiento y también ligeros incrementos a mayores profundidades, si se considera que la acidez fue neutralizada en los primeros 10 cm de la columna (ver perfil de pH); entonces dichos incrementos pueden deberse a una disolución del CaCO_3 al contacto con el agua como se muestra en la Ec. 2.24. La C1 no muestra una tendencia clara para el SO_4 debido al corto tiempo de tratamiento; dicho comportamiento puede distinguirse mejor en C2, en donde los resultados de los muestreos realizados indica que ocurrió una ligera disminución en los primeros 10 cm de la columna, probablemente debido a la formación de yeso o schwertmannita y en los primeros 15 días se incrementa a partir de los 10 cm de profundidad, probablemente por sulfatos asociados a una fracción soluble de las calizas. En los siguientes muestreos se continúa observando una ligera disminución en los primeros 10 cm de la columna, posteriormente el ion SO_4 se mantiene prácticamente constante a lo largo de la columna. El comportamiento del Zn es complejo, y parece estar asociado a dos fases mineralógicas diferentes; como ya se mencionó el Fe es estabilizado en los primeros 10 cm de las columnas, este comportamiento es el que presenta parcialmente el Zn, por lo que podría estar asociado a los HFO; sin embargo, como puede apreciarse en los primeros 15 días continúa su remoción hasta casi su totalidad en los siguientes 10 cm, lo que indica que el CaCO_3 podría estar relacionado parcialmente con la remoción del Zn vía adsorción o bien podría ocurrir la formación de una fase de Zn como ZnCO_3 . Conforme transcurre el tiempo, a los 45 y 75 días, en la parte superior (formación de HFO) continuó la remoción de Zn; sin embargo, en los 20 cm se presentó una menor retención del mismo, lo que podría deberse a una saturación de los sitios de adsorción del CaCO_3 por lo que el Zn tiene que retenerse a mayores profundidades, donde el CaCO_3 no ha sido saturado con este elemento. El Cd, muestra un comportamiento un tanto similar al Zn, se remueve en los primeros 10 cm de la columna, zona de formación de los HFO y posteriormente la fracción remanente es removida en los siguientes 10 cm de la columna, por lo que en esta zona es probable que se encuentre asociado al CaCO_3 . El F⁻ muestra un incremento en la concentración mayor a 12 mg/L en los primeros 10 cm para ambas columnas, lo cual podría asociarse a una disolución ácida de algún mineral contenido en esta roca o bien a la liberación de F⁻ adsorbido en la superficie de la roca caliza y que se libera al momento de su disolución.





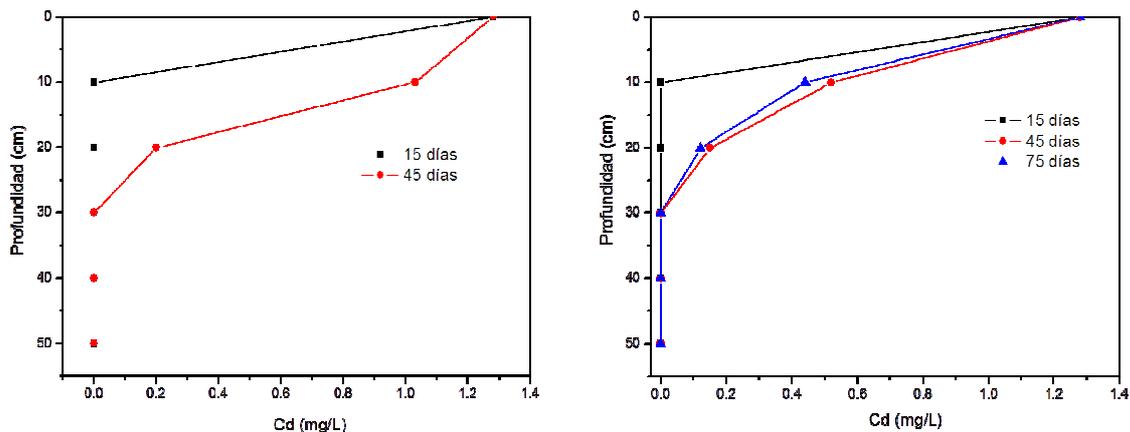


Figura 8.35 Perfiles del pH, As, Fe, Ca, SO₄, Zn, F⁻ y Cd, en C1 (izquierda) y C2 (derecha) durante el tratamiento de CMZP2 con KIT1.

Cabe mencionar que se realizó el monitoreo del ORP en los lixiviados obtenidos en los puertos de muestreo y a la salida de las columnas en dos ocasiones, el cual podría funcionar como parámetro para establecer algunos mecanismos de remoción de los elementos (tema discutido más adelante). Las lecturas mostraron valores de ORP entre 590 y 643 mV/SHE, lo que indica que prevalecieron condiciones oxidantes y que no se favorece la formación de fases como sulfuros.

8.10.3 Tratamiento en columnas de lixiviados de SMN

El caso del tratamiento de los lixiviados de SMN en las columnas se presenta a continuación. La Tabla 8.19 muestra las características y la composición de los lixiviados (correspondiente a tres distintos análisis). El Fe(III) se encontró debajo del límite de detección, por lo que se asumió que el Fe_T corresponde a Fe(II).

Tabla 8.19 Concentraciones de entrada a las columnas de los lixiviados de SMNP2, los valores representan la media de los tres monitoreos realizados a los lixiviados de entrada.

Especies	C_{en} (mg/L)
As	10 ± 2
Fe _T	303 ± 8
Cd	1.05 ± 0.08
Zn	208 ± 35
SO ₄	2281 ± 119
Ca	471 ± 4
F	4.5 ± 0.7
Cl	0.25 ± 0.05
Pb	DLD
Al	46 ± 0.6
Na	DLD
K	DLD
SiO ₂	71 ± 6
Parámetros	
pH	3.42 ± 0.16
Conductividad (mS/cm)	3.02 ± 0.36
Acidez neta (mg CaCO ₃ /L)	1137

Dos columnas trataron los lixiviados anteriores, ambas funcionaron por 20 semanas y en comparación con las de CMZ, no mostraron problemas visibles de conductividad hidráulica. Este hecho fue atribuido a una menor concentración de Fe, lo que evitó la formación de hidróxidos en cantidad suficiente para producir una disminución significativa de la conductividad hidráulica. No obstante, sí se observaron precipitados rojizos en los primeros 10 cm, como se muestran en la Figura 8.36, la cual muestra además el desensamble de una de las columnas.



Figura 8.36 Desensamble de una de las columnas de tratamiento de lixiviados de SMN, la tonalidad roja se debe a la formación de precipitados en esa parte de la columna.

El comportamiento del Ca, SO₄, pH y conductividad eléctrica se muestran en la Figura 8.37. El pH aumentó de 3.42 en la entrada a valores cercanos a la neutralidad a la salida del tratamiento, entre 7 y 8 en ambos casos. El pH ácido a la entrada originó la disolución de la caliza y un incremento en la concentración de Ca (entre 700 y 900 mg/L) con respecto a la de entrada (471 ± 4 mg/L). En ambos casos los sulfatos no mostraron alguna tendencia en su comportamiento, los valores fluctuaron durante las 20 semanas de tratamiento. Únicamente durante las primeras 4 semanas tuvo una ligera y aparente retención; sin embargo, en la quinta semana su concentración volvió a incrementarse y mantuvo fluctuaciones a través del tiempo, los valores máximos alcanzaron cerca de 2500 mg/L, muy cercanos a la concentración de entrada considerando el límite superior de la desviación estándar (2400 mg/L). Este comportamiento podría indicar que existe formación y disolución de fases inestables ricas en este elemento, o bien que existe una adsorción en KIT1 que podría ser un tanto física, por lo que es reversible y después de un tiempo podría desorberse de la roca. Pese a que hubo remociones de distintos elementos como se discutirá a continuación, la conductividad eléctrica no registró cambios; lo que podría asociarse a que no existió remoción de sulfatos y que existió aporte de iones Ca y bicarbonato por la disolución de la roca.

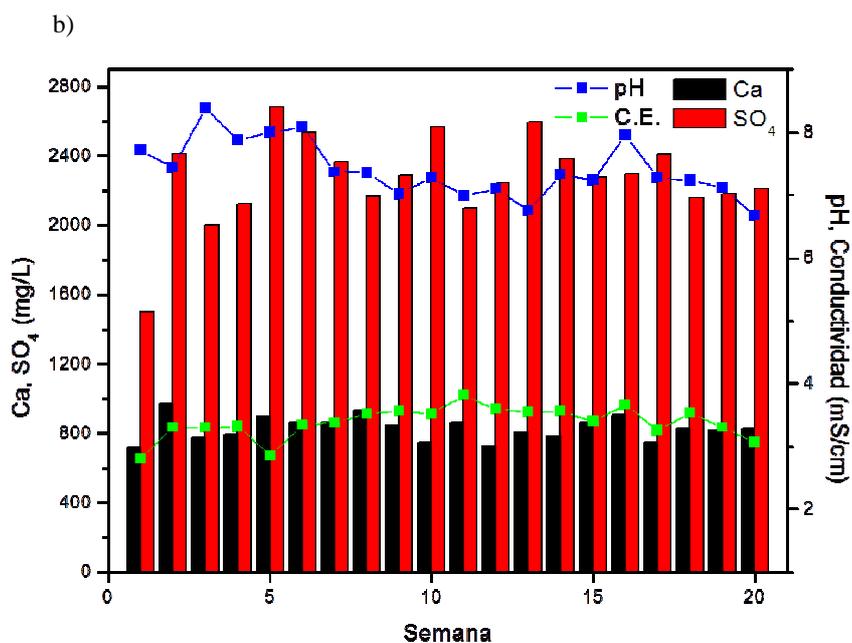
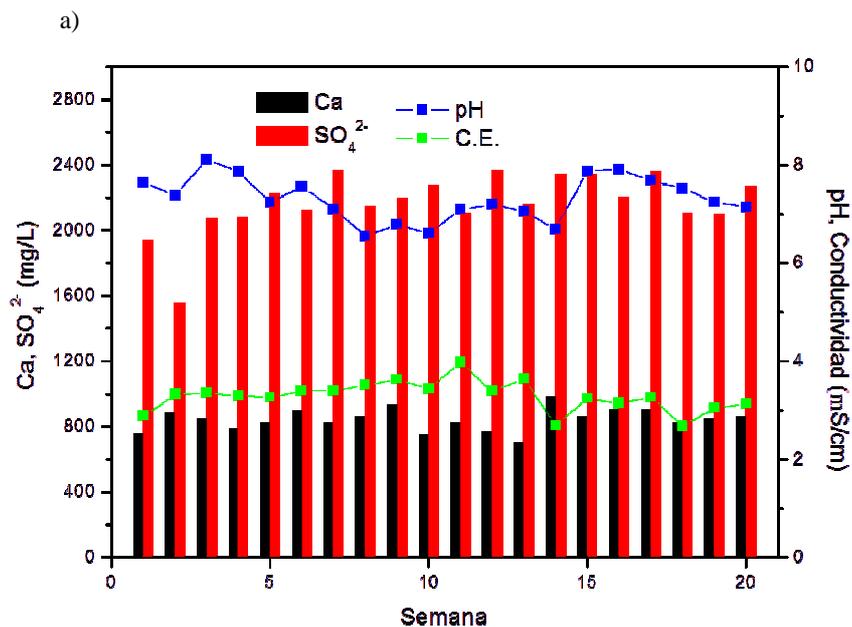
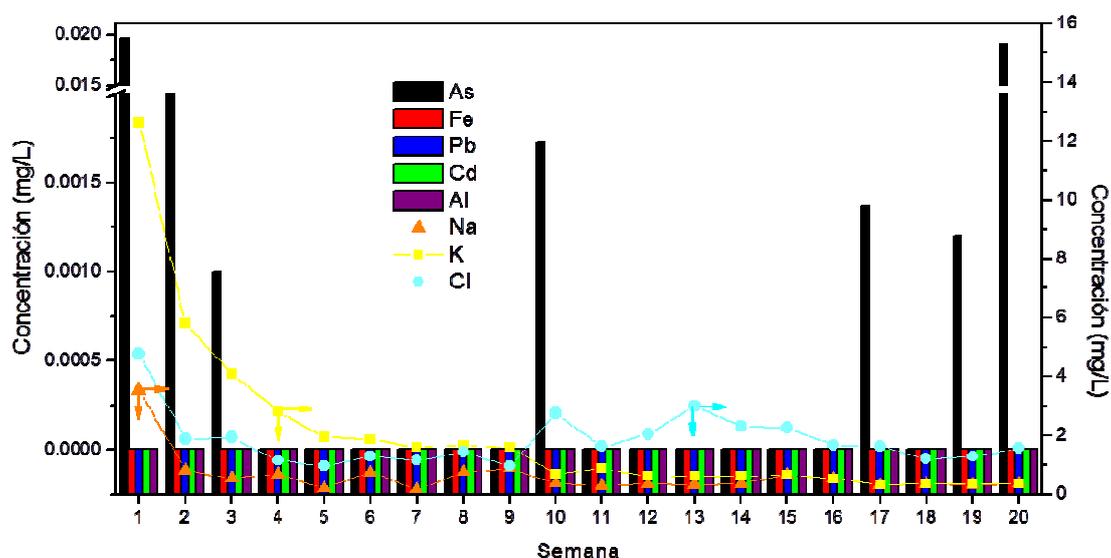


Figura 8.37 Concentraciones de Ca, SO_4 , pH y conductividad durante el tratamiento de los lixiviados de SMNP2 con KIT1 durante 20 semanas de operación: a) C3, b) C4.

La Figura 8.38 muestra las concentraciones de As, Fe_T , Pb, Cd, Al, Na, K y Cl; las concentraciones de Fe_T , Pb, Cd, Al se mantuvieron cercanas a cero mientras que las concentraciones de As mostraron ligeras variaciones con una concentración máxima a la

salida cercana a 0.020 mg/L, la cual no es significativa si se compara con el valor de entrada (10 ± 2 mg/L) e incluso se encuentra debajo del valor recomendado por la NOM-127-SSA1-1994 para agua de consumo humano (0.025 mg/L). Los iones Na y el K muestran un comportamiento similar, durante las primeras 4 semanas se incrementó la concentración de estos elementos con respecto a la inicial (DLD), a partir de la semana 5 el aporte es menor, este comportamiento podría indicar que el Na y el K se encuentran asociados a una fracción soluble, similar al observado en CMZ. El ion Cl tiene un comportamiento similar a los iones Na y K con una aportación inicial en ambas columnas (~ 5 mg/L) más grande que la concentración de entrada (0.25 mg/L) la cual va disminuyendo conforme transcurre el tiempo; sin embargo, la concentración se mantiene alrededor de 2 mg/L, hecho que podría indicar que la disolución de la caliza proporciona un ligero aporte de cloruros.

a)



b)

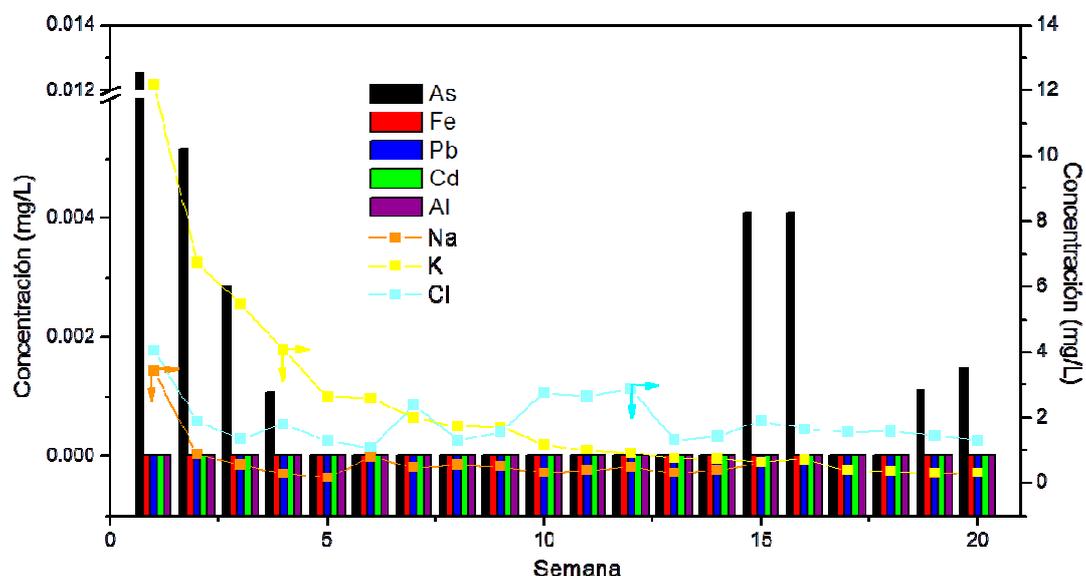
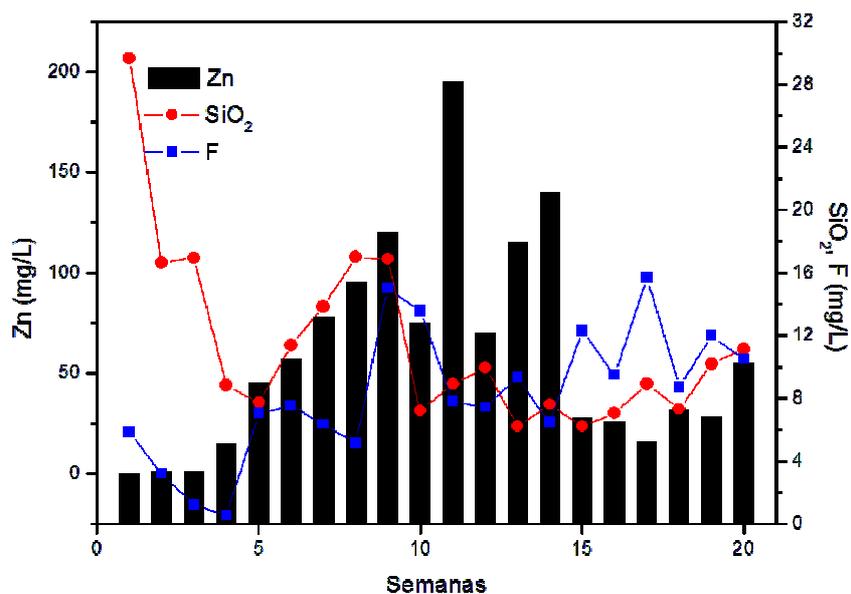


Figura 8.38 Concentraciones de As, Fe, Pb, Cd, Al, Na, K y Cl⁻ durante el tratamiento de los lixiviados de SMNP2 con KIT1. Durante 20 semanas de operación: a) C3, b) C4

El comportamiento del Zn, F y SiO₂ para ambas columnas se presenta en la Figura 8.39. En ambas columnas, en las primeras 3 semanas de tratamiento la concentración del Zn, se mantiene debajo de 1 mg/L, disminuyendo alrededor del 99% con respecto a la concentración de entrada (208 ± 35 mg/L); sin embargo, a partir de la cuarta semana se comienza a incrementar la concentración a la salida, esta tendencia se mantiene hasta la semana 11, donde alcanza concentraciones por encima de los 175 mg/L. Posteriormente, en la semana 12 existe nuevamente un decaimiento abrupto para ambas columnas, alcanzando los 70 y 35 mg/L respectivamente. A partir de esta semana existen fluctuaciones con incrementos y decrementos en las concentraciones de salida de las columnas; sin embargo, es menor a la concentración de entrada, por lo que su remoción ocurre de manera parcial. Este comportamiento se analiza con más profundidad en el análisis del perfil de concentración del Zn en las columnas, que se discute más adelante. Por su parte, el SiO₂ cuya concentración de entrada es de ~ 71 mg/L, mantiene fluctuaciones a lo largo del tratamiento; sin embargo, tiende a disminuir y a retenerse parcialmente conforme transcurre el tiempo de tratamiento, incluso parte de la concentración registrada podría provenir de la roca, la cual al disolverse podría liberar el SiO₂ contenido en la roca (7.78%, *cf.* Tabla 8.4).

