



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

**POSGRADO EN CIENCIAS DE LA TIERRA
INSTITUTO DE GEOLOGÍA**

GEOQUÍMICA Y MINERALOGÍA

**EVALUACIÓN DE MATERIALES GEOLÓGICOS
PARA EL TRATAMIENTO DE LIXIVIADOS DE LOS
RESIDUOS MINEROS EN EL DISTRITO
SAN ANTONIO – EL TRIUNFO, BCS, MÉXICO**

T E S I S

**QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
DOCTOR EN CIENCIAS DE LA TIERRA**

**PRESENTA:
ERNESTO HERNÁNDEZ MENDIOLA**

**TUTOR:
FRANCISCO MARTÍN ROMERO
INSTITUTO DE GEOLOGÍA**

Ciudad Universitaria, CDMX abril 2018



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

INSTITUTO DE GEOFÍSICA



Asunto: Voto aprobatorio

3 de abril de 2018

Dra. Elizabeth Solleiro Rebolledo

Coordinadora Programa de Posgrado

En Ciencias de la Tierra

Por medio de la presente me permito informarle que he revisado el trabajo que presenta el alumno **Ernesto Hernández Mendiola**, para obtener el grado de **Doctor** en Ciencias de la Tierra, el cual lleva por título “**Evaluación de materiales geológicos para el tratamiento de lixiviados de los residuos mineros de San Antonio – El Triunfo B.C.S., Mex.**” y estoy de acuerdo con su contenido para que lo presente en el examen oral.

Sin más por el momento, y agradeciendo la atención que se sirva prestar a la presente, reciba un cordial saludo.

Atentamente:

Dra. María Aurora Armienta Hernández





09/marzo/2018

Asunto: Voto aprobatorio

**COMITÉ ACADÉMICO
POSGRADO EN CIENCIAS DE LA TIERRA**

Presente

Estimados miembros del Comité Académico del PCT-UNAM,

Por medio de la presente me permito informarles que he revisado el trabajo que presenta el alumno *Ernesto Hernández Mendiola*, para obtener el grado de Doctor en Ciencias, el cual lleva por título: *"Evaluación de materiales geológicos para el tratamiento de lixiviados de los residuos mineros de San Antonio y El Triunfo, B.C.S., México"*. Considero que la tesis presentada reúne los requisitos para que el alumno pueda graduarse.

Sin más por el momento, y agradeciendo la atención que se sirvan prestar a la presente, reciban un cordial saludo.

Atentamente,

Dr. Martín Valencia Moreno



INSTITUTO DE GEOLOGÍA
Departamento de Geoquímica

Ciudad Universitaria, 04510 México, D.F.
Teléfonos: (52) 55-5622 4284, ext. 129.
Correo electrónico: fmrch@geologia.unam.mx

Asunto: Voto Aprobatorio

DRA. ELIZABETH SOLLEIRO REBOLLEDO

COORDINADORA DEL PROGRAMA DE

POSGRADO EN CIENCIAS DE LA TIERRA

P R E S E N T E

Por medio del presente, en mi calidad de jurado para examen de grado del estudiante de Doctorado en Ciencias de la Tierra, **Ernesto Hernández Méndez**, le comunico que he leído y revisado la tesis titulada "EVALUACIÓN DE MATERIALES GEOLÓGICOS PARA EL TRATAMIENTO DE LIXIVIADOS DE LOS RESIDUOS MINEROS EN EL DISTRITO SAN ANTONIO – EL TRIUNFO, BCS, MÉXICO", y considero que ésta cubre los requisitos señalados en los lineamientos académicos del Posgrado en Ciencias de la Tierra. Por lo tanto le otorgo mi voto aprobatorio para que el estudiante pueda continuar con los trámites necesarios para solicitar fecha de examen de grado.

Sin más por el momento, quedo de ustedes.

Atentamente.

"POR MI RAZA HARÁ EL ESPÍRITU"

Ciudad Universitaria, D.F., a 02 de abril de 2018.

Dr. Francisco Martín Romero
Investigador Titular B de TC
Instituto de Geología, UNAM

Fecha: 09 de Marzo del 2018

Asunto: Voto aprobatorio

Comité Académico

Posgrado en Ciencias de la Tierra

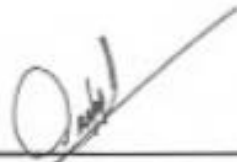
UNAM

Por medio de la presente me permito informarles que he revisado el trabajo que presenta el alumno Ernesto Hernández Mendiola, para obtener el grado de **Doctor en Ciencias**, el cual lleva por título: "EVALUACIÓN DE MATERIALES GEOLÓGICOS PARA EL TRATAMIENTO DE LIXIVIADOS DE LOS RESIDUOS MINEROS DE SAN ANTONIO- EL TRIUNFO B.C.S. MEXICO".

Considero que la tesis presentada reúne los requisitos para que el alumno pueda graduarse

Sin más por el momento, y agradeciendo la atención que se sirvan prestar a la presente, reciban un cordial saludo.

Atentamente:



Diana María Meza Figueroa

Asunto: Voto aprobatorio

Fecha: 6/03/2018

Dra. Elizabeth Solleiro Rebolledo

Coordinadora Programa de Posgrado

En Ciencias de la Tierra

Por medio de la presente me permito informarle que he revisado el trabajo que presenta el alumno **Ernesto Hernández Mendiola**, para obtener el grado de **Doctor** en Ciencias de la Tierra, el cual lleva por título “**Evaluación de materiales geológicos para el tratamiento de lixiviados de los residuos mineros de San Antonio – El Triunfo B.C.S., Mex.**”.

La tesis presentada constituye un trabajo de calidad excepcional y representa un aporte significativo al campo de conocimiento o al estado del arte. La tesis presenta resultados positivos que permiten proponer una alternativa de tratamiento pasiva, de bajo costo, que puede contribuir en la disminución de la contaminación del ecosistema local. Así también, se considera que la aplicación en campo es viable y contribuye con la idea de inspeccionar el material geológico local en las zonas mineras para contrarrestar los efectos de la contaminación por actividades mineras.

Sin más por el momento, y agradeciendo la atención que se sirva prestar a la presente, reciba un cordial saludo.

Atentamente:



Dr. Israel Labastida Núñez

*A Bruno,
impulso vigilante de mis pasos*

*Pour Sabine,
mon cœur, mon oxygène et ma vie*

*A mis pares
y hermanos,
estructura inagotable*

AGRADECIMIENTOS

Al Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático por permitirme iniciar con el doctorado, paralelamente a mis funciones laborales.

A la UNAM, al Posgrado en Ciencias de la Tierra y al Instituto de Geología, por proporcionarme los conocimientos, la experiencia, la pericia y el temple.

Al Programa de Apoyos para la Superación del Personal Académico "PASPA", por otorgarme la beca para terminar con la tesis de grado.

A mi asesor, el Dr. Francisco Martín Romero por el tiempo, el apoyo y las enseñanzas dedicadas para la realización de este trabajo.

A los integrantes del H. Jurado, la Dra. María Aurora Armienta Hernández, al Dr. Martín Valencia Moreno, a la Dra. Diana Meza Figueroa y al Dr. Israel Labastida Núñez, por el tiempo invertido en la revisión del documento y por sus valiosas observaciones y sugerencias para la mejora de este trabajo.

A Minera Pitalla por permitirnos acceso a sus instalaciones y a los núcleos de perforación.

Al equipo de muestreo en Baja California Sur, Ing. Joaquín (de Minera Pitalla) Guillermo, Heriberto y Carlos-Magdaleno (de la UNAM).

A la Q.F.B. Fabiola Vega y Inés Ramos Bautista, por el apoyo en el Laboratorio de Gequímica Ambiental.

A mi amiga y colega Maria del Carmen G. C., y a mis alumnos (Kevin, Víctor, Tona, Erika Alvaro y Roberto), por la paciencia y aguante durante mis etapas de histeria, y por el apoyo durante los tiempos difíciles en el LAGEMI.