El ion F⁻ muestra fluctuaciones con respecto al tiempo y los valores tienden a incrementarse con respecto al valor de entrada (4.5 ± 0.7 mg/L), alcanzando valores máximos de 17 mg/L en C2. Este comportamiento también se observó en el caso de CMZ, por lo que probablemente hay una contribución en la concentración de F⁻ durante la disolución de la roca.

a)



b)

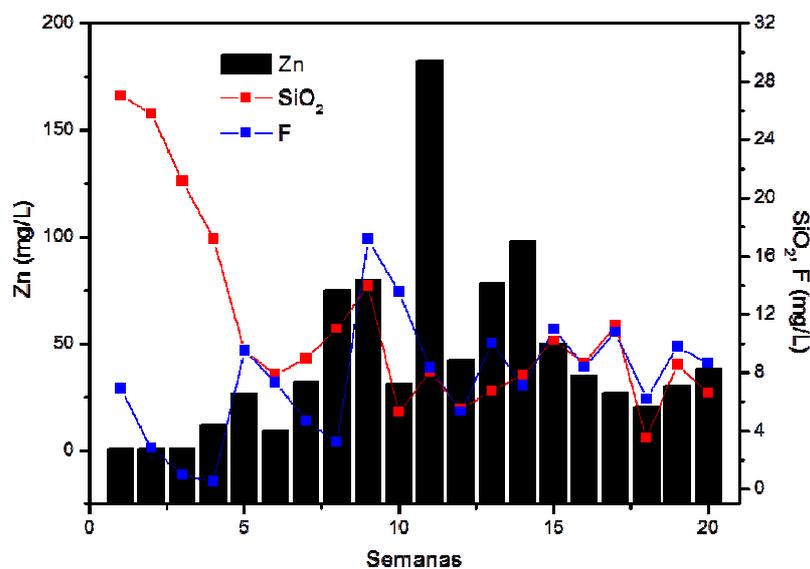


Figura 8.39 Concentraciones de Zn, SiO₂ y F durante el tratamiento de los lixiviados de SMNP2 con KIT1 durante 20 semanas de tratamiento. a) C3, b) C4.

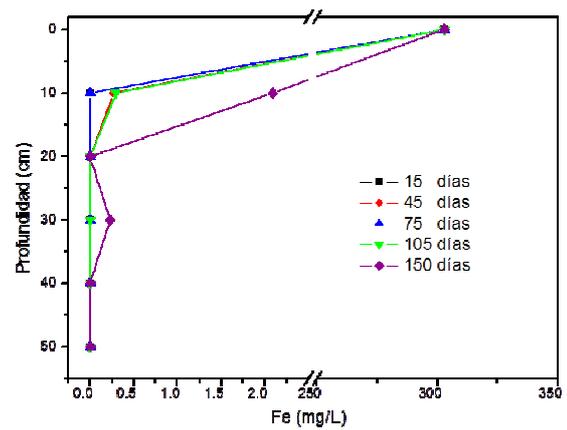
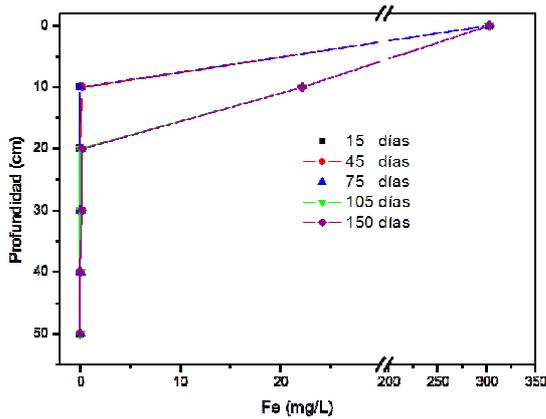
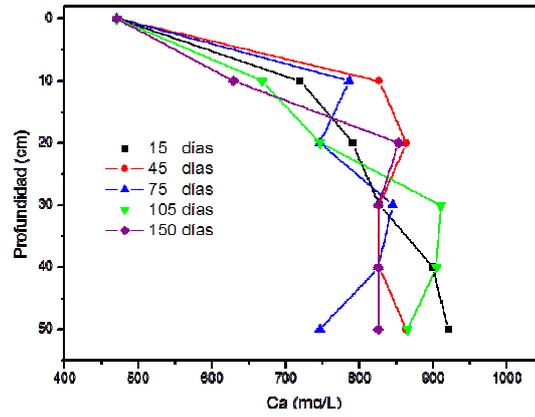
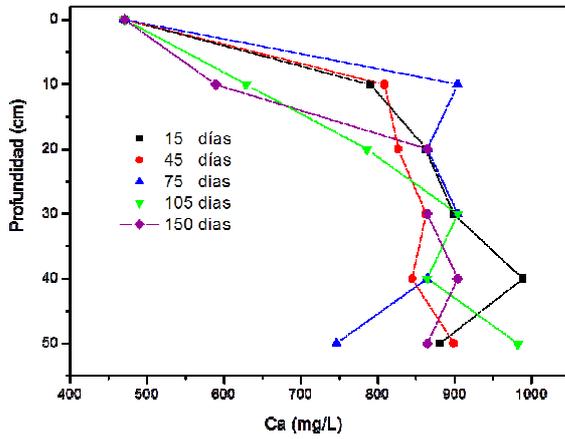
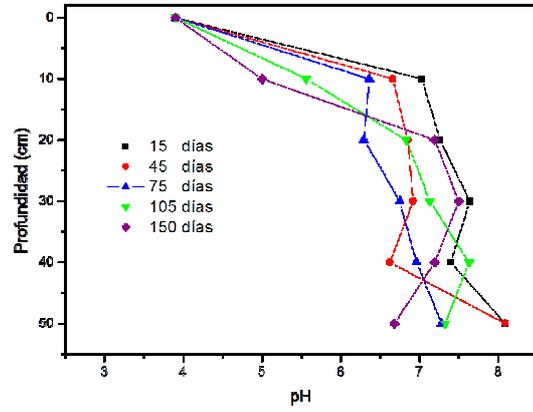
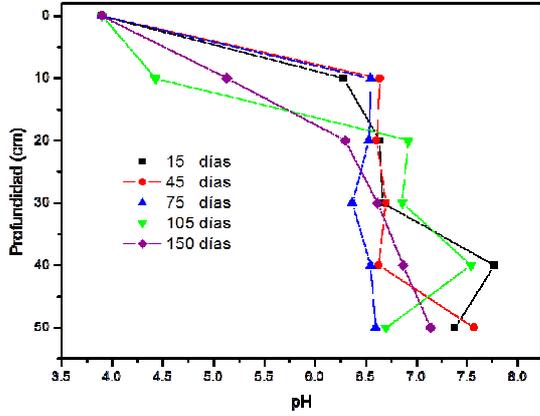
De manera similar al caso del tratamiento de los lixiviados de CMZ, los resultados fueron comparados con la NOM-001-ECOL-1996 (DOF, 1996) y de igual forma las concentraciones de As y Cd se encuentran dentro de la norma con excepción del Zn, el cual requeriría un tratamiento posterior.

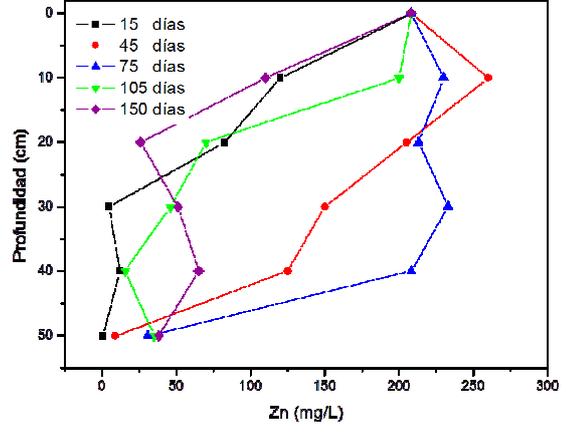
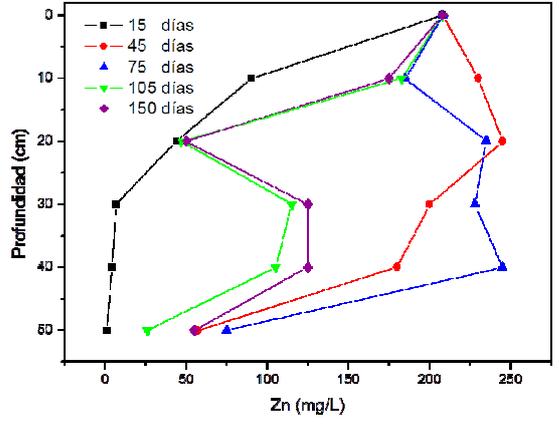
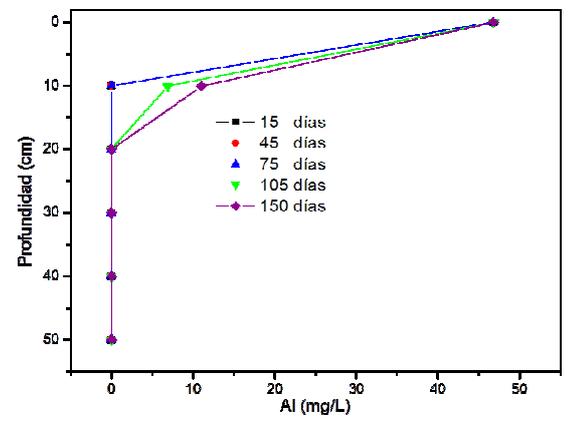
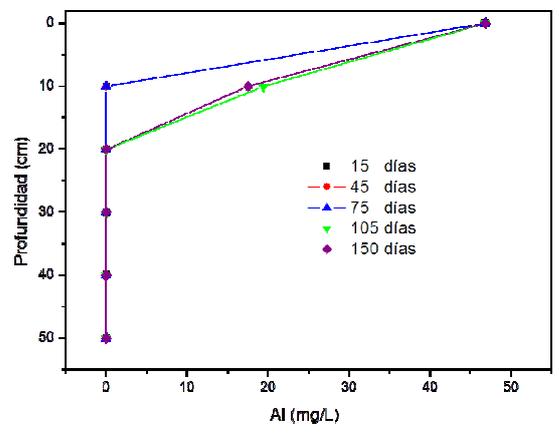
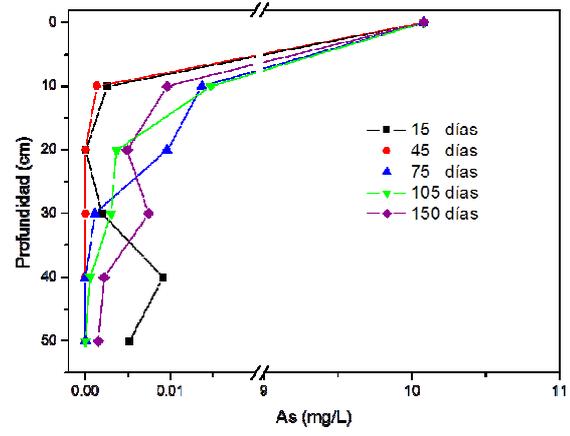
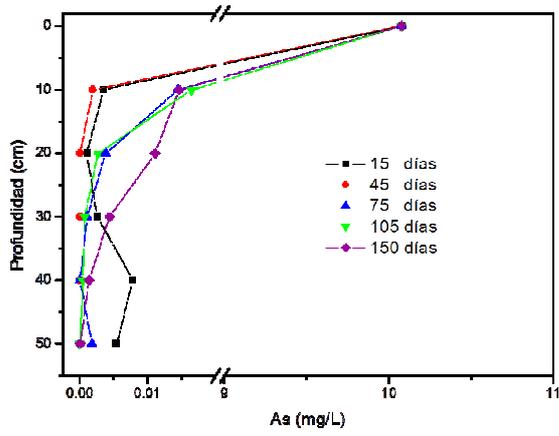
La Figura 8.40 muestra los perfiles para distintos elementos como pH, As, Fe, Ca, SO₄, Cd, F, Zn y Al para ambas columnas. Se aprecia que el pH se incrementa en los primeros 10 cm de la columna y muestra ligeras fluctuaciones; sin embargo, generalmente se mantiene entre 6.5 y 8. En ambas columnas, en los últimos dos muestreos (*i.e.* 105 y 150 días) y en los primeros 10 cm el pH disminuye e incluso tiene una tendencia a acidificarse. Esto puede deberse tanto al desgaste del material, así como a la pasivación superficial de la caliza, originada por los precipitados de Fe(III), lo que ocasionó una disminución de contacto entre las partículas de roca y los lixiviados ácidos. Cabe mencionar que aunque se consideró que no existe Fe(III) es muy probable que conforme se incrementó el pH el Fe(II) a la entrada se haya oxidado a Fe(III), este hecho se discutirá más adelante cuando se aborden los mecanismos de remoción. Los valores del pH vuelven a mantenerse cercanos a la neutralidad a mayores profundidades. El Ca muestra un incremento con respecto a la concentración inicial (471 mg/L) en los primeros 10 cm de la caliza, hecho originado por la disolución de la roca al entrar en contacto con el lixiviado ácido; sin embargo, a partir de los 105 días la aportación de Ca disminuye, fortaleciendo la hipótesis de que a partir de este tiempo existe un menor contacto entre la roca y el lixiviado por el desgaste de ésta o bien también podría ocurrir conjuntamente una pasivación de la superficie de la roca que le impide entrar en contacto con el medio ácido. El Fe prácticamente se remueve en su totalidad en los primeros 10 cm de la columna; sin embargo, ocurre una excepción a los 150 días de tratamiento en ambas columnas. En una alcanza valores de ~20 mg/L y en otra alrededor de 2 mg/L, este hecho podría estar relacionado, al igual que el pH, a la pasivación de las calizas por lo que la alcalinidad no es suficiente para favorecer la precipitación del Fe y en consecuencia la remoción como hidróxidos férricos. Esta parte será discutida más adelante, en la sección de mecanismos de remoción. La remoción prácticamente total del As se llevó a cabo en los primeros 10 cm de la columna, lugar donde se observó mayor presencia de hidróxidos, así también la caliza puede haber jugado un rol importante en la

retención vía sorción. El perfil del Al en ambas columnas indica que se mantiene debajo del límite de detección a lo largo de la prueba, únicamente en los últimos dos muestreos (105 y 150 días) y en los primeros 10 cm de las columnas se registraron concentraciones entre 7 y 20 mg/L, lo que se atribuye a que el pH en este punto y en este tiempo disminuyó, por lo que no fue suficiente para precipitar en su totalidad este elemento.

Por su parte el Zn, únicamente muestra un patrón de comportamiento definido, en ambas columnas, en los primeros 15 días de tratamiento; tiempo en el que se aprecia que conforme se incrementa la profundidad de las columnas disminuye su concentración con respecto a la de entrada; sin embargo, en los siguientes dos muestreos las concentraciones se incrementan y posteriormente vuelven a disminuir, con fluctuaciones a lo largo de las columnas. Este tipo de comportamiento podría sugerir procesos de desorción y/o disolución de alguna fase sólida no consolidada rica en Zn formada durante el tratamiento. Contrariamente al Zn, el Cd muestra una tendencia en su comportamiento, ya que tiende a disminuir conforme mayor es la profundidad de las columnas. Conforme se incrementa el tiempo de tratamiento, la retención en la parte superior de las columnas tiende a disminuir, hecho propablemente asociado a una saturación de los espacios de adsorción; sin embargo, aunque muestra una menor remoción en la parte superior se retiene a mayores profundidades (10-20 cm). El comportamiento del F⁻ podría sugerir diversas hipótesis sobre su origen y las fluctuaciones observadas en su concentración. La concentración se incrementa en los primeros 10 cm de las columnas, este importante aporte de F⁻ podría deberse a una disolución de alguna fase rica en F⁻ durante la interacción de KIT1 con el medio a un pH de 2.4, o bien a una desorción del F⁻ al momento en que esta roca es disuelta. Como se muestra en la Figura 8.40, mientras el F⁻ continúa su trayecto a mayores profundidades se generan fluctuaciones con una tendencia a la disminución en la concentración del elemento. Dichas fluctuaciones podrían atribuirse a procesos de precipitación de fases no consolidadas ricas en F y/o a procesos de adsorción/desorción. Es importante considerar que a mayores tiempos de muestreo, el F⁻ retenido es menor, por lo que probablemente los sitios de adsorción comienzan a ser ocupados y disminuye la concentración retenida. Finalmente el sulfato no muestra remociones en la columna,

aparentemente se retiene en los primeros 10 cm de la columna, pero después la concentración continúa prácticamente igual que al inicio.