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN	1
2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	5
3. OBJETIVO GENERAL	5
3.1 OBJETIVOS PARTICULARES	5
4 HIPÓTESIS	5
5. ZONA DE ESTUDIO	6
5.1 GEOLOGÍA	7
5.2 DEPÓSITOS MINERALES	8
5.3 CLIMA	9
6. ANTECEDENTES	
6.1 HISTORIA DE LA MINERÍA EN LA REGIÓN	10
6.2 ESTUDIOS AMBIENTALES EN LA REGIÓN	12
6.3 PROCESOS DE MOVILIZACIÓN Y RETENCIÓN DE EPT	18
6.4 FENÓMENOS DE SORCIÓN	18
6.5 SISTEMAS DE TRATAMIENTO PARA LA REMEDIACIÓN DE SITIOS CONTAMINADOS POR DRENAJE ÁCIDO MINERO	21
6.6 MATERIALES SORBENTES	22
7. METODOLOGÍA	27
7.1 MUESTREO Y TRATAMIENTO PREVIO A LOS ANÁLISIS	27
7.2 CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA DE LOS RESIDUOS HISTÓRICOS DE LA REGIÓN	29
7.3 POTENCIAL DE NEUTRALIZACIÓN Y POTENCIAL PARA GENERAR DRENAJE ÁCIDO MINERO	29
7.4 CARACTERIZACIÓN QUÍMICA Y MINERALÓGICA DE RESIDUOS HISTÓRICOS	30
7.5 LIXIVIACIÓN DE LOS RESIDUOS CON AGUA METEÓRICA Y CARACTERIZACIÓN QUÍMICA DE LIXIVIADOS	31
7.6 SELECCIÓN DE MATERIALES SORBENTES	31
7.7 CARACTERIZACIÓN QUÍMICA, pH, POTENCIAL DE NEUTRALIZACIÓN, MINERALOGÍA Y PUNTO DE CARGA CERO DE MATERIALES SORBENTES	32
7.8 PRUEBAS DE RETENCIÓN DE As (III), As (V) Y Cd (II) EN ROCA ESTÉRIL Y ALUVIÓN	33

8. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	35
8.1 CARACTERIZACIÓN QUÍMICA Y MINERALÓGICA DE RESIDUOS HISTÓRICOS	35
8.1.1 Terreros agotados	35
8.1.2 Jal minero	37
8.1.3 Cenizas en antiguas cámaras de beneficio	37
8.2 CARACTERIZACIÓN FISCOQUÍMICA DE LOS RESIDUOS HISTÓRICOS DEL DM SA-ET	43
8.3 POTENCIAL PARA GENERAR DRENAJE ÁCIDO y POTENCIAL DE NEUTRALIZACIÓN DE RESIDUOS HISTÓRICOS	46
8.4 EVALUACIÓN DE LA PELIGROSIDAD DE LOS RESIDUOS MINEROS CON BASE EN LAS NOMs 157-SEMARNAT-2009 y 141-SEMARNAT-2003	48
8.4.1 Peligrosidad de terreros	48
a) Por su concentración total (base seca) de EPT	48
b) Por la movilidad de EPT presentes en terreros	49
c) Diagramas de Pourbaix para terreros	50
b) Por su potencial de generación de DAM	51
8.4.2 Peligrosidad de cenizas o polvos de horno	52
a) Por su concentración total (base seca) de EPT	52
b) Por la movilidad de EPT presentes en cenizas	52
c) Diagramas de Pourbaix para cenizas	53
b) Por su potencial de generación de DAM	54
8.4.3 Peligrosidad de jales	55
a) Por la movilidad de EPT presentes en el jal	55
b) Diagramas de Pourbaix para jal	55
b) Por su potencial de generación de DAM	56
8.5 CONCENTRACIONES EXTRAÍBLES COMPARADAS CON LAS CONCENTRACIONES TOTALES BASE SECA	56
8.5.1 Geodisponibilidad de EPT base seca en terreros	57
8.5.2 Geodisponibilidad de EPT base seca en jal	58
8.5.3 Geodisponibilidad de EPT en cenizas	59
8.6 CONCENTRACIONES ACUOSAS GEODISPONIBLES COMPARADAS CON LA NORMA DE AGUA POTABLE	61