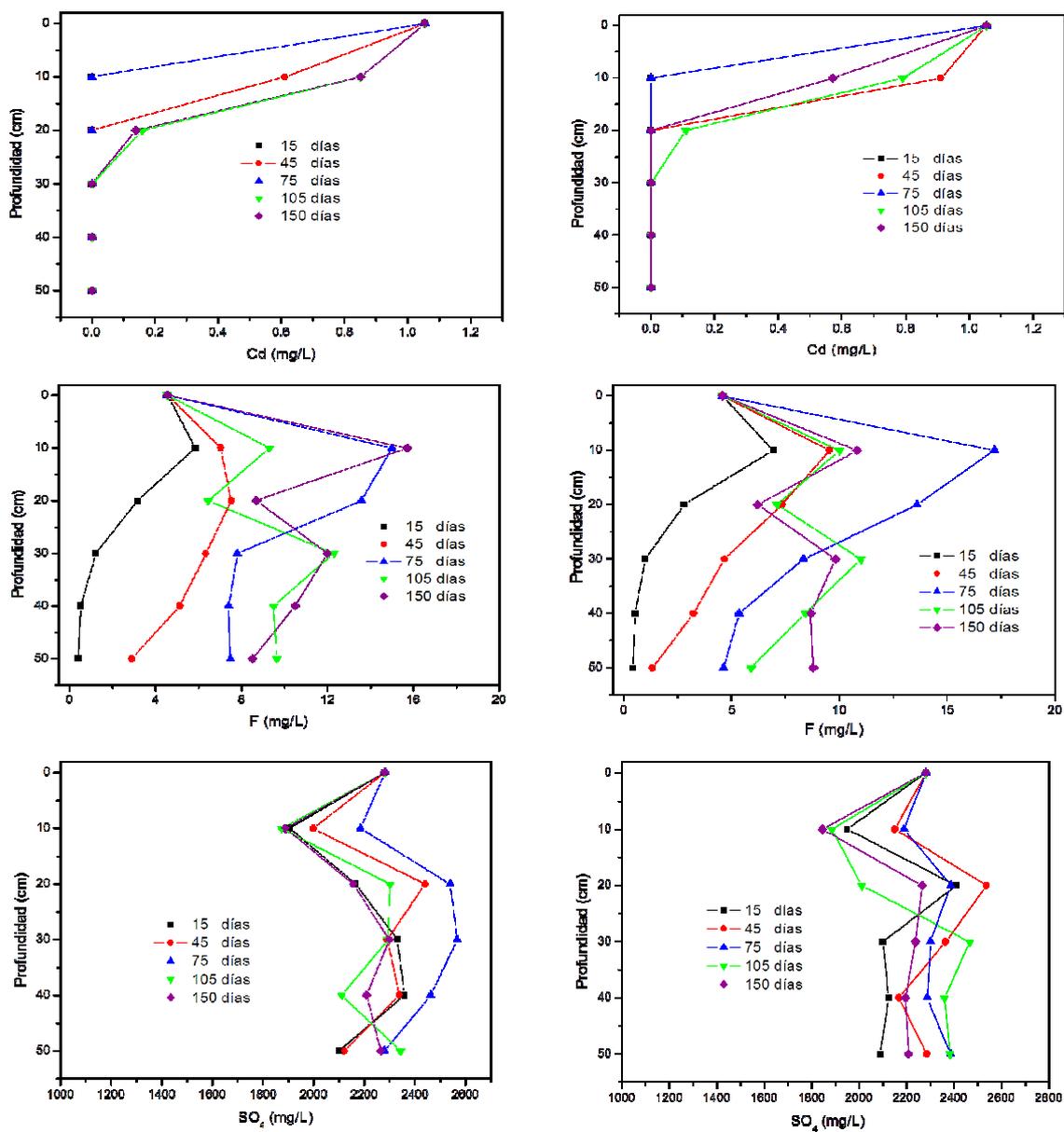


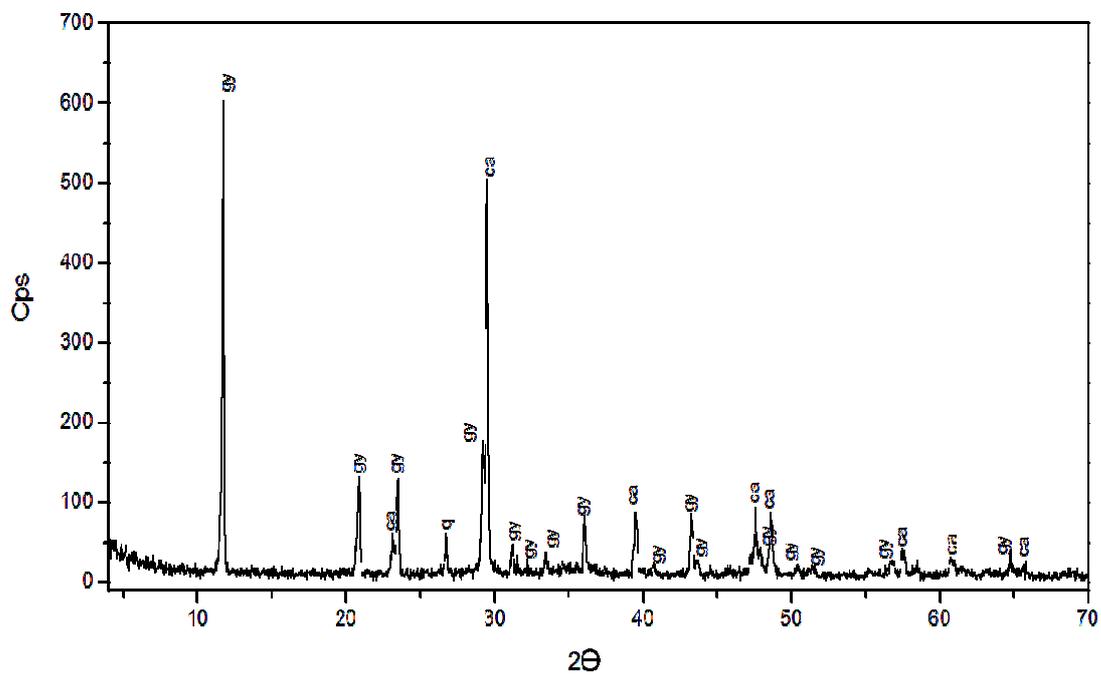
Figura 8.40 Perfiles del pH, As, Fe, Ca, Cd, Zn, SO₄, F, Al en C3 (izquierda) y C4 (derecha), durante el tratamiento de los lixiviados de SMNP2 con KIT1.

Cabe mencionar que al igual que con CMZ, se realizó el monitoreo del ORP en los lixiviados obtenidos en los puertos de muestreo y a la salida de las columnas en dos ocasiones. Las lecturas mostraron valores de ORP entre 609 y 633 mV/SHE, lo que indica que prevalecieron condiciones oxidantes durante los experimentos de tratamiento.

8.10.4 Mecanismos de remoción de los distintos elementos

Posteriormente al tratamiento en las columnas, se analizaron los posibles mecanismos de remoción de los elementos, para lo que fue necesario analizar los precipitados formados en la parte superior de las columnas. Como caracterización inicial se llevó a cabo un análisis por DRX, en una de las columnas de CMZ y en otra de SMN (Figura 8.41).

a)



b)

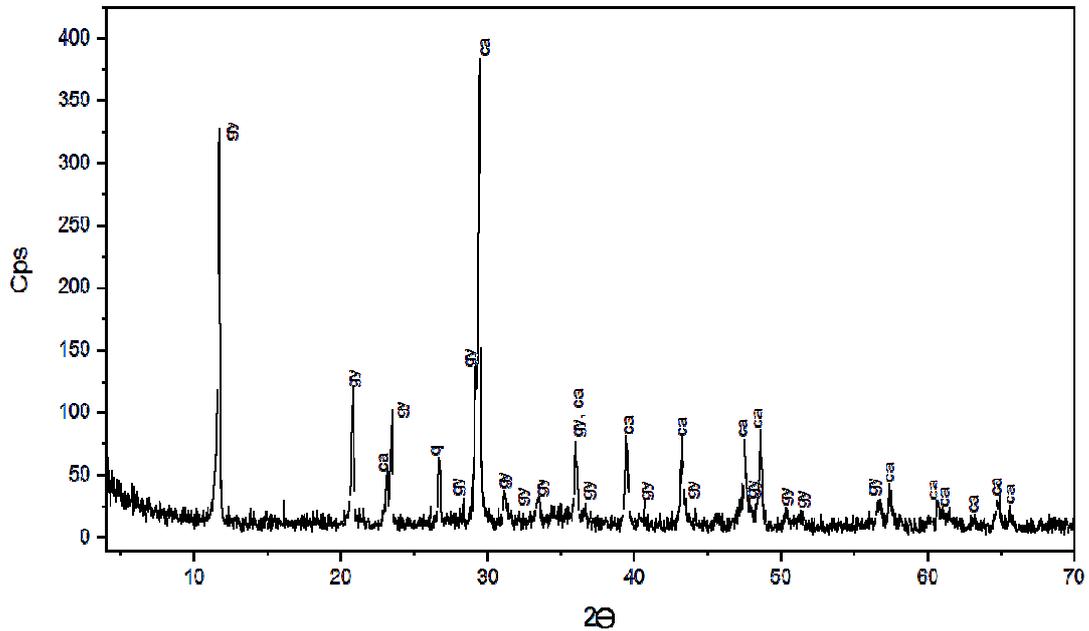


Figura 8.41 Digractogramas obtenidos de la zona donde se observó la formación de precipitados en las columnas (parte superior) a) CMZ b) SMN. Gy yeso, Ca calcita.

En ambos casos sólo se identifica al yeso y a la calcita, por ello se realizaron otros análisis de DRX considerando el enjuague de la muestra de acuerdo a Dold (2002). El resultado se muestra en la Figura 8.42, detectando la presencia de calcita y de cuarzo (provenientes de las rocas); sin embargo, no se encontró alguna otra fase cristalina a la cual pueda atribuírsele con certeza la remoción de algún elemento. No obstante, aparecen algunos picos que podrían ser atribuídos a la ferrihidrita, que dada su baja cristalinidad no muestra picos bien definidos.

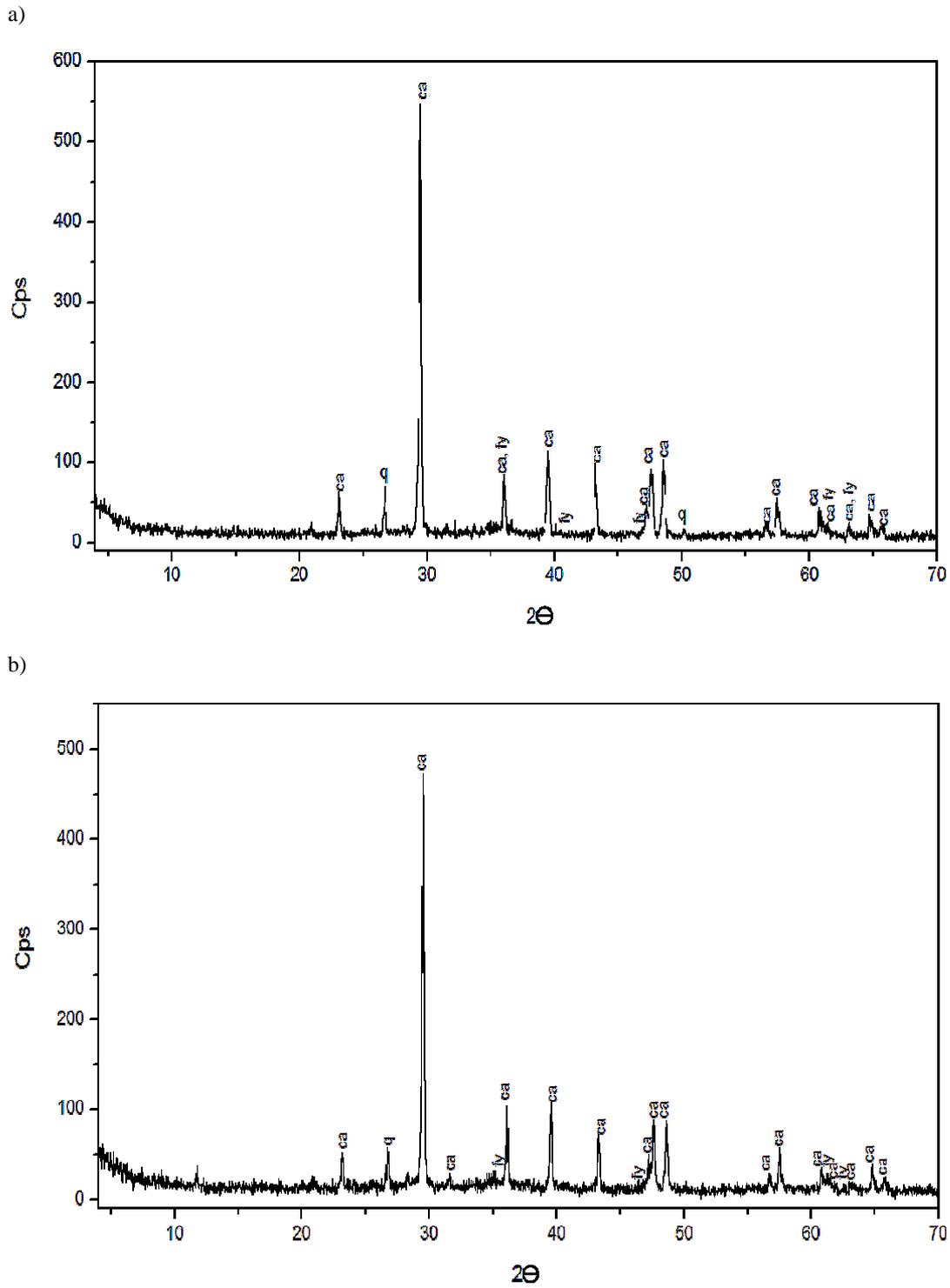
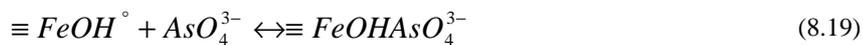


Figura 8.42 Digractogramas obtenidos de la zona donde se observó la formación de precipitados en las columnas (parte superior) a) CMZ b) SMN. Ca calcita, fy ferrihidrita.

Posteriormente a los análisis por DRX se realizaron estudios por MEB-EDS. En el caso de CMZ aparece una aglomeración de pequeñas partículas ricas en Fe (Figura 8.43); dada la coloración de los precipitados obtenidos en las columnas y el pH, seguramente corresponden a fases compuestas por Fe(III), dichas fases han sido denominadas en este estudio como HFO. En los análisis se aprecian otros elementos como Al, Ca, Si, S, Fe, Zn y As. El S podría asociarse o bien al Ca (para formar yeso) o al Al (para formar basaluminita), en el primer caso la relación molar Ca:S es de 2.3, dicha relación es suficiente para la formación de yeso, cuya relación molar es de 1; lo que indica que todo el S estaría asociado al Ca y entonces el Al estaría relacionado a fases de Al(OH)₃ amorfas como ha sido sugerido por Rötting *et al.* (2007). En un segundo caso el S podría asociarse al Al para formar basaluminita (Al₄(SO₄)(OH)₁₀·4H₂O), de acuerdo a Bigham y Nordstrom (2000) la relación máxima Al:S en la basaluminita es de 4, mientras que en el análisis la relación molar alcanzada es de ~1.2, por lo que también es posible la presencia de esta fase mineral. Por su parte la relación molar Fe:S es de 27, lo cual excede la relación molar máxima de 8.3 reportada para la schwertmannita (Bigham y Nordstrom, 2000), lo que indica que estos HFO podrían corresponder a ferrihidrita, como se mencionó en los análisis por DRX. Dicha fase mineral podría ser la causante de la remoción del As y Zn por sorción (adsorción, coprecipitación, intercambio iónico). De acuerdo a Dzombak y Morel (1990) la adsorción de arsenato sobre HFO se da a través de alguna de las siguientes reacciones de superficie:



De acuerdo con el pK_a (7.0) sistema H₂AsO₄⁻/HAsO₄²⁻ y considerando los valores de pH (6.0-8.0) obtenidos tanto en los tratamientos de los lixiviados de CMZ como de SMN, entonces el As(V) se encuentra retenido conforme lo indican las ecuaciones 8.17 y 8.18. La retención del Zn en los HFO se representa como (Ec. 8.20) (Dzombak y Morel, 1990):



La Ecuación anterior también podría aplicarse para otros cationes bivalentes como el Cd^{2+} .

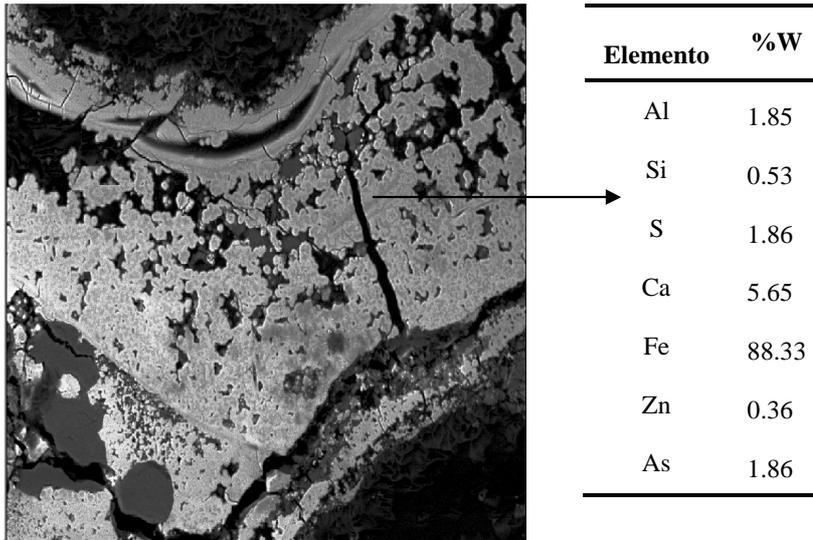


Figura 8.43 Imagen y análisis químico (sin considerar O_2) por MEB-EDS de precipitados obtenidos en la parte superior de la columna durante el tratamiento de los lixiviados de CMZP2 con la roca KIT1 a las 14 semanas de operación.

Algunos otros análisis por MEB-EDS (para el tratamiento de lixiviados de CMZ) mostraron la formación de algunas capas sobre las partículas de caliza (Figura 8.44). En la capa más interna predomina el Fe (33%) y el Ca (53%), este último podría estar relacionado con el S (8 %) para formar yeso como se determinó por DRX; no obstante se han reportado fases compuestas por Ca-Fe en sistemas de interacción agua-carbonato-jales mineros como la ankerita $CaFe(CO_3)_2$ (Al *et al.*, 2000), por lo que no se descarta alguna asociación de este tipo. La segunda capa (intermedia) presenta una composición rica en Fe (60%) con presencia importante de otros elementos como Al (7%), Ca (7%), Zn (8%), S (6%) y Si (3%) principalmente, en este caso la relación Ca:S es muy cercana a 1 (0.88) por lo que estos elementos podrían estar asociados, así también el Zn asociado a HFO y el Si a Al (Brace and Matijević, 1977) ó a HFO (Dzombak y Morel, 1990) o incluso a ambos. La

tercera capa es la más rica en Fe (81%) y presenta una porcentaje de S de 5.75% y de Ca de 4.14%, la relación estequiométrica Ca:S corresponde 0.575 por lo que probablemente no corresponde a yeso (Ca:S =1). En este caso el S podría estar asociado al Fe por lo que esta fase de HFO podría corresponder a schwertmannita ($\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_{5.5}(\text{SO}_4)_{1.25}$), con una relación estequiométrica molar Fe:S de 8.05 la cual se encuentra en el intervalo reportado por Bigham y Nordstrom (2000) para esta fase mineral (4.6-8.3) y muy superior a la relación de 1.5 reportado para la K-jarosita ($\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$). Se encontraron también trazas de otros elementos (K, Zn, Si), los cuales podrían haberse sorbido con la formación de los HFO.

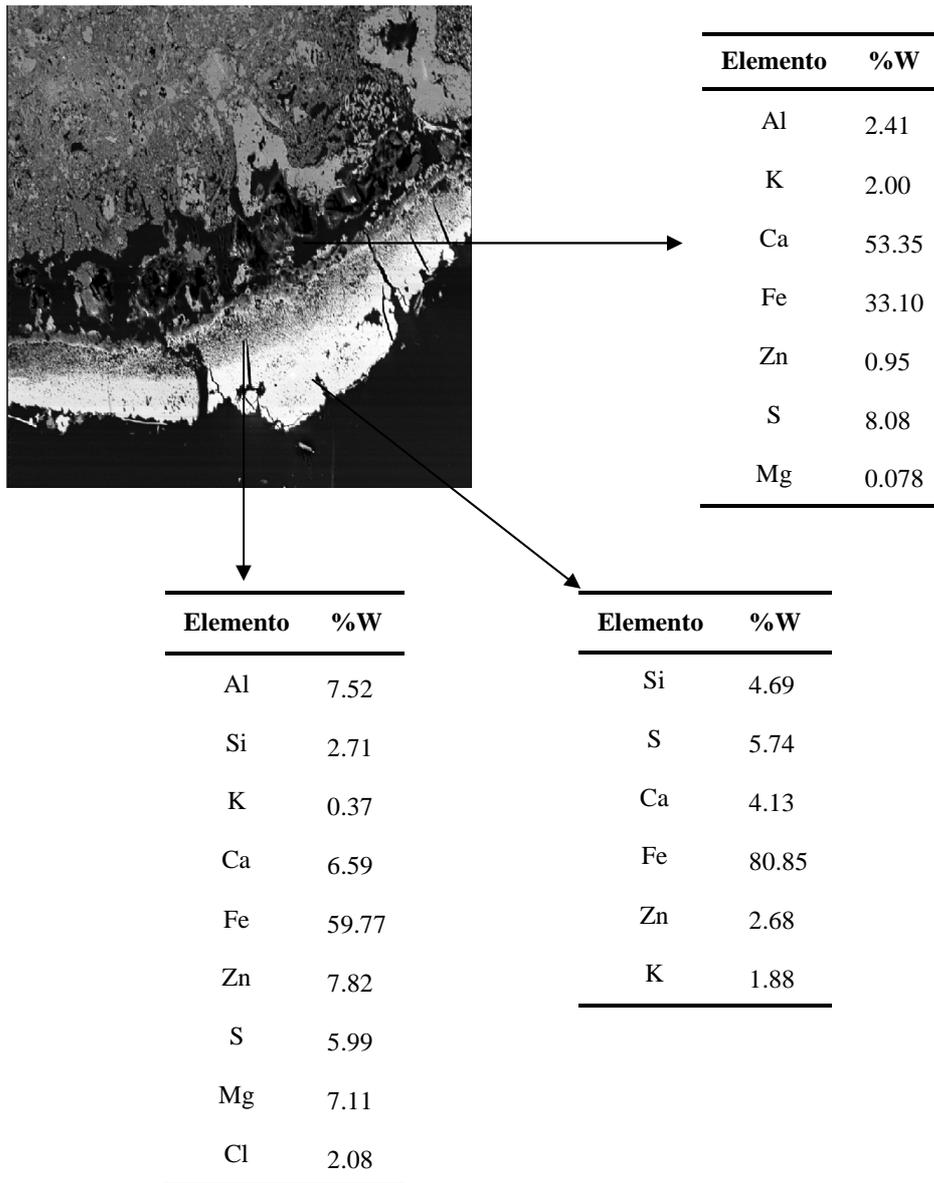


Figura 8.44 Imagen y análisis químicos (sin considerar O₂) por MEB-EDS de partículas de caliza pasivadas superficialmente. Los análisis corresponden a partículas de la parte superior de la columna después de 14 semanas de tratamiento de los lixiviados de CMZP2 con KIT1.

Por otra parte, no sólo se encontraron fases ricas en Fe, los estudios por MEB-EDS también mostraron fases con una estequiometría compleja, con una composición rica principalmente en Si, Fe y Al, con trazas de otros elementos como Ca, K, Cl, Mg y Zn (Figura 8.45). La composición porcentual de estas fases sugieren una probable asociación entre el Al y el Si, como ha sido reportado por Brace y Matijević (1977).

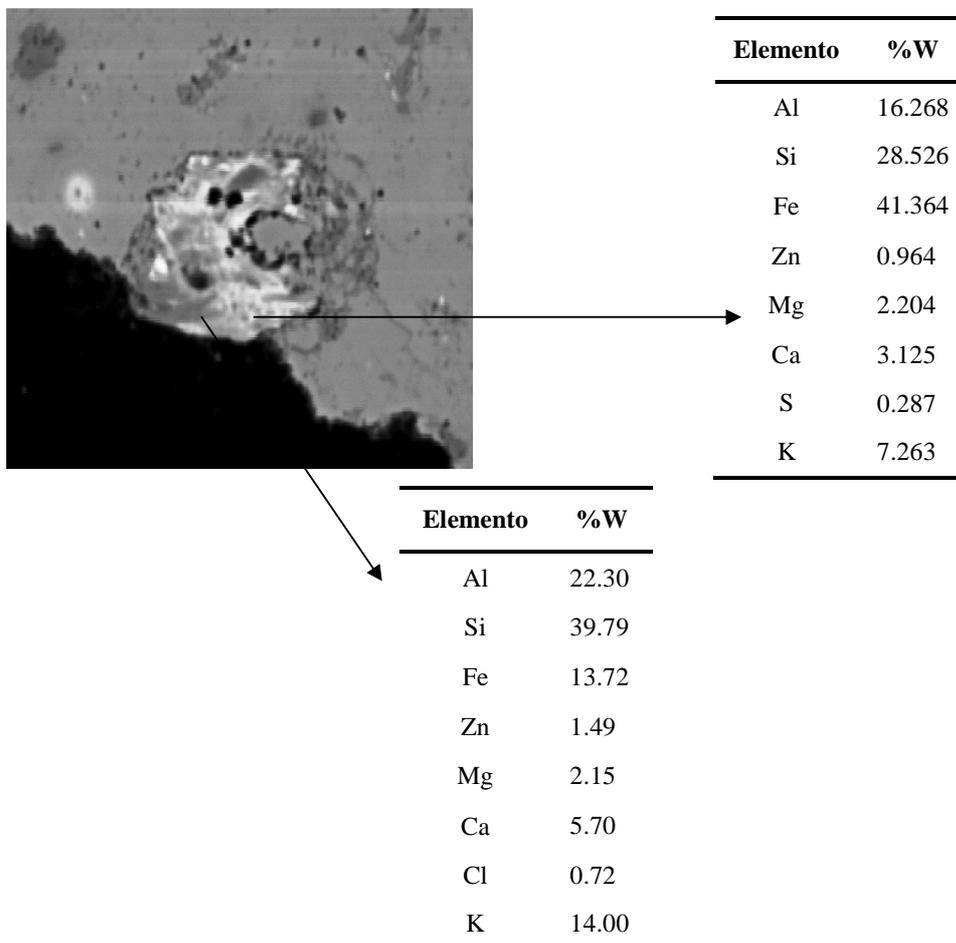


Figura 8.45 Imagen y análisis químico (sin considerar O₂) por MEB-EDS de precipitados obtenidos en la parte superior de la columna después de 14 semanas de tratamiento de los lixiviados de CMZP2 con la roca KIT1.

Algunos de los mapeos realizados a las partículas de roca incluyendo los precipitados formados sobre su superficie, permitieron identificar y/o corroborar la asociación entre varios elementos, *e.g.* la Figura 8.46 muestra la posible asociación entre el Al, Si y el K.

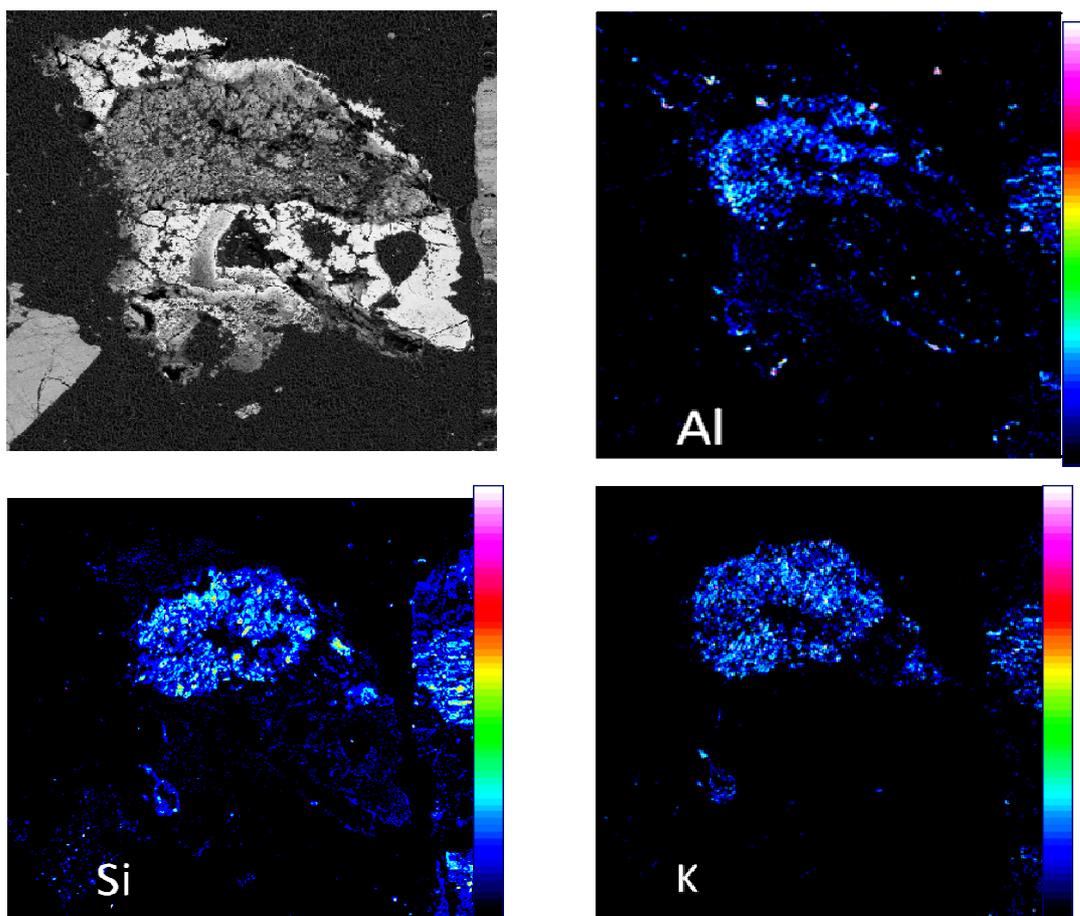


Figura 8.46 Imagen por MEB de partículas obtenidas en el tratamiento de lixiviados de CMZP2 con la roca KIT, después de 14 semanas de tratamiento (superior izquierda) y mapeos por MEB-WDS del Al, Si y K. La barra lateral indica la concentración de los elementos en orden ascendente.

Algunos otros mapeos corroboraron la asociación entre el Fe, As y Zn, la cual había sido observada en los experimentos en lote, a su vez el Zn también puede encontrarse asociado al CaCO_3 , como lo señala el cuadro en rojo ya que se encontraron zonas ricas en Ca (Figura 8.47). Esto podría relacionarse a su inestabilidad dentro de las columnas y explicaría las fluctuaciones en su concentración, de acuerdo a Zachara *et al.* (1991) la sorción de Zn en la calcita es inestable y tiende a ser un proceso reversible. Por su parte el Cd^{2+} puede seguir el mismo mecanismo del Zn; sin embargo, su retención en la calcita es más estable y por ello no se observaron fluctuaciones en los perfiles de este elemento.

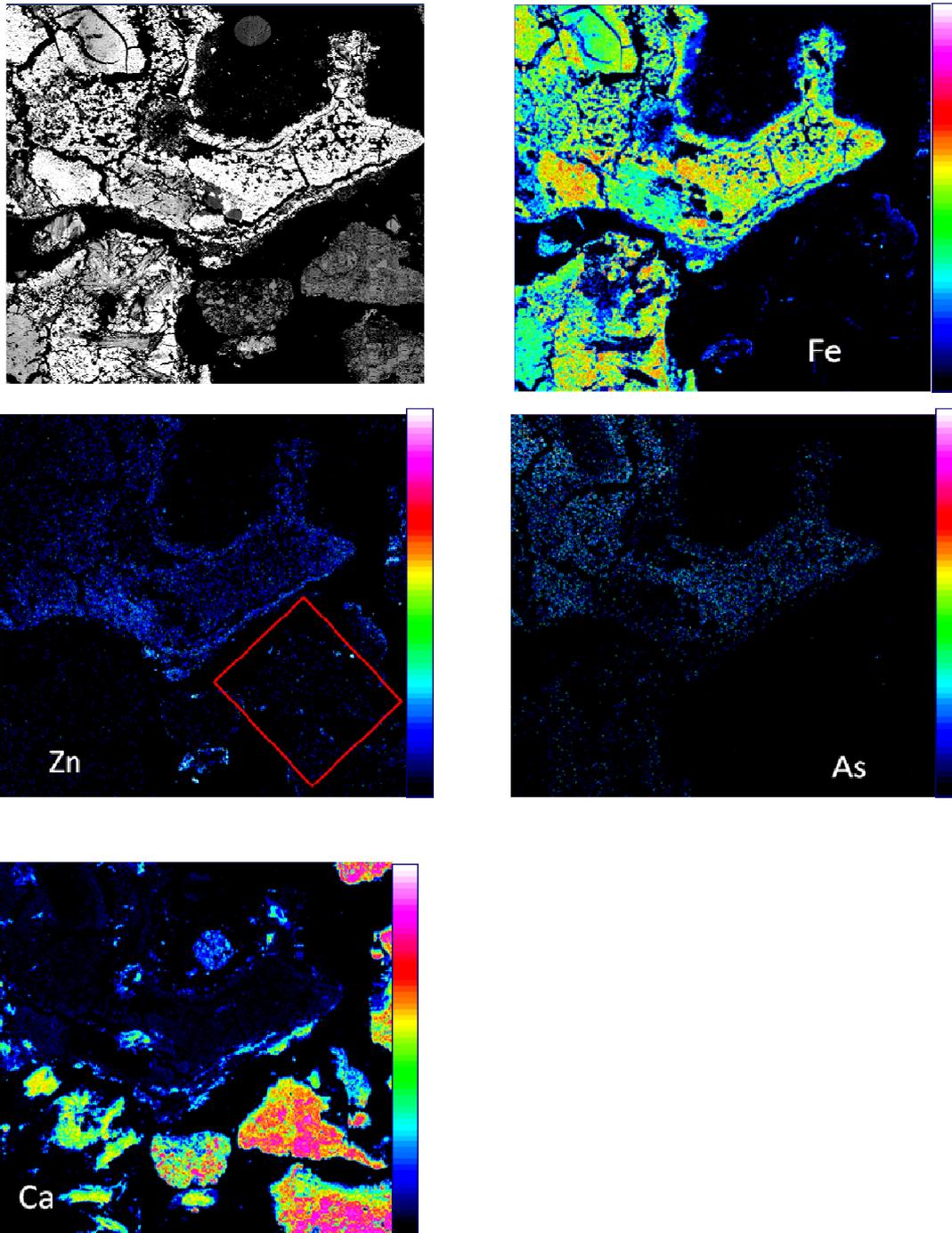


Figura 8.47 Imagen por MEB de partículas obtenidas en el tratamiento de lixiviados de CMZP2 con la roca KIT, después de 14 semanas de tratamiento (superior izquierda) y mapeos por MEB-WDS del Fe, As, Zn y Ca. La barra lateral indica mayor concentración de los elementos en orden ascendente.

El análisis por MEB-EDS realizado en algunas muestras sólidas provenientes de las columnas de SMN mostraron resultados similares a las de CMZ. Se encontraron algunas zonas compuestas prácticamente por Fe en un 99 %, la ausencia de S es un indicativo de un HFO como la ferrihidrita; asociado a estos precipitados se encontraron pequeñas trazas de As (Figura 8.48).