8.7 SELECCIÓN DE MATERIALES SORBENTES	65
8.7.1 Caracterización química del material geológico de los núcleos de perforación	65
8.7.2 Mineralogía y punto de carga cero de núcleos de perforación	66
1) Caso hipotético 1 : Lixiviados ácidos en contacto con tepetates y material aluvial	68
2) Caso hipotético 2: Lixiviados neutros-básicos en contacto con tepetates y material aluvial	68
8.8 PRUEBAS DE RETENCIÓN DE As (III), As (V) Y Cd (II) EN TEPETATES Y EN MATERIAL ALUVIAL	69
9. CONCLUSIONES	73
10. REFERENCIAS	75

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Concentraciones totales de EPT mediante FRX en terreros agotados.	36
Tabla 2. Concentraciones totales de EPT mediante FRX en jal minero.	37
Tabla 3. Concentraciones totales de EPT mediante FRX en cenizas de las antiguas plantas de beneficio.	39
Tabla 4. Difracción de rayos X para muestras seleccionadas.	40
Tabla 5. Valores de pH y conductividad eléctrica de residuos mineros del DM SA-ET.	43
Tabla 6. Iones de los residuos mineros del DM SA-ET.	45
Tabla 7. Resultados de la prueba de balance ácido-base (ABA).	47
Tabla 8. Concentraciones totales de EPT en terreros comparadas con el LMP de la NOM-157-SEMARNAT-2009.	49
Tabla 9. Concentraciones extraíbles de terreros comparadas con el LMP para el extracto PECT de la NOM-157-SEMARNAT-2009.	50
Tabla 10. Concentraciones totales de EPT en cenizas comparadas con el LMP de la NOM-157-SEMARNAT-2009.	52
Tabla 11. Concentraciones extraíble de cenizas comparadas con el LMP para el extracto PECT de la NOM-157-SEMARNAT-2009.	50
Tabla 12. Concentraciones extraíble de jal comparadas con el LMP para el extracto PECT de la NOM-052-SEMARNAT-2005.	55
Tabla 13. Concentraciones geodisponibles base seca de los terreros del DM SA-ET.	57
Tabla 14. Concentraciones geodisponibles base seca del jal en el DM SA-ET.	59
Tabla 15. Concentraciones geodisponibles base seca de cenizas del DM SA-ET.	60
Tabla 16. Concentraciones totales de EPT en núcleos y material aluvial mediante FRX.	66
Tabla 17. Caracterización fisicoquímica y mineralógica de tepetates y material aluvial seleccionados.	67

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Localización de la zona de estudio. Distrito Minero San Antonio – El triunfo.	6
Figura 2. Geología general de la zona de estudio.	7
Figura 3. Mapa de muestreo. Tomado de Posada-Ayala (2011).	15
Figura 4. Sitios de muestreo.	27
Figura 5. Recolección de muestras. a) Terreros agotados; b) jal minero; c) y d) cenizas de antiguas cámaras de beneficio.	28
Figura 6. Localización de los núcleos de perforación realizados por minera Pitalla.	32
Figura 7. Resumen ilustrativo de la metodología utilizada en este estudio.	34
Figura 8. Comparación entre las concentraciones totales de a) terreros y b) cenizas	38
Figura 9. Difractogramas de residuos mineros seleccionados.	42
Figura 10. pH de residuos mineros del DM SA-ET. a) Residuos formadores de drenaje ácido. b) Residuos formadores de drenaje neutro-básico.	44
Figura 11. Diagramas de Pourbaix de EPT en muestras de terreros.	51
Figura 12. Diagramas de Pourbaix de EPT en muestras de cenizas.	54
Figura 13. Diagramas de Pourbaix de EPT en muestra de jal.	56
Figura 14. Concentraciones extraíbles de terreros comparadas con sus concentraciones totales base seca.	58
Figura 15. Concentraciones extraíbles del jal minero comparadas con sus concentraciones totales base seca.	59
Figura 16. Concentraciones extraíbles de cenizas comparadas con sus concentraciones totales base seca.	60
Figura 17. Comparación de concentraciones acuosas geodisponibles con NOM-127.	62
Figura 18. Diagramas de Pourbaix de Fe y Mn en muestra de lixiviados de terreros y cenizas.	64
Figura 19. Concentraciones absolutas retenidas por los materiales sorbentes y pH's finales de cada disolución.	70

RESUMEN

A lo largo de la historia, las actividades mineras han provocado la contaminación de los distintos reservorios naturales. En México, la regulación en materia de prevención y gestión de residuos mineros, es mucho más reciente (< 20 años) que nuestra gran historia minera, lo cual, indirectamente podría haber fomentado el confinamiento inadecuado y/o la falta de tratamiento de los residuos generados por esta industria. En el Distrito Minero San Antonio – El Triunfo (DM SA-ET) en Baja California Sur, las actividades mineras comenzaron a finales del siglo XVIII, produciéndose grandes cantidades de oro, plata, plomo y zinc, pero también, miles de toneladas de residuos que quedaron abandonados en los alrededores de las minas. Se ha mencionado que los residuos más abundantes en la zona son los terreros agotados y las cenizas dentro de los hornos, estimándose una cantidad de 800,000 y 400,000 toneladas, respectivamente (Carrillo y Drever, 1998a). Estudios recientes en la zona, han indicado que existe una dispersión de elementos potencialmente tóxicos (EPT) desde los residuos mineros abandonados, hacia el agua subterránea, los suelos y sedimentos de los poblados aledaños, principalmente mediante escorrentías ácidas y por dispersión eólica (Shumilin *et al.*, 2015). A pesar de que en el agua subterránea de la región, se han identificado concentraciones de As (V y III) y Cd (II), que rebasan los límites máximos permisibles de normatividades mexicanas, aún no se evalúa la peligrosidad actual de los residuos mineros, ni se han estudiado alternativas para remediar la dispersión de los EPT hacia los alrededores. En el presente trabajo, se estudió la peligrosidad de los residuos mineros en el DM SA-ET en función de las concentraciones totales de EPT, la mineralogía, la geodisponibilidad y el potencial para generar drenaje ácido. Los resultados de las pruebas que evalúan el potencial para generar drenaje ácido indican que el 65 % de los residuos analizados (entre terreros, jal y cenizas), son peligrosos, con potencial de formar drenaje ácido minero. Los ensayos de geodisponibilidad, indican que los terreros presentan baja disponibilidad de As y Fe, y alta para Zn, Cd y Mn, mientras que las cenizas, presentan alta disponibilidad de Cd, Zn y As (III), indicando que estos últimos residuos representan el mayor riesgo

potencial para el ambiente circundante. Finalmente, la evaluación de los materiales geológicos para el tratamiento de los lixiviados de los residuos mineros del DM SA-ET, mostró que los tepetates de los núcleos de perforación, tienen las mejores características físicas, químicas y mineralógicas para neutralizar el carácter ácido de los lixiviados. Pero también, para retener concentraciones moderadas de As (V y III) y concentraciones considerables de cationes metálicos (como Cd^{2+} y Zn^{2+}). Los primeros, mediante mecanismos de sorción en superficies de minerales de hierro y los segundos, mediante mecanismos de precipitación y de sorción en arcillas. De tal forma, el presente estudio podría ser tomado como criterio para destinar las miles de toneladas de tepetates que se generarán durante la siguiente explotación minera, para ser utilizadas como materiales con potencial de remediación. Ya sea, para los residuos mineros históricos o para los residuos que se generen en la zona en un futuro.