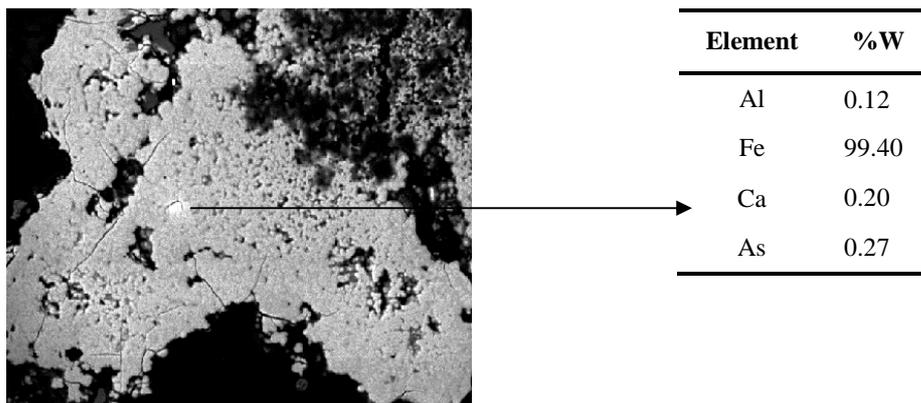


Figura 8.48 Imagen y análisis químico (sin considerar O₂) por MEB-EDS de precipitados obtenidos en la parte superior de la columna durante el tratamiento de los lixiviados de SMNP2 con la roca KIT1 a las 14 semanas de operación.

El detector de electrones retrodispersados permitió detectar diferentes tonalidades entre grises y blancos con una composición similar pero con diferentes proporciones (Figura 8.49). En general se encontraron zonas ricas en Fe, con asociación compleja y en menor cantidad con otros elementos como As, Zn, Si, Al, S, Ca, Cl, Cd.

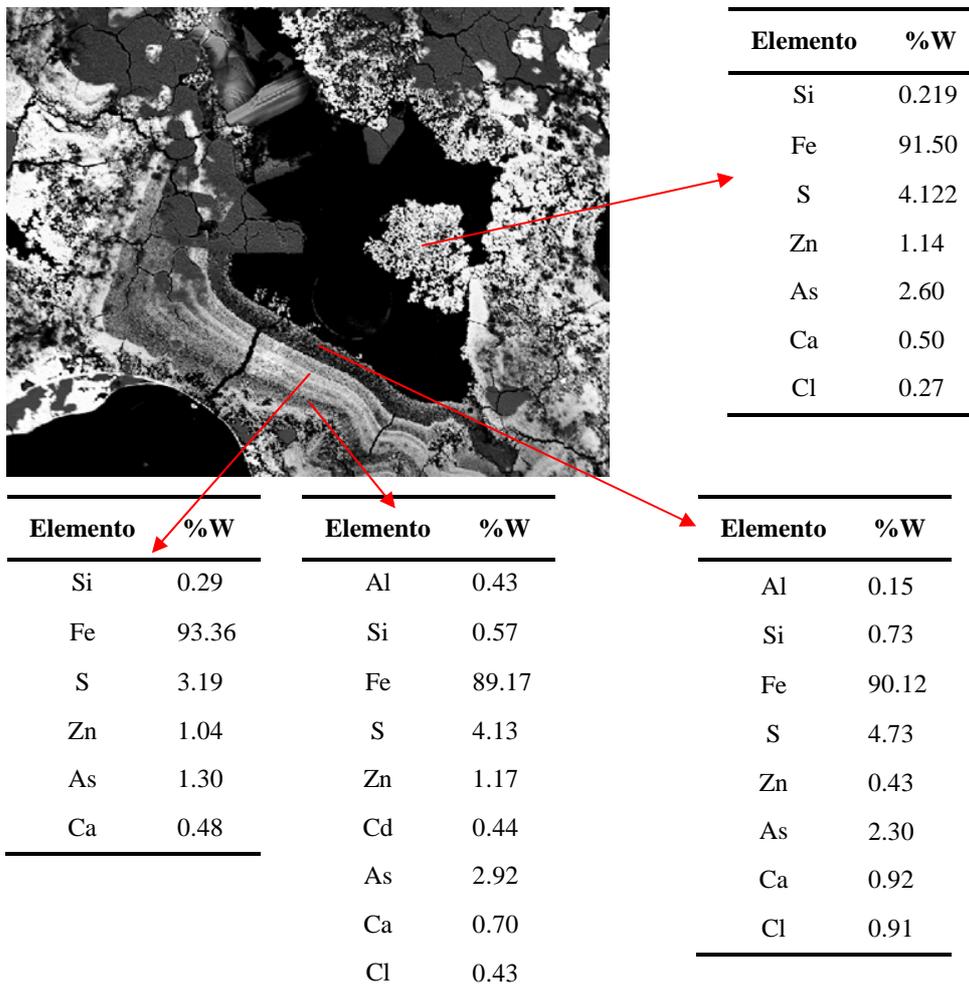


Figura 8.49 Imagen y composición química (a excepción del O₂) por MEB-EDS de partículas obtenidas (precipitados) en la parte superior de la columna durante el tratamiento de los lixiviados de SMNP2 con la roca KIT1.

Los mapeos realizados por MEB-WDS mostraron asociaciones similares entre el As, Fe y Zn y puede apreciarse que donde el Al presenta mayores concentraciones se encuentra el Si, con lo que se constata la afinidad del Al con el Si (Figura 8.50) similar al caso de CMZ.

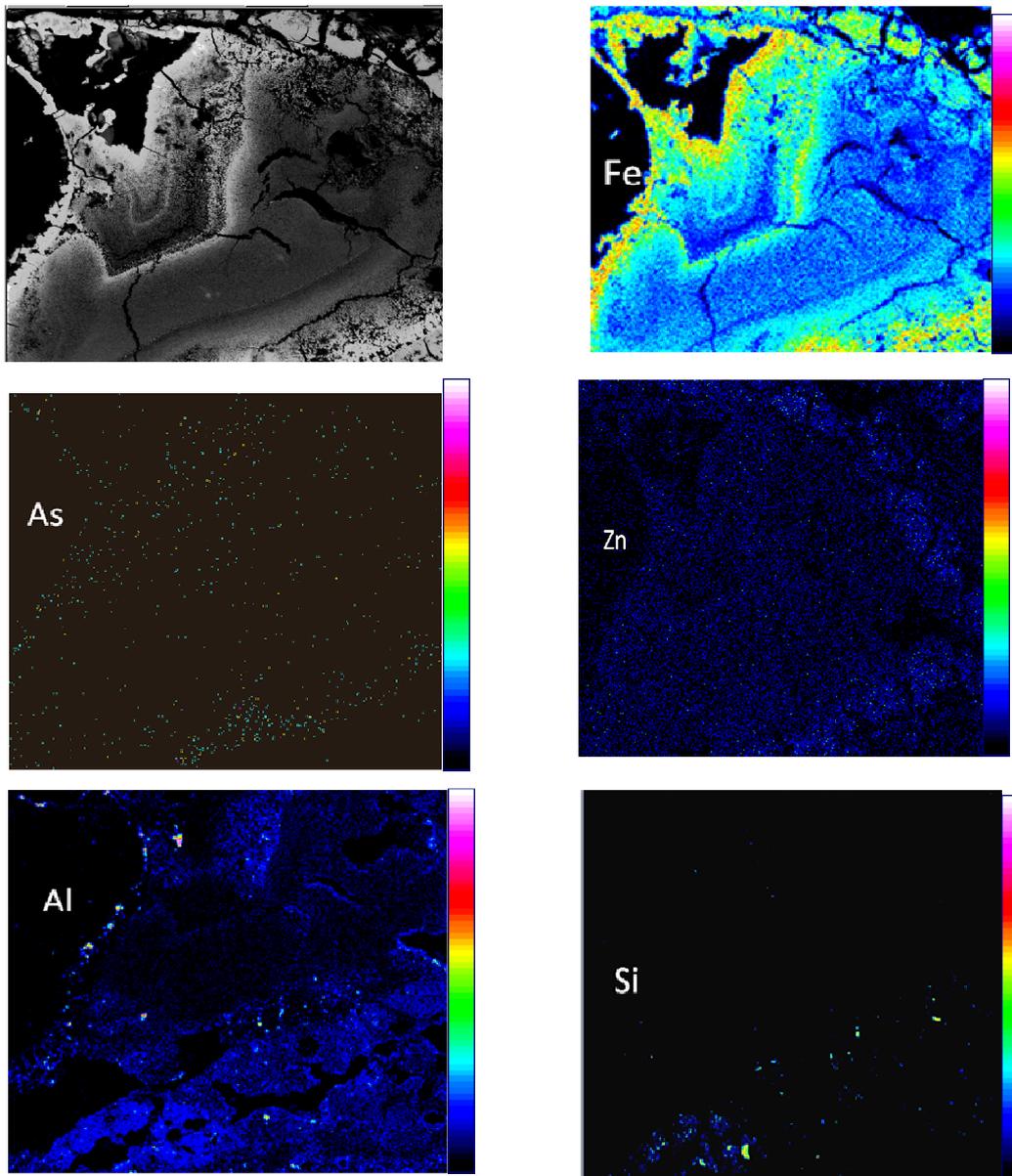


Figura 8.50 Imagen por MEB de partículas obtenidas en el tratamiento de lixiviados de SMNP2 con la roca KIT, después de 14 semanas de tratamiento (superior izquierda) y mapeos por MEB-WDS del Fe, As, Zn y Al y Si. La barra lateral indica mayor concentración de los elementos en orden ascendente.

En ambos casos (CMZ y SMN) se tiene una aportación de fluoruros por parte de las rocas, esta aportación podría ocurrir por una disolución de minerales con alto contenido de F^- en medio ácido, o bien por la desorción de este elemento una vez que la caliza se disuelve. Entre los minerales más comunes y portadores de F^- se encuentra la fluorita CaF_2 cuyo espectro de DRX presenta un pico intenso y pronunciado en $2\theta = 47$, algunos otros como

el de la criolita (Na_3AlF_6) presenta picos de gran intensidad en $2\Theta = 46.69$ y 32.52 y la fluorapatita presenta su pico más intenso en $2\Theta = 31.88$ (RRUFF, 2013); sin embargo, en el difractograma de KIT1 (*c.f.* Figura 8.10c), no aparece ninguno de estos picos. Lo anterior sugiere que probablemente sus concentraciones son menores a las requeridas para su detección por DRX o que el F^- se encuentra adsorbido en la roca y se libera una vez que el CaCO_3 se disuelve.

También se realizaron estudios por infrarrojo a los precipitados obtenidos en las columnas; sin embargo, los procesos fisicoquímicos (adsorción, coprecipitación y precipitación), involucrados en la remoción de los elementos, así como la variedad y riqueza de los mismos hace complicado analizar con toda exactitud los espectros infrarrojos obtenidos y por ende las bandas de absorción; que podrían corresponder a más de un compuesto. Los espectros infrarrojos obtenidos mostraron las mismas bandas de absorción, la Figura 8.51a muestra el espectro obtenido para el caso de CMZ (aunque SMN presentó el mismo espectro) e inmediatamente se distinguen las bandas de absorción de la calcita en 709, 876, 1435, 1798 y 2515 cm^{-1} las cuales coinciden o se aproximan a las bandas reportadas por Gunasekaran *et al.* (2006) y que coinciden con el espectro de KIT1 (Figura 8.51b). Las bandas en 3400 y 650 cm^{-1} pueden atribuirse a la ferrihidrita (Cornell y Schwertmann, 2000). Las bandas de absorción del As adsorbido en los HFO se reportan en ~ 806 - 810 , 878 y 700 cm^{-1} , como se aprecia en el espectro las bandas en 709 y en 876 cm^{-1} (asignadas a la calcita) interfieren en la identificación de la adsorción del As; sin embargo, la banda en 802 cm^{-1} podría sugerir la presencia de As adsorbido en HFO, la banda en 798 cm^{-1} así como y la banda en 1084 cm^{-1} podrían corresponder a SiO_2 (Bosch *et al.*, 2002). Las bandas obtenidas también se compararon con aquellas que sugieren la formación de arseniatos; sin embargo, hasta el momento del análisis no se lograron identificar, probablemente a que los precipitados aún forman asociaciones mineralógicas no consolidadas. La banda en 1024 cm^{-1} es una banda intensa que sugiere la presencia de $\text{Al}(\text{OH})_3$ (Liang *et al.*, 2010). Dada la complejidad del sistema, las bandas en 530 y 617 cm^{-1} no fueron asignadas a algún compuesto en particular.

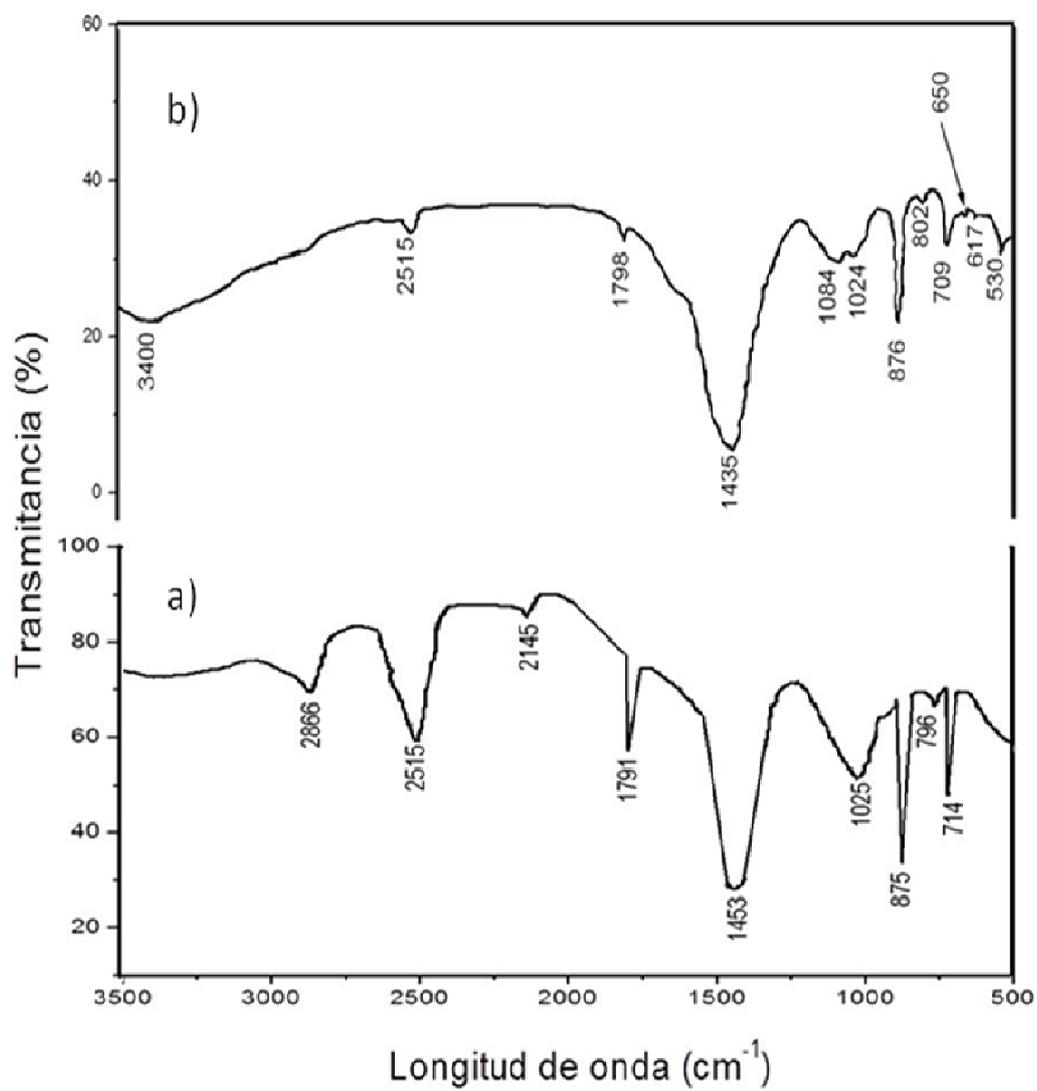


Figura 8.51 a) Espectro infrarrojo de los precipitados obtenidos en la parte superior de la columna de tratamiento de lixiviados de CMZ. b) Espectro infrarrojo de la roca KIT1 antes de ser expuesta a los lixiviados, colocado con fines de comparación.

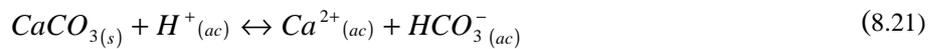
Tabla 8.20 Bandas de absorción del espectro infrarrojo, obtenido de los precipitados formados por el tratamiento en columna de los lixiviados de SMNP2 con KIT1 y sus respectivas asignaciones.