ABSTRACT

Throughout the history, mining activities have caused the pollution of various natural reservoirs. The regulation that prevent and manage mining wastes in Mexico is more recent (<20 years) than his long mining history, this might have indirectly fomented an inadequate management of wastes generated by this industry. In the San Antonio – El Triunfo Mining District (SA-ET MD), in Baja California Sur Mexico, mining activities began in the end of the XVIIIth century, generating great quantities of gold, silver, lead and zinc, as well as thousands of tons of mining wastes that remained abandoned in the surroundings of mines until now. It has been said that the most abundant wastes in the area are both heap-leaching materials and ashes inside the old mineral processing plants, and it has been estimated a quantity of 800,000 and 400,000 tons of them, respectively (Carrillo and Drever, 1998a). Recent studies in the SA-ET MD area indicate the existence of a dispersion of potentially toxic elements (PTE) from the abandoned mining wastes to groundwater, surface water, soils and sediments of the proximate villages mainly through acid lixivates and eolian dispersion (Shumilin *et al.*, 2015). Even though high concentrations of As (V y III) and Cd (II) have been found in groundwater of SA-ET MD (under the Mexican normativity), both the current danger of these mining wastes and the alternatives to avoid the dispersion of PTE to surroundings remain unassessed. The present study evaluates the danger of mining wastes in the SA-ET MD based on the total concentrations of PTE, the mineralogy, the geoavailability and the potential to generate acid drainage. Results for the test of the potential for generating acid mine drainage (AMD) point out that 65% of the samples evaluated are hazardous wastes with the potential to generate AMD. Essays of geoavailability indicate that heap-leaching materials show higher availability of Zn, Cd and Mn than the As and Fe. In contrast, ashes inside the processing plants have higher geoavailability of As (III), Zn and Cd than Fe, which imply that these wastes represent the major potential risk for the environment. To conclude, the assessment of geological materials for the treatment of acid drainage derived from mining wastes of SA-ET MD, shows that the sterile rock from perforation cores has the better physical, chemical and

mineralogical characteristics to neutralize the acid character of the leached. These sterile materials are also able to retain low concentrations of As (V and III) and high concentrations of metal cations (such Cd^{2+} or Zn^{2+}). The first ones, by sorption mechanism on iron minerals surfaces and the second ones by precipitation and mechanisms on clays. Therefore, this study could be taken as basis to use the thousands of tons of sterile rocks that will be generated during the next mining operation as remediation materials. Either, for historic mining wastes or for waste produced in the future in the SA-ET MD area.

RÉSUMÉ

Au cours de l'histoire, les activités minières ont provoqué la pollution de différents réservoirs naturels. Au Mexique, la régulation en matière de prévention et gestion des déchets miniers est beaucoup plus récente (< à 20 ans) que sa longue histoire minière, ce qui de manière indirecte pourrait avoir fomenté le confinement inadéquat ou l'absence de traitement des déchets générés par cette industrie. Dans le District Minier San Antonio – El Triunfo (DM SA-ET) en Baja California Sur (Mexique), les activités minières ont commencé à la fin du XVIII^{ème} siècle, produisant de grandes quantités d'or, d'argent, de plomb et de zinc mais également des tonnes de déchets miniers, qui ont été abandonnés dans la mine elle-même ou à proximité de celle-ci. Comme il a été mentionné, les résidus miniers les plus abondants dans la zone d'étude sont les terrils de résidus de laverie et les scories de fusion abandonnés à l'intérieur des chambres de fusion, dont on estime une quantité de 800,000 y 400,000 tonnes, respectivement (Carrillo et Drever, 1998a). Des études récentes de la zone indiquent qu'il existe une dispersion des éléments potentiellement toxiques (EPT) partant des résidus miniers abandonnés vers les eaux souterraines, les sols et sédiments des villages proches. Cette dispersion a lieu principalement à travers de lixiviats acides et par l'action des vents (Shumilin *et al.*, 2015). Si il est vrai que des concentrations de As (V y III) et Cd dans les eaux souterraines dépassant les limites permises par la normativité mexicaine ont été observées, le danger actuel que représentent les résidus miniers et les alternatives pour remédier à la dispersion des éléments toxiques n'ont pas encore été étudiés. Le présent travail étudie le danger représenté par les résidus miniers dans le DM SA-ET en fonction des concentrations totales de EPT, de la minéralogie, la géo-disponibilité et du potentiel de génération de drainage acide. Les résultats des tests qui ont évalué le potentiel pour générer du drainage acide indiquent que 65% des échantillons sont des résidus dangereux qui peuvent potentiellement former du drainage acide minier. Les essais de géo-disponibilité indiquent que les terrils de résidus de laverie présentent une disponibilité faible de As y Fe mais élevée de Zn, Cd y Mn, tandis que les scories de fusion présentent une géodisponibilité élevée de Cd, Zn et As (III), cela signifie que