Banda (cm ⁻¹)	Asignación
530	No identificada
617	No identificada
650	Fe(OH) ₃ (650)
709	CaCO ₃ (712), AsOH (700)
714	CaCO ₃ (712), AsOH (700)
796	SiO ₂ (798)
802	AsOFe (806-810)
875	CaCO ₃ (874), AsO (878)
876	CaCO ₃ (874), AsO (878)
1024	Probablemente Al(OH) ₃
1025	No identificada
1084	SiO ₂ (1084)
1435	Carbonatos adsorbidos (1300-1600)
1791	CaCO ₃ (1798)
1798	CaCO ₃ (1798)
2145	No identificada
2515	CaCO ₃ (2515)
2866	No identificada
3400	Fe(OH) ₃ (3400)

8.10.5 Cálculo de los índices de saturación para los tratamientos en columnas

Los análisis anteriores mostraron la formación de fases de estequiometría compleja las cuales necesitarían cierto tiempo y condiciones para cristalizar y formar fases minerales estables. Con el objetivo de conocer las posibles fases minerales que paulatinamente podrían formarse, se calcularon los IS de algunas de ellas. El cálculo se realizó considerando las concentraciones del último muestreo; para CMZ se realizaron para la columna de mayor duración (C2) y para SMN, la columna 3 (con mayor concentración de Zn y F). Para su cálculo se plantearon las siguientes condiciones: se consideró el pH final de la solución, las concentraciones iniciales del Fe(III), Fe(II), Zn, Cd, Al, SO₄, SiO₂, las

concentraciones finales del F, Cl, Na y K (dado que las soluciones tratadas presentaron un incremento en estos elementos). Para SMN se consideró que el Fe se encuentra como Fe(III), aunque esta aseveración estrictamente es incorrecta, dado que el Fe(III) a la entrada es no detectable, Langmuir (1997) reporta que la oxidación del Fe(II) a Fe(III) es dependiente del pH y que a un pH neutro la oxidación total ocurre en 8.4 minutos; por ello se asumió que el Fe se encuentra dentro de la columna como Fe(III). Para el Ca y el H se siguió el planteamiento utilizado en los cálculos de los IS de los tratamientos en lote, considerando moles como unidad de masa y mol/L como concentración. El planteamiento para CMZ es:

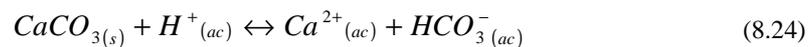


Inicial	0.035	0.010	0	
Cambio	s	s	s	
Equilibrio	0.035-s	0.010+s	s	(8.22)

A partir de la Ec. 8.21 se define la Ec. De equilibrio:

$$K = \frac{[0.010 + s][s]}{[0.035 - s]} \quad (8.23)$$

El planteamiento para SMN es:



Inicial	5.48×10^{-3}	0.012	0	
Cambio	s	s	s	
Equilibrio	$5.48 \times 10^{-3} - s$	0.012+s	s	(8.25)

A partir de la Ec. 8.24 se define la Ec. De equilibrio:

$$K = \frac{[0.012 + s][s]}{[5.48 \times 10^{-3} - s]} \quad (8.26)$$

Las ecuaciones 8.23 y 8.26 fueron resueltas como ecuaciones de segundo grado conociendo que para la Ec. 8.21, $K = 10^{1.91}$ (Stumm and Morgan, 1996). De esta manera las concentraciones máximas solubles bajo estas condiciones de Ca^{2+} y HCO_3^- para CMZ (realizando la conversión de mol/L a g/L) es de 3.16 g/L y 4.209 g/L respectivamente. Mientras que para SMN son de 1.03 g/L y 0.84 g/L respectivamente.

El balance entre cationes y aniones fue del 15.7% y de 2.169 % para CMZ y SMN respectivamente, el balance es alto para CMZ (superior al 10%), por lo que el cálculo debe considerarse con mesura; este porcentaje obtenido fue debido a que fue un sistema con altas concentraciones de iones en solución, con variaciones de éstas a través del tiempo y con distintos procesos fisicoquímicos ocurriendo dentro de la columna. Los resultados se presentan en la Tabla 8.21. Los resultados son similares y sugieren la formación de algunas fases de suma importancia para la retención de iones tóxicos, por ejemplo, en ambos casos se favorece la formación de köttigita y probablemente escorodita y otavita. Aunque en el caso de CMZ se indica la presencia de fluorita, se observaron altas concentraciones de F^- , lo que sugiere un estudio más profundo para este elemento.

Tabla 8.21 IS de minerales, calculados con Visual MINTEQ para el tratamiento de lixiviados de CMZP2 y SMNP2 en columnas.

Elemento	Mineral	Formula mineral	IS CMZ	IS SMN
Al		$\text{Al}(\text{OH})_{3(\text{am})}$	1.33	1.85
	Basaluminita	$\text{Al}_4(\text{OH})_{10}\text{SO}_4$	9.58	11.66
		$\text{AlAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	-2.12	-2.05
	Alunita	$\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$	7.25	8.87
	Gibbsita	$\text{Al}(\text{OH})_3$	4.39	4.91
	Caolinita	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	11.33	12.68
Ca	Calcita	CaCO_3	1.95	0.90
	Ettringita	$\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$	-8.21	-9.42
	Fluorita	CaF_2	0.63	-0.042
	Yeso	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.54	0.17
		$\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}_{(\text{s})}$	-4.63	-6.70
		$^2\text{CaHAsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	-13.07	-13.91
	Arsenato-apatita	$^3\text{Ca}_5(\text{AsO}_4)_3(\text{OH})$	-3.090	-6.38
	Farmacolita	$^1\text{Ca}(\text{HAsO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	-1.38	-2.22
	Weilita	$^1\text{CaHAsO}_4$	-8.42	-9.26
	Cd	Otavita	CdCO_3	1.51
		CdSO_4	-7.87	-7.74
Fe	Schwertmannita	$\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$	8.65	6.83
	Escorodita	$\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.75	0.074
		$\text{Fe}(\text{OH})_{2.7}\text{Cl}_{0.3}$	10.17	9.95
	Ferrihidrita	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	7.41	7.18
	Goetita	FeOOH	10.12	9.89
	Siderita	FeCO_3	2.40	-11.39

	H-Jarosita	$(\text{H}_3\text{O})\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$	4.71	4.06
	K-Jarosita	$\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$	12.28	11.66
	Lepidocrocita	FeOOH	9.24	9.01
	Na-Jarosita	$\text{NaFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$	6.83	6.22
	Simplesita	${}^1\text{Fe}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	4.71	-35.57
<hr/>				
Zn		ZnCO_3	2.62	2.27
	Adamita	${}^1\text{Zn}_2(\text{AsO}_4)\text{OH}$	-28.67	-28.51
		$\text{Zn}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$	-1.00	-0.96
	Köttigita	${}^1\text{Zn}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	3.89	3.93
		$\text{Zn}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$	-2.51	-1.22
	Bianchita	$\text{ZnSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	-3.96	-3.62
	Hidrocincita	$\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$	6.55	6.80
	Goslarita	$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	-3.71	-3.37
<hr/>				
Si	Cuarzo	SiO_2	1.24	1.40

Superíndices corresponden a valores de K reportados por:

¹Drahota and Filippi (2009)

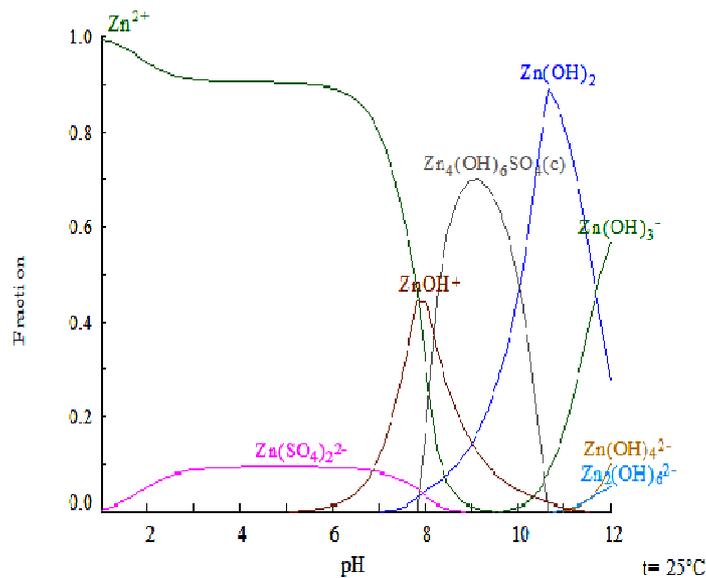
²Alexandratos *et al.* (2007)

³Zhu *et al.* (2005)

8.10.6 Sugerencias para la remoción de los elementos remanentes

En los resultados de interacción de la roca KIT1 con los lixiviados tanto de CMZ como de SMN, existieron elementos que se remueven parcialmente como el Zn, otros que no muestran remoción alguna como el SO_4^{2-} y otros que incrementan su concentración como el F. Debido a ello se realizaron diagramas de distribución de especies para identificar las áreas de asignación de las diferentes fases que pueden contribuir en la retención de estos elementos remanentes. Para los diagramas, se consideraron las concentraciones a la salida de las columnas leídas en la última semana de tratamiento (la de más duración para CMZ). Para el caso de CMZ las concentraciones fueron de 25 mg/L y 2700 mg/L para Zn^{2+} y SO_4^{2-} respectivamente, el diagrama se muestra en Figura 8.52a y para SMN las concentraciones fueron 60 mg/L y 2400 mg/L respectivamente (Figura 8.52b). Los pH alcanzados en los estudios de remoción en columnas (6-8) se encuentran muy cerca del área de precipitación de la especie $\text{Zn}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$ en los dos casos (CMZ y SMN) por lo que, se requeriría aumentar en una o dos unidades el pH (con adición de NaOH o $\text{Ca}(\text{OH})_2$), para mejorar el tratamiento y disminuir la concentración de Zn y SO_4^{2-} a la salida del sistema, aunque aparentemente habría una mayor remoción en el caso de SMN (~90%).

a)



b)

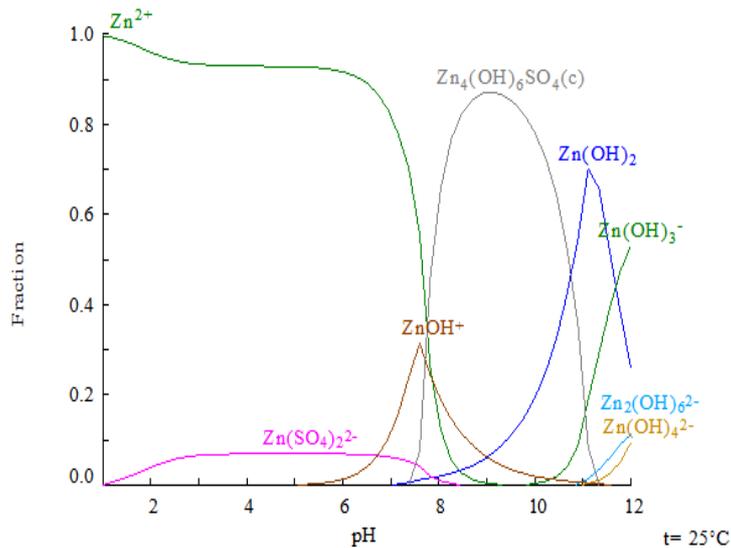


Figura 8.52 Diagramas distribución de especies que muestra el predominio de la fase $Zn_4(OH)_6SO_4$: a) CMZ, b) SMN. Los diagramas se realizaron considerando las concentraciones de salida en las columnas durante la última semana de tratamiento.

El caso del F^- se muestra en la Figura 8.53a para CMZ y 8.53b para SMN, las concentraciones consideradas fueron las encontradas a la salida de las columnas en la última semana de tratamiento: para CMZ de 13 y 800 mg/L para F^- y Ca^{2+} respectivamente y para SMN de 10 y 900 mg/L respectivamente. Los diagramas indican que en ambos casos se favorece la formación de CaF_2 , por lo que es probable que se forme CaF_2 , al final del tratamiento y conforme transcurre el tiempo, por lo que no sería necesario agregar reactivos para su remoción. En este estudio las soluciones obtenidas al final del tratamiento fueron acidificadas, por lo que es probable que si el pH alcanzado después de acidificar fue menor a 2; esta fase poco consolidada se haya disuelto. La remoción por fluoruros vía CaF_2 ha sido sugerida por Turner *et al.*, (2005). Cabe mencionar que es necesario realizar estudios a mayor profundidad con respecto a este elemento, ya que por ejemplo en el caso de SMN los IS de la Tabla 8.21 no sugieren la formación de CaF_2 , (contrariamente a lo sugerido al diagrama de especiación).

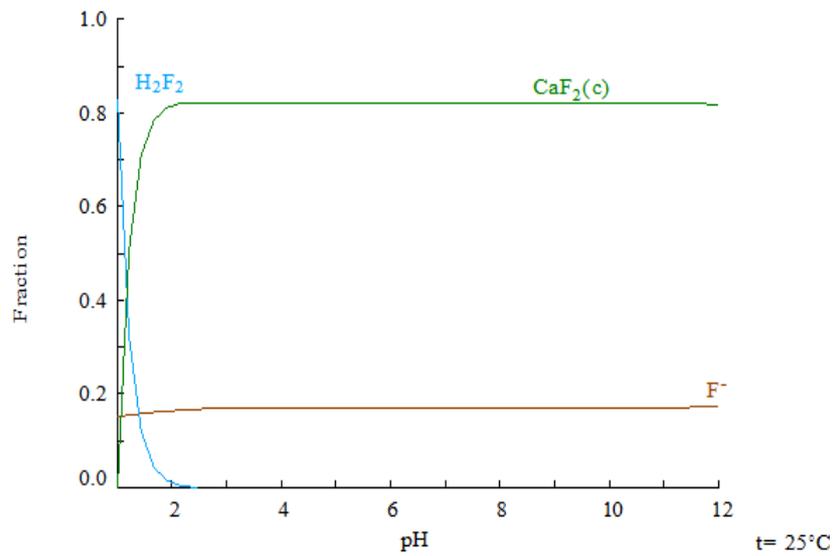
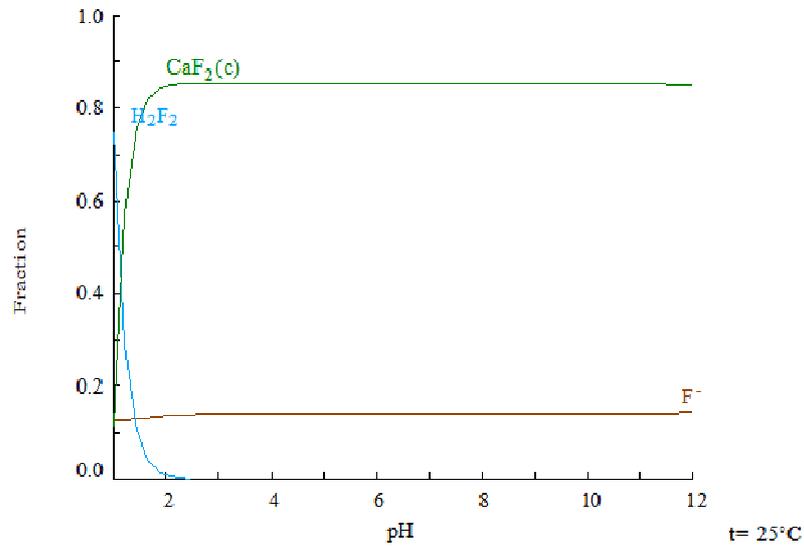


Figura 8.53 Diagramas distribución de especies que muestra el predominio de la fase CaF_2 : a) CMZ, b) SMN. Los diagramas se realizaron considerando las concentraciones de salida en las columnas durante la última semana de tratamiento.

9. CONCLUSIONES

La selección visual de las muestras de jales (CMZ y SMN) para efectuar los experimentos de tratamiento de DAM, basada en su coloración (tonos rojizos y ocre), permitieron obtener lixiviados con altas concentraciones de metales, As y un pH ácido. Los lixiviados obtenidos de CMZ presentaron un pH debajo de 2.5 y concentraciones de As hasta de ~39 mg/L, lo que representa un caso muy avanzado de intemperismo y la formación de lixiviados contaminantes. Los lixiviados provenientes de SMN presentaron condiciones menos extremas en comparación con CMZ (pH = 3.7, As = 8 mg/L), aunque también se requiere establecer un tratamiento para los mismos. Los lixiviados obtenidos fueron aptos para realizar experimentos con el sistema de tratamiento propuesto, aunque los lixiviados que genera CMZ necesitan primordialmente acciones de mitigación.

En lo que respecta al estudio de selección de rocas nativas para los experimentos de tratamiento, se encontró en base a diferentes técnicas de análisis (cantidad de CaCO_3 , cinética de decaimiento de iones H^+ en presencia de Fe y adsorción de As) que la roca caliza proveniente de la Formación Tamaulipas y denominada KIT1 es la más eficiente para tratar el DAM (mostró menor pasivación superficial por HFO y mayor retención de As por sorción). También se concluyó que la pureza en CaCO_3 de cada roca no es el único parámetro a considerar para una selección adecuada.

Los experimentos de tratamiento en lote de lixiviados con la roca caliza KIT1, mostraron eficiencias de remoción de As superiores al 95% en CMZ y al 50% en SMN e hicieron factible realizar un tratamiento simulando una barrera geoquímica en columnas de percolación.

En el tratamiento en columnas (en ambos casos, CMZ y SMN), el pH se incrementó hasta la neutralidad y existió una remoción cercana al 99% de As, otros elementos como el Cd, Pb, Fe y Al se mantuvieron debajo del límite de detección. El Zn mostró fluctuaciones a lo largo de los tratamientos. El F se incrementó a la salida de las columnas, por lo que al disolverse la roca existió un aporte del mismo. Si bien se requiere un posible tratamiento

secundario para la eliminación de Zn y el F⁻ el resto de los elementos fueron removidos. Incluso con respecto a los elementos listados en la NOM-001-ECOL-1996 para descargas de aguas residuales en cuerpos de agua, el As y el Cd se encontraron dentro de los límites permisibles. De acuerdo con los diagramas de Eh-pH y de especiación, el Zn y el F⁻ podrían removerse incrementando en una o dos unidades el pH del sistema por lo que no se requiere una compra excesiva de reactivos. Incluso el diagrama indica que es probable que el F⁻ se remueva como CaF₂ sin necesidad de agregar reactivos.

Estudiando los posibles mecanismos de remoción los análisis por MEB-EDS sugirieron la presencia de ferrihidrita y schwertmanita (HFO), se determinó por MEB-EDS y FTIR que el As se asoció éstos por sorción, sin que se encontraran evidencias de formación de arseniatos, también se sugiere la formación de hidróxidos de aluminio amorfos y yeso. La formación de HFO contribuye en la retención de tóxicos; sin embargo, en el caso de CMZ su formación en exceso también disminuyó la permeabilidad del sistema, por ello se requieren alternativas encaminadas a la mejora de la misma.

Profundizando sobre los posibles mecanismos de remoción, se propuso una forma para estimar los índices de saturación en este tipo de sistemas, éstos indicaron que se favorece la formación de: basaluminita, hidróxidos de aluminio amorfos, gibbsita, schwertmannita, escorodita, ferrihidrita, goetita, jarosita y kötigita. La posible formación de fases como escorodita y kötigita contribuiría en la retención de elementos tóxicos. Esta forma propuesta podría utilizarse para la estimación de IS en otros sistemas de tratamiento similares.

Por los resultados obtenidos, este sistema basado en calizas es factible para tratar el DAM disminuyendo significativamente el impacto ambiental o incluso podría considerarse como un pretratamiento, en donde se remueven As, Cd, Al y Fe y donde el pH se incrementa hasta la neutralidad, seguido de un tratamiento de menor costo para la remoción de F⁻, Zn y SO₄⁻. Su implementación podría ser a corto plazo, si se considera que un sistema de este tipo no requiere demasiada infraestructura, ni mano de obra y que el reactivo se tiene en la misma zona, evitándose la compra del mismo y su transporte.

10. PERSPECTIVAS Y RECOMENDACIONES

El sistema mostró resultados alentadores, dadas las eficiencias de remoción de los elementos y el incremento del pH; su ventaja en cuanto a la amplia disposición y cercanía del material reactivo en la Formación Tamaulipas hace posible un estudio *in-situ* a escala piloto que simule un proceso más real. Dadas las características de los lixiviados, este sistema podría probarse en CMZ; que es donde se requieren medidas urgentes.

Estos sistemas basados en calizas constituyen una fuente viable que podría expandirse a todo el territorio nacional, donde se encuentren problemas por la formación de DAM, debido a la riqueza de material calizo.

Por otra parte, a escala laboratorio se sugieren estudios en columnas encaminados a mejorar la permeabilidad de las columnas y también se requiere profundizar más en el sistema F/Zn buscando encontrar una condición que beneficie su remoción con la mínima adición de reactivos.

11. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Adams Jr. C.E., Aulenbach D.B., Bollyky J. L., Boyd J.L., Buchanan R.D., Burns D.E., Canter L.W., *et al.* (1999) Chapter 7, wastewater treatment (eds.) Liu D.H.F., Lipták B. G. In *Environmental Engineers' Handbook Handbook for environmental engineers*, CRC Press LLC, USA, pp. 307-310.
2. Al T.A., Martin C.J., Blowes D.D. (2000) Carbonate-mineral/water interactions in sulfide-rich mine tailings, *Geochimica et cosmochimica acta*, 64, 23, 3933-3948.
3. Alexandratos V.G., Elzinga E., Reeder R.J. (2007) Arsenate uptake by calcite: Macroscopic and spectroscopic characterization of adsorption and incorporation mechanisms, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71, 4172-4187.
4. Anbalagan G. Mukundakumari S., Murugesan K.S., S Gunasekaran (2009) Infrared, optical absorption, and EPR spectroscopic studies on natural gypsum, *Vibrational Spectroscopy*, 50 226-230.
5. Armienta M.A., Zamora V., Juárez F. (1987) Manual para el análisis químico de aguas naturales, en el campo y en el laboratorio. Comunicaciones Técnicas, Instituto de Geofísica, Serie Docencia y divulgación no. 4.
6. Armienta M.A., Rodríguez R., Cruz O. (1997) Arsenic content hair of people exposed to natural arsenic polluted groundwater at Zimapán, México. *Bulletin of environmental contamination and toxicology*, 59, 583-589.
7. Armienta M.A., Villaseñor G., Rodríguez R., Ongley L.K., Mango H. (2001) The role of arsenic-bearing rocks in groundwater pollution at Zimapán Valley, Mexico. *Environmental Geology*, 40, 471-481.

8. Armienta M.A., Ongley L.K., Rodríguez R., Cruz O., Mango H., Villaseñor G. (2008) Arsenic distribution in mesquite (*Prosopis laevigata*) and huizache (*Acacia farnesiana*) in the Zimapán mining area, México. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, 191-197.
9. Armienta M.A., Rodríguez C.R., Ongley L.K., Brust H., Morales F., Aguayo A., Cruz O., Ceniceros N. (2007) Origin and fate in a historic mining area of México. *Bhattacharya P., Mukherjee A.B., Bundschuh J., Zevendhoven R., Loeppert R. H. (eds.) In arsenic in soil and groundwater environment. Trace metals and other contaminants in the environment*, 9, pp 473-498.
10. ATSDR, Agency for Toxicity Substances and Disease Registry (2007) Toxicological profile for arsenic, <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp.asp?id=22&tid=3>
11. ATSDR, Agency for Toxicity Substances and Disease Registry (2007) Toxicological profile for lead, <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp.asp?id=96&tid=22>
12. ATSDR, Agency for Toxicity Substances and Disease Registry (2012) Toxicological profile for cadmium, <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp.asp?id=48&tid=15>
13. ATSDR, Agency for Toxicity Substances and Disease Registry (2005) Toxicological profile for zinc, <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp.asp?id=302&tid=54>
14. ATSDR, Agency for Toxicity Substances and Disease Registry (2008) Toxicological profile for aluminum, <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp.asp?id=191&tid=34>

15. Ball J.W., Nordstrom D.K. (1991) User's manual for WATEQ4F with revised database. US Geological Survey Open-file report 91-183.
16. Baron D. y Palmer C.D. (1996) Solubility of jarosite at 4-35°C, *Geochimica et cosmochimica acta*, 60, 2, 185-195.
17. Benner S.G., Blowes D. W., Gould W. D., Herbert R. B., Jr., Ptacek C.J. (1999) Geochemistry of a permeable reactive barrier for metals and acid mine drainage, *Environmental science and technology*, 33, 2793-2799.
18. Benner S.G., Blowes D.W., Ptacek C.J., Mayer K.U. (2002) Rates of sulfate reduction and metal precipitation in a permeable reactive barrier, *Applied geochemistry*, 17, 301-320.
19. Berkowitz B., Dror I., Yaron B. (2008) *Contaminant geochemistry*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Germany, pp. 33-34.
20. Bernier L.R., Aubertin M., Dagenais A.M., Bussière B., Bienvenu L., Cyr J. (2001) Limestone drain design criteria in AMD passive treatment: theory, practice and hydrogeochemistry monitoring at Lorraine Mine Site, Temiscamingue, In: CIM Minespace 2001 annual meeting proceedings technical paper 48, CIM, Quebec, pp 9.
21. Bigham J.M., Carlson L., Murad E. (1994) Schwertmannite, a new iron oxyhydroxysulphate from Pyhäsalmi, Finland, and other localities. *Mineral Mag.* 58, 641-648.
22. Bigham J.M., Nordstrom D.K (2000) Iron and aluminum hydroxysulfates from acid sulfate waters, in: P.H. Ribbe (Ed.) *Sulfate minerals Vol 40 Reviews in mineralogy and geochemistry* (C.N. Alpers, J.L. Jambor, D.K. Nordstrom Eds.) Mineralogical Society of America, Washington DC, pp. 351-403.

23. Blowes D.W., Ptacek C.J., Benner S.G., McRae C.W.T., Bennet T.A., Puls R.W. (2000) Treatment of inorganic contaminants using permeable reactive barriers, *Journal of inorganic contaminants using permeable reactive barriers, Journal of contaminant hydrology*, 45, 123-137.
24. Blowes D.W., Ptacek C.J., Jambor J.L., Weisener C.G. (2005) The geochemistry of acid mine drainage, in: B.S. Lollar (Ed) *Environmental Geochemistry Vol 9 Treatise on geochemistry* (H.D. Holland, K.K. Turekian Eds.), Elsevier-Pergamon, Oxford, 2005, pp. 149-195.
25. Bosch R.F., Gimeno A.J.V., Moya M.M.C.M. (2002) FTIR quantitative analysis of calcium carbonate (calcite) and silica (quartz) mixtures using the constant ratio method. Application to geological samples, *Talanta*, 58, 811-821.
26. Brace R., Matijević E. (1977) Coprecipitation of silica with aluminum hydroxide, *Colloid and polymer science.*, 255 153-160.
27. Brantley S.L. (2008) Chapter 5. Kinetics of mineral dissolution. Brantley S., Kubicki J.D., White A.F. (Eds.) In *Kinetics of water –rock interaction*, Springer, New York, USA, pp. 156-157.
28. Brown G.E., Foster A.L., Ostergren J.D. (1999) *Mineral surfaces and bioavailability of heavy metals: A molecular-scale perspective*, colloquium paper, *Proceedings of the National Academy Sciences*, 96, pp. 3388-3395.
29. Caraballo M.A., Rötting T., Nieto J.M., Ayora C. (2007) Mineralogical characterization of a reactive tank in a passive AMD treatment system at Monte Romero (Iberian Pyrite Belt, SW Spain), Cidu R., Frau F. (Eds.) In: *IMWA Symposium 2007: Water in Mining Environments*, Cagliari, Italy.

30. Carrillo A., Drever J.I. (1998) Adsorption of arsenic by natural aquifer material in the San Antonio-El Triunfo mining area, Baja California, Mexico, *Environmental Geology*, 35, 251-257.
31. Castellanos A.O.M. y Ríos R.C.A. (2005) EPMA: Microsonda electrónica; principios de funcionamiento, *Revista Colombiana de Tecnologías de Avanzada*, 2, ISSN: 1692-7257.
32. Chang R. (1998) *Química*, Mc Graw Hill, México, 430-436.
33. Cervantes C. y Moreno R. (1999) Contaminación ambiental por metales pesados, impacto en los seres vivos. AGT Editor S.A., México, pp. 4.
34. Ciminelli V.S.T., Caldeira C.L., Cordeiro S.G., Pinto de Carvalho R., Müller K., Silva Dantas S., Duarte G., Teixeira M.C., Pantuzzo L.F. (2009) Especiación de arsénico en muestras acuosas y sólidas por difracción de rayos X, espectroscopía infrarroja y Raman, espectroscopía de absorción de rayos X y extracción secuencial, Litter M.I., Armienta M.A., Farías S.S. (eds.) En *IBEROARSEN, Metodologías analíticas para la determinación y especiación de arsénico en aguas y suelos*, CYTED, Argentina, Capítulo 11.
35. Consejo de Recursos Minerales (1992) *Monografía geológico-minera del estado de Hidalgo*, Editora de Publicaciones Técnicas, México, D.F.
36. Cornejo L., Acarapi J. (2009) Espectrometría de fluorescencia de rayos X de energía dispersiva, Litter M.I., Armienta M.A., Farías S.S. (eds.) En *IBEROARSEN, Metodologías analíticas para la determinación y especiación de arsénico en aguas y suelos*, CYTED, Argentina, Capítulo 9.
37. Cornell R.M., Schwertmann U. (2000) *The Iron Oxides, structure, properties, reactions, occurrences and uses*, Wiley-VCH, Germany, pp. 146, 147, 176.

38. Cravotta C.A., Trahan M.K. (1999) Limestone drains to increase pH and remove dissolved metals from acidic mine drainage, *Applied geochemistry*, 14, 581-606.
39. Cravotta III Ch.A. (2003) Size and performance of anoxic limestone drains to neutralize acidic mine drainage, *Journal of Environmental Quality*, 32, 1277-1289.
40. Cravotta III Ch.A. (2008) Laboratory and field evaluation of a flushable oxic limestone drain for treatment of net-acidic drainage from a flooded anthracite mine, Pennsylvania, USA, *Applied Geochemistry*, 23, 3404-3422.
41. Cruz R., Lázaro I., Rodríguez J.M., Monroy M., González I. (1997) Surface characterization of arsenopyrite in acidic medium by triangular scan voltammetry on carbón paste electrodes, *Hydrometallurgy*, 46, 303-319.
42. Cruz R., Monroy M. y González I. (2006) Evaluación de la reactividad de sulfuros de hierro y residuos mineros: una metodología basada en la aplicación de la voltaperometría cíclica, *Química Nova*, 29, 510-519.
43. Dean J.A. (1999) *Lange's handbook of chemistry*, Mc Graw Hill, Fifteenth edition, New York, USA, pp. 8.19.
44. DOF, Diario Oficial de la Federación (1996) Norma Oficial Mexicana NOM-001-ECOL-1996, Que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales.
45. DOF, Diario Oficial de la Federación (2004) Norma Oficial Mexicana NOM-141-SEMARNAT-2003. Que establece el procedimiento para caracterizar los jales, así como las especificaciones y criterios para la caracterización y preparación del sitio, proyecto, construcción, operación y postoperación de presas de jales.

46. DOF, Diario Oficial de la Federación (2007) 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.
47. Dold B., Fontboté L. (2002) A mineralogical study of element mobility in sulfide mine tailings of Fe oxide Cu-Au deposits from Punta del Cobre belt, northern Chile, *Chemical. Geology*, 189, 135-163.
48. Drahota P., Filippi M. (2009) Secondary arsenic minerals in the environment: A review. *Environ. Int.* 35 (2009) 1243-1255.
49. Dzombak A.D., Morel F.M.M (1990) *Surface Complexation Modeling*, John Wiley and Sons, New York, 1990.
50. Espinosa E., Armenta M.A., Cruz O., Aguayo A., Ceniceros N. (2009) Geochemical distribution of arsenic, cadmium, lead and zinc in river sediments affected by tailings in Zimapán, a historical polymetallic mining zone of México. *Environmental Geology*, 58, 1467-1477.
51. Essington Michael E. (2004) *Soil and water chemistry: an integrative approach*, CRC Press, USA, pp. 53-56.
52. Everett A.J. (1998) *Adsorption of metals by Geomedia*. Academic Press, San Diego, California. USA.
53. Forray F.L., Smith A.M.L., Drouet C., Navrotsky A., Wrigth K., Hudson-Edwards K.A., Dubbin W.E. (2010) Synthesis, characterization and thermochemistry of a Pb-jarosita, *74*, 215-224.

54. Gosch R. (2006) Estudio cinético de la lixiviación férrica de un concentrado de zinc, bajo regeneración in-situ de Fe (II) con peróxido de hidrógeno, tesis de maestría, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, S.L.P., México.
55. Gunasekaran S., Anbalagan G., Pandi S. (2006) Raman and infrared spectra of carbonates of calcite structure, *Journal of Raman spectroscopy*. 37, 892-899.
56. Harrison J.B., Berkheiser V. (1982) Anion interactions with freshly prepared hydrous iron oxides, *Clay Clay Mineralogy*, 30, 97-102.
57. Henke K.R. (2009) Chapter 7, Waste treatment and remediation technologies for arsenic, Henke Kevin (eds.) In *Arsenic, environmental chemistry, health threats and waste treatment*, John Wiley & Sons Ltd, UK, pp. 397-400.
58. Janzen M.P., Nicholson R.V., Scharer J.M. (2000) Pyrrhotite reaction kinetics: reaction rates for oxidation by oxygen, ferric iron, and for nonoxidative dissolution, *Geochimica et cosmochimica acta*, 64, 1511-1522.
59. Jia Y., Wang X., Demopoulos G.P. (2007) Infrared spectroscopic and X-ray diffraction characterization of the nature of adsorbed arsenate on ferrihydrite, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 71, 1643-1654.
60. Johnson D.B., Hallberg K.B. (2005) Acid mine drainage remediation options: a review, *Science of the total environment*, 338, 3-14.
61. Kalin M., Fyson A., Wheeler W.N. (2006) The chemistry of conventional and alternative treatment systems for the neutralization of acid mine drainage, *Science of the total environment*, 366, 395-408.
62. Klein C. y Hurlbut C. (1993) *Manual of mineralogy (after James D. Dana)*, Ed. John Wiley & Sons, USA, pp. 568.

63. Kontrec J., Kralj D., Brecevic L., Falini G., Fermani S., Noethig-Laslo V., Mirosavljevic K. (2004) Incorporation of inorganic anions in calcite, pp. 4579-4585, European Journal of Inorganic Chemistry.
64. Langmuir D. (1997) Environmental geochemistry, Ed. Prentice Hall, USA, pp. 73.
65. Levenspiel O. (2007) Ingeniería de las reacciones químicas. Limusa Wiley, pp. 566-576.
66. Liang M., Zhao Y., Zhu Y., Liu H., Cai F. (2010) Adsorption and coprecipitation of As(V) from aqueous solutions by aluminum hydroxide, Publicado en 4th International Conference on Bioinformatics and Biomedical Engineering.
67. Lin Z. (1997) Mineralogical and chemical characterization of wastes from sulfuric acid industry in Falun, Sweden, Environmental geology, 30, 152-162.
68. Lopez Pamo E., Aduvire O. y Baretino D. (2002) Tratamientos pasivos de drenajes de ácidos de mina: estado actual y perspectivas del futuro, Boletín geológico y minero, 113, 2-21.
69. Lowson R.T. (1982) Aqueous Oxidation of pyrite by molecular oxygen, Chemical Reviews, 82, 481-497.
70. Martínez C.E., McBride M.B. (1998) Coprecipitates of Cd, Cu, Pb and Zn in iron oxides: solid phase transformation and metal solubility after aging and thermal treatment, Clays and clay minerals, 46, 537-545.
71. Mattes A., Evans L.J., Douglas G.W., Duncan W.F.A., Glasauer S. (2011) The long-term operation of a biologically based treatment system that removes As, S

and Zn from industrial (smelter operation) landfill seepage, *Applied geochemistry*, 26, 1886-1896.

72. Méndez M., Armienta M.A. (2003) Arsenic phase distribution in Zimapán mine tailings, Mexico, *Geofísica internacional*, 42, 131-140.
73. Moreno T. R., Téllez H.J., Monroy F.M. (2012) Influencia de los minerales de los jales en la bioaccesibilidad de arsénico, plomo, zinc y cadmio en el distrito minero de Zimapán, México. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 28, 203-218.
74. Morin K.A. y Hutt N. (1997) *Environmental geochemistry of minesite drainage, Practical, theory and case studies*, MDAG Publishing, Canada.
75. Morrison S.J., Naftz D.L., Davies J.A. y Fuller C.C. (2002) Chapter I, Introduction to groundwater remediation of metals, radionuclides and nutrients with permeable reactive barriers, Naftz D.L., Morrison S.J., Davies J.A., Fuller C.C. (eds.) In *Handbook of groundwater remediation using permeable reactive barriers*, Academic Press, USA, pp. 2-10.
76. Myneni S.C.B., Traina S.J., Waychunas G.A., Logan T.J. (1998) Experimental and theoretical vibrational spectroscopic evaluation of arsenate coordination in aqueous solutions, solids, and at mineral-water interfaces, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 62, 3285-3300.
77. Ongley L.K., Armienta A. y Mango H. (2003) Concentrations of heavy metals in soil, Zimapán, México. *Journal de Physique IV*, 107, 983-986.
78. Ortiz E., Reséndiz R., Ramírez E., Mugica V., Armienta M.A. (2009) Development of a geographic information system for Zimapán municipality in Hidalgo, Mexico. J. Bundschuh, M.A. Armienta, P. Birkle, P. Bhattacharya, J. Matschullat and A.B.