ces derniers résidus représentent le plus grand risque potentiel pour l'environnement. Enfin, l'évaluation des matériaux géologiques pour le traitement des lixiviats des déchets miniers du DM SA-ET, a montré que les matériaux stériles francs des carottes de forage, présentent les meilleures caractéristiques physiques, chimiques et minéralogiques pour neutraliser le caractère acide des lixiviats. Ces matériaux servent également pour retenir des concentrations modérées de As (V et III) et des concentrations considérables de cations métalliques (Cd^{2+} et Zn^{2+}). Les premières, à travers de mécanismes de sorption sur la surface des minéraux de fer et les secondes à travers de mécanismes de précipitation et de sorption dans les argiles. De cette manière, la présente étude peut être considérée comme une base pour destiner les milliers de tonnes de matériaux stériles francs qui seront générés pendant la prochaine exploitation minière à être utilisés comme matériaux avec un potentiel d'assainissement, soit pour les déchets miniers historiques, soit pour les déchets qui seront produits dans la région dans le futur.

1. INTRODUCCIÓN

Históricamente, las actividades mineras y de metalurgia han provocado la contaminación de los distintos reservorios ambientales. Estas actividades, además de modificar el entorno, tienden a generar residuos desde las primeras etapas de operación, durante el cierre de las minas y aún después de terminadas las actividades mineras.

En México, las actividades mineras comenzaron a desarrollarse desde la época prehispánica (hace más de 500 años). Pero fue durante la época colonial cuando esta actividad se desarrolló con mayor intensidad acompañada de la generación de una gran cantidad de residuos. Hablando de Baja California Sur (BCS), las actividades mineras comenzaron alrededor del año 1748 en la parte sureste de La Paz, particularmente en los poblados de San Antonio y El Triunfo, donde al principio, la explotación y beneficio se daba en pequeña escala, artesanal e intermitente. Después de unos años, la minería en esta región se detuvo por un lapso aproximado de cien años, reanudándose por 1848 junto con la llamada "fiebre del oro" en Estados Unidos de América (EUA). La explotación más intensa en esta región duró aproximadamente 86 años (de 1871 a 1957, aproximadamente), produciendo grandes cantidades de oro, plata, plomo y zinc, pero también miles de toneladas de residuos mineros.

En comparación con la edad histórica de la minería alrededor del mundo, las regulaciones ambientales en cualquier país son relativamente jóvenes. Particularmente, en México las regulaciones en materia de prevención y gestión de residuos mineros tiene menos de 15 años. Y ya sea por la falta de regulación en el pasado, o a la falta de conocimiento y/o a la omisión de las responsabilidades, durante muchos años, los residuos generados por la industria minera fueron tratados o confinados de forma inadecuada. No obstante, lo más preocupante es que muchos de ellos fueron abandonados en las periferias de las minas o en los alrededores de los sitios mineros dejándolos expuestos al ambiente y a su posible dispersión.

Existen diversos caminos por los cuales los compuestos y elementos químicos contenidos en los residuos mineros se pueden movilizar hacia la naturaleza. Sin

embargo, la principal vía de dispersión es mediante intemperismo químico y físico. El intemperismo químico afecta las propiedades químicas de los materiales, los cuales pueden oxidarse, solubilizarse, precipitar y transformarse en otros compuestos susceptibles de liberar Elementos Potencialmente Tóxicos (EPT). Por otro lado, el intemperismo físico se lleva a cabo por contacto directo, siendo el viento y el agua los principales agentes que rompen, arrastran y transportan los diferentes materiales. Así, la forma más común de la movilización de los elementos químicos es mediante escorrentías o lixiviados (Johnson & Halberg, 2005; Simate y Ndlovu, 2014). Estos drenajes que se generan a partir de los residuos, pueden ser ácidos, neutros o alcalinos, dependiendo de los minerales que los forman. Pero, debido a que muchos de los metales y metaloides de interés comercial se encuentran asociados a sulfuros, particularmente a pirita (FeS_2), arsenopirita (FeAsS), galena (PbS), el drenaje más común es de carácter ácido. Además, cuando este drenaje se genera a partir de residuos mineros o productos derivados de la minería, se le conoce como Drenaje Ácido Minero (DAM). Las aguas ácidas del DAM se caracterizan por tener un pH de 2 a 5 y por altas concentraciones de metales como hierro, aluminio, manganeso, pero también altas concentraciones de plomo, cadmio, cobre, zinc y de metaloides como arsénico y antimonio. En consecuencia, el DAM representa una doble amenaza para el ambiente y para la población, en primer lugar, por su alta acidez y después, por su alto contenido de arsénico y otros EPT (Evangelou, 1995; Simate y Ndlovu, 2014; Gutiérrez-Camínero, 2015).