- Mukherjee (eds.) En: Natural Arsenic in Groundwaters of Latin America, , Arsenic in the Environment Vol. 1, CRC Press, Boca Raton, ISBN: 978-0-415-40771-7, pp 155-162.
79. Ott N. (2000) Permeable reactive barriers for inorganics, report for EPA, <http://www.clu-in.org>.
80. Palencia P.I. y Dutrizac J. E. (1991) The effect of the iron content of sphalerite on its rate of dissolution in ferric sulphate and ferric chloride media, Hydrometallurgy, 26, 211-232.
81. Pansu M., Gautheyrou J. (2006) Handbook of soil analysis. Mineralogical, organic and inorganic methods, Springer, Holanda, Chapter 4.
82. Parejo B. C., Parejo C.J. (2012) La minería metálica en el mundo. El caso particular de Extremadura, Facultad de Ciencias Económicas y Empresariales, en: Escuela de Ingenierías Agrarias, Universidad de Extremadura (eds.), La agricultura y la ganadería extremeñas, Imdex Impresores, pp. 103.
83. Prieto-García F., Callejas H. J., Lechuga M.Á., Gaytán J.C. y Barrado E. (2005) Acumulación en tejidos vegetales de arsénico proveniente de aguas y suelos de Zimapán, Estado de Hidalgo, México, Bioagro, 17, 129-135.
84. Puigdomenech I. (2009) Make equilibrium diagrams using sophisticated algorithms, Stockholm Swedden, www.kemi.kth.se/medusa
85. Roddick-Lanzilotta A., McQuillan A.J., Dave C. (2002) Infrared spectroscopic characterization of arsenate (V) ion adsorption from mine waters, Macraes mine, New Zeland, Applied geochemistry, 445-454.

86. Rodríguez R., Ramos J. A., Armienta A. (2004) Groundwater arsenic variations: the role of local geology and rainfall, *Applied geochemistry*, 19, 245-250.
87. Romero F.M. (2000) Interacción de aguas contaminadas con arsénico con rocas calizas de Zimapán, Hidalgo, Tesis de Maestría, Universidad Nacional Autónoma de México, D.F., México pp. 18.
88. Romero F.M., Armienta M.A., Carrillo-Chávez A. (2004) Arsenic sorption by carbonate-rich aquifer material, a control on arsenic mobility at Zimapán, México, *Archives of environmental contamination and toxicology*, 47, 1-13.
89. Romero F. M., Armienta M.A., Villaseñor G., González J.L. (2006) Mineralogical constraints on the mobility of arsenic in tailings from Zimapán, México, *International journal of environment and pollution*, 26, 23-40.
90. Romero Francisco Martín, Armienta María Aurora, Gutiérrez Margarita Eugenia, Villaseñor Guadalupe (2008) Factores geológicos y climáticos que determinan la peligrosidad y el impacto ambiental de jales mineros, *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 24, 43-54.
91. Romero F.M., Núñez L., Gutiérrez M.E., Armienta M.A., Ceniceros-Gómez A.E. (2011) Evaluation of the potential of indigenous calcareous shale for neutralization and removal of arsenic and heavy metals from acid mine drainage in the Taxco mining area, Mexico, *Archives of environmental contamination and toxicology*, 60, 191-203.
92. Rötting T.S., Ayora C., Carrera J. (2007) Chemical and hydraulic performance of “Dispersed Alkaline Substrate” (DAS) for passive treatment of acid mine drainage with high metal concentrations, in: R. Cidu, F. Frau (Ed.) *Proceedings IMWA Symposium: Water in Mining Environments*, Cagliari, pp. 255-259.

93. Rötting T.S., Caraballo M.A., Serrano J.A., Ayora C., Carrera J. (2008) Field application of calcite Dispersed Alkaline Substrate (calcite-DAS) for passive treatment of acid mine drainage with Al and metal concentrations, *Applied geochemistry*, 23, 1660-1674.
94. RRUFF (2013), RRUFF Project website, integrated database of Raman spectra, X-ray diffraction and chemistry data for minerals, <http://rruff.info/>
95. Salzsauler K.A., Sidenko N.V., Sherriff B.L. (2005) *Arsenic mobility in alteration products of sulfide-rich, arsenopyrite-bearing mine wastes, Snow Lake, Manitoba, Canada*, *Applied geochemistry*, 20, 2303-2314.
96. Schippers A. y Sand W. (1999) *Bacterial leaching of metal sulfides proceeds by two indirect mechanisms via thiosulfate or via polysulfides and sulfur*, *Applied and environmental microbiology*, 65, 319-321.
97. Secretaría de Economía (2012) Reporte de Coyuntura de la Minería Nacional. Año 6, Núm. 55. Información online: http://www.economia.gob.mx/files/Reporte_Coyuntura_Mineria.pdf
98. Simón M., Martín F., García I., Bouza P., Dorronsoro C., Aguilar J. (2005) Interaction of limestone grains and acidic solutions from the oxidation of pyrite tailings, *Environmental Pollution*, 135, 65-72.
99. Skousen J., Rose A., Geidel G., Foreman J., Evans R., Hellier and members of the avoidance and remediation working group of the acid drainage technology initiative (1998) *A handbook of technologies for avoidance and remediation of acid mine drainage, the national mine land reclamation center*, National Mine Land Reclamation Center Pbs, Virginia, USA pp. 10-11.

100. Skousen J. (2000) Acid mine drainage control and treatment, Schaller Frank (eds.)
In Reclamation of Drastically Disturbed Lands, American Society for Agronomy,
USA, pp. 140-150.
101. Sørensen H.U., Postma D., Jakobsen R., Larsen F. (2008) Sorption and desorption of
arsenate and arsenite on calcite, *Geochimica et cosmochimica acta*, 72, 5871-5884.
102. Sparks D.L. (1995) Environmental soil chemistry, Academic Press, San Diego, pp.
103-104.
103. Steger H. F. y Desjardins L. E. (1980) *Oxidation of sulfide minerals. V. Galena,
esfalerite y chalcocite*, *Canadian mineralogist*, 18, 365-372.
104. Stumm W., Morgan J.J. (1996) Aquatic chemistry, third ed., John Wiley & Sons,
Inc. New York.
105. Tonder G.J. y Schute C.F. (1997) The effect of metal cations on the kinetics of
limestone neutralization of acid waters. *Environmental Technology*, 18, 1019-1028.
106. Turner B.D., Binning P., Stipp S.L.S. (2005) Fluoride removal by calcite:
Evidence for fluorite precipitation and surface adsorption, *Environmental science
and technology*, 39, 9561-9568.
107. USEPA (2000a) Introduction to phytoremediation, EPA document, EPA/600/R-
99/107
108. USEPA (2000b) Permeable reactive barriers for inorganics, EPA report
www.clu-in.org.

109. van Tonder G.J., Schutte C.F. (1997) The effect of metal cations on the kinetics of limestone neutralization of acid waters. *Environmental Technology* 18 (1997) 1019-1028.
110. Velde B. (1978) Infrared spectra of synthetic micas in the series muscovite-MgAl celadonite. *American mineralogist*, 63, 343-349.
111. Watzlaf G.R. y Hedin R.S. (1993) A method for predicting the alkalinity generated by anoxic limestone drains. In Proc. 14th Annual Meeting West Virginia Surface Mine Drainage Task Force. West Virginia University.
112. Watzlaf, G.R., Schroeder, K.T., Kleinmann, R.L.P., Kairies, C.L., Nairn, R.W. (2004). The passive treatment of coal mine drainage. U.S. Department of Energy DOE/NETL-2004/1202
<http://www.netl.doe.gov/technologies/coalpower/ewr/water/pdfs/Passive%20Treatment.pdf>
113. WHO World Health Organization (2005) Guidelines ecosystems and human well-being, health synthesis. A report of the millennium ecosystem assessment, pp. 2.
114. Younger P.L. (2000) The adoption and adaptation of passive treatment technologies for mine waters in the United Kingdom. *Mine, water and environment*, 19, 84-97.
115. Zachara J.M., Cowan C.E. y Resch C.T. (1991) Sorption of divalent metals on calcite, *Geochimica et cosmochimica acta*, 55, 1549-1562.
116. Zagury G.J., Kulnieks V.I., Neculita C.M. (2006) Characterization and reactivity assessment of organic substrates for sulphate-reducing bacteria in acid mine drainage treatment, *Chemosphere*, 64, 944-954.

117. Zhu Y.N., Zhang X.H., Xie Q.L., Wang D.Q., Cheng G.W. (2005) Solubility and stability of calcium arsenates at 25°C. *Water air and soil pollution* 169, 221-238.

APÉNDICES

APÉNDICEA

Protocolo de digestión ácida en microondas de las muestras de suelo según la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004 (modificado)

El siguiente protocolo fue seguido para la digestión ácida de las muestras de jales y de roca

1. Se colocó 1 g de muestra seca (la NOM marca 0.5 g) y se añadieron 9 mL de HNO₃ y 3 mL de HCl, se introdujeron al horno de microondas.
2. Se realizó la digestión a 1600 W de potencia y 180°C de T.
3. Se dejaron enfriar los recipientes por un tiempo considerable antes de sacarlos del microondas.
4. Los extractos ácidos obtenidos se filtraron utilizando papel filtro Whatman 4 y el volumen obtenido fue aforado a 100 mL.
5. Las muestras se mantuvieron en refrigeración hasta su análisis químico.

APÉNDICE B

Prueba de movilidad de arsénico y metales pesados en muestras de suelo, sedimento y jales descrito en la NOM-141-SEMARNAT-2003

1. Se pesaron 10 gramos de muestra seca en matraces erlenmeyer de 250 mL.
2. La solución extractante fue agua desionizada, la cual presentó un pH de 5.26, dado que el pH fue inferior al sugerido por la NOM (5.5), no fue necesario ajustarlo, tal y como se menciona en dicha norma.
3. Se añadieron 200 mL de la solución extractante, manteniendo la relación sugerida de 1:20 sólido:líquido
4. Los matraces se colocaron en un equipo de agitación a 30 ± 2 rpm durante 18 ± 2 horas en un agitador orbital a 200 rpm. La temperatura permaneció constante, aproximadamente 25 °C. Cabe mencionar que la NOM sugiere una agitación a 30 rpm; sin embargo, esta es eficiente sólo cuando se utilizan agitadores rotatorios.
5. Conforme la agitación continúa se pueden generar gases que ejerzan presión dentro del matraz, el cual fue sellado durante la extracción con parafilm. Para liberar el gas comprimido, el matraz fue abierto e inmediatamente cerrado.
6. Después del tiempo de extracción. Se realizó la filtración, primero a través de un filtro poro cerrado (4 μm) y después mediante una membrana de abertura de poro 0.45 μm .
7. El extracto obtenido fue acidificado a un $\text{pH} < 2$ con HNO_3 concentrado para evitar la precipitación de los elementos en solución.

APÉNDICE C

Titulación de iones ferrosos en medio ácido

Esta técnica es aplicable para la determinación de Fe(II) en soluciones que contengan hierro disuelto en presencia de altas concentraciones de otros metales en solución.

El límite de detección de hierro en esta técnica es alrededor de 50 ppm.

La determinación se realiza de la siguiente manera:

1. Preparar una mezcla de ácidos con 150 mL de ácido fosfórico y 100 mL de ácido sulfúrico.
2. Preparar indicador de difenilamina, disolviendo 0.2g de difenilamin-4-sulfónico ($C_{12}H_{10}NO_3Na$) en 100 mL de agua desionizada o bien si la solubilidad no es suficiente, disolver en ácido sulfúrico concentrado.
3. Se toma 1 mL de muestra en un matraz de 50 mL
4. Se agrega 1 mL de la mezcla de ácidos y 2 gotas de la solución del indicador
5. Se titula con dicromato de potasio agitando constantemente hasta obtener un color violeta permanente, registrar el volumen consumido.

Cálculos involucrados.

1 ml de solución gastada de $K_2Cr_2O_7 = 1 \text{ g/L Fe}^{2+}$

APÉNDICE D

Prueba de balance ácido base para jales que contienen sulfuros, descrita en la NOM-141-SEMARNAT-2003

1. Se realiza una medición cualitativa de carbonatos:
 - a) Se colocan de 1 a 2 gramos de muestra finamente molida sobre un papel aluminio o un vidrio de reloj, se agregan unas gotas de agua para humedecer la muestra y liberar el aire que contiene y se agregan unas gotas de HCl al 25%. Se observa el grado de efervescencia que produce la transformación de carbonatos en CO₂ y se califica como “nulo”, “bajo”, “moderado” o “fuerte”.

2. Se mide el poder de neutralización:
 - a) Se pesan 2 gramos de muestra homogeneizada y secada a temperatura ambiente. Se colocan en un matraz Erlenmeyer de 250 mL y se agregan 90 mL de agua destilada (mezcla 1).
 - b) Al inicio de la prueba “Tiempo 0” se agrega el volumen de HCl 1 N indicado en la Tabla 1, de acuerdo al grado de reacción (mezcla 2). Se registra el volumen añadido (Va).
 - c) Se agita la mezcla 2, a temperatura ambiente durante 2 horas. Se agrega el volumen de HCl 1 N indicado en la Tabla 1 para el “tiempo 2 horas” (mezcla 3). Se registra el volumen añadido (Vb).
 - d) Se agita la mezcla 3 durante 22 horas y al término de este periodo se mide el pH, si es mayor a 2.5 se añade HCl 1.0 N para disminuir la acidez hasta un valor de 2 a 2.5 y se continúa la agitación durante 2 horas más. Se registra el volumen añadido (Vc).
Si el pH medido a las 24 horas de agitación resulta ser menor a 2.0, es necesario repetir la medición del poder de neutralización, pues al inicio de la prueba se adicionó demasiado HCl.
 - e) Se adiciona agua destilada al matraz hasta un volumen final aproximado de 125 mL y se titula con una solución de NaOH de 0.1 N, hasta un pH final de 8.3.

Tabla 1. Cálculo del volumen de HCl para determinar el PN

Grado de reacción (neutralización carbonatos)	HCl solución 1.0 N (mL)	
	"Tiempo 0"	"Tiempo 2 horas"
Nulo	1.0	1.0
Bajo	2.0	1.0
Moderado	2.0	2.0
Fuerte	3.0	2.0

f) Se calcula el total de mL gastados de HCl 0.1 N

$$V_f = V_a + V_b + V_c$$

g) Se calcula el Potencial de Neutralización (PN) expresado como kgCaCO₃/ton de jales, utilizando la siguiente fórmula:

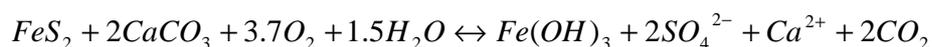
$$PN = \frac{(V_f \text{ en mL de HCl}) - (0.1 \times V \text{ en mL de NaOH})}{\text{peso de la muestra (g)}} \times 50$$

3. Se determina el potencial de acidez

a) Se determina el azufre total de acuerdo a la NMX-B-400-1970 o mediante la combustión del S en un ambiente rico en oxígeno, con la detección del dióxido de azufre por IR u otras técnicas.

b) Se determina el azufre que está en forma de sulfatos, para esta tesis sólo se consideraron los sulfatos solubles (Apéndice B); sin embargo, la NOM sugiere una extracción más estricta con HCl (NMX-B-021-1982).

c) Se calcula el Potencial de Acidez como la diferencia entre el azufre total (S_{total}) y el azufre como sulfatos (S_{SO₄}) y se multiplica por 31.25; valor que se obtiene de la siguiente reacción de neutralización de los sulfuros:



De acuerdo a la estequiometría de esta reacción, 1 ton de jales que contiene 10 kg de S (1%) requiere 31.25 kg de CaCO₃ para no producir acidez.

El Potencial de Acidez (PA) expresado como kg requeridos de CaCO₃/ton de jales, se calcula utilizando la siguiente fórmula:

$$\text{PA} = \% \text{S}^{2-} \times 31.25$$
$$\% \text{S}^{2-} = (\% \text{S}_{\text{total}} - \% \text{S}_{\text{sulfatos}})$$

3. Se interpretan los resultados de la prueba:

Cuando $\text{PN/PA} \leq 1.2$; los jales son potenciales generadores de Drenaje Acido.

Cuando $\text{PN/PA} > 1.2$, los jales no son potenciales generadores de Drenaje Acido.

APÉNDICE E

Estimación de la densidad, absorción y porosidad en rocas calizas, basado en el método ASTM C642-06

El método originalmente fue diseñado para estimar la porosidad en el concreto; sin embargo, dado que este material suele contener material calizo, en esta tesis se usó para la estimación de la porosidad de las rocas calizas.

El método consiste en lo siguiente:

1. Se eligen fragmentos de roca que no muestren fisuras y en lo mayor posible que tengan una forma geométrica un tanto definida.
2. Se secan las muestras por 24 h a 100-110 °C, las muestras se dejan enfriar preferiblemente en un desecador a una temperatura de 20-25°C y se determina la masa. Se trata en lo posible de que se obtenga un peso contante, de no ser así se realiza de nuevo el procedimiento de secado. A este peso se le asigna el valor de A.
3. Se sumerge la muestra en agua aproximadamente a 21°C por 48 h, se separa la muestra del agua, se remueve el agua superficial con una toalla o sanita y se pesa la muestra. Se pesa la muestra y se le asigna un valor de B.
4. Repetir el paso 3, pero sometiendo el recipiente a ebullición por 5 horas, dejar enfriar a temperatura ambiente, sacar la muestra, secar el agua superficial con una toalla o sanita y designar el peso como C.
5. Sumergir la muestra de nuevo en agua y determinar el volumen desplazado, asumir que este volumen es el volumen total, incluyendo poros y material sólido. Suponer la masa aparente es la resta del peso C menos el volumen total de la muestra en g.

Los cálculos son:

$$\text{Absorción después de inmersión \%} = [(B-A)/A] \times 100$$

$$\text{Absorción después de inmersión y ebullición \%} = [(C-A)/A] \times 100$$

$$\text{Densidad} = [B/(C-D)] \rho_{\text{líquido}} = g_1$$

$$\text{Densidad después de inmersión y calentamiento} = [C/(C-D)] \rho_{\text{líquido}}$$

$$\text{Densidad aparente} = [A/(A-D)] \rho = g_2$$

$$\text{Porosidad \%} = (g_2 - g_1) / g_2 \times 100$$