Aunque siempre se considera que prevenir la formación o la dispersión del DAM desde su fuente original es la mejor opción, en la mayoría de las ocasiones esto no es factible, ya sea porque muchas zonas son de difícil acceso o porque en muchas otras, ya existían residuos que se generaron antes de la regulación ambiental, o por que la cantidad de los residuos en los sitios es muy importante (de cientos a miles de toneladas). En estos casos es necesario inventariar, caracterizar, coleccionar y tratar correctamente los residuos, pero sobre todo, prevenir o evitar que se disperse el drenaje minero generado a partir de dichos residuos (Akcil y Koldas, 2006; Simate y Ndlovu, 2014).

Existen diferentes tipos de tratamiento para remediar sitios afectados por DAM, los cuales, pueden dividirse en aquellos que utilizan sólo reactivos químicos (abióticos) y aquellos que utilizan además, mecanismos biológicos (bióticos). Ambos sistemas, pueden subdividirse en métodos de remediación activa (sistemas que requieren alimentación continua de sustancias para mantener el proceso) y métodos de remediación pasiva (sistemas que requieren de poca o nula alimentación continua de sustancias para mantener el proceso). Cabe mencionar que, en los últimos años, se han preferido los sistemas de tratamiento pasivos, ya que tienen la ventaja de requerir poco mantenimiento en comparación con los tratamientos activos, lo cual, al final representa también un costo menor.

Actualmente, la complejidad y diseño de los sistemas de tratamiento (ya sea activos o pasivos) requiere de procedimientos específicos y diseños especiales, lo cual sólo puede conseguirse con investigaciones detalladas y con el desarrollo de nuevas tecnologías. En las últimas décadas, se han desarrollado una amplia variedad de sistemas de tratamientos pasivos para sitios impactados por DAM. La mayoría de ellos tienen en común el uso de materiales calcáreos para favorecer la neutralización del carácter ácido del DAM (Martín-Romero *et al.*, 2011; Skousen *et al.*, 2017; Torres *et al.*, 2018) y promover la precipitación de especies insolubles de cationes metálicos. Dentro de estos materiales calcáreos, la roca caliza ha sido la más utilizada en los sistemas de tratamiento pasivo, ya que demostró ser funcional para la neutralización del DAM. No obstante, se observó que la caliza perdía su funcionalidad después de poco tiempo de entrar en contacto con el DAM debido a que se formaba una especie de cobertura alrededor de los granos del mineral, lo cual dejaba inutilizable este material y requería ser reemplazado por material nuevo o diferente (Johnson & Halberg, 2005; Martín-Romero *et al.*, 2011; Offeddu *et al.*, 2015; Genty *et al.*, 2012).

Recientemente se han estudiado otro tipo de materiales para ser utilizados en sistemas de tratamiento pasivo, como materiales sintéticos, rocas (Kwon *et al.*, 2010) y materiales naturales (Martín-Romero *et al.*, 2011; Litter *et al.*, 2012), pero, más recientemente algunos autores (p. ej., Martínez-Jardines *et al.*, 2012) han propuesto utilizar los residuos de la industria metalúrgica en estos tratamientos, ya

que este tipo de materiales tienen la ventaja de ser más económicos, de fácil adquisición y muchas veces representan una carga para las industrias que los producen.

Por otro lado, junto con el estudio de los diferentes tipos de materiales utilizados en los sistemas de tratamiento, se han estudiado también los procesos fisicoquímicos que ocurren cuando el DAM entra en contacto con dichos materiales, así como los mecanismos de retención de los diferentes EPT que contiene el DAM. Con lo que en los últimos años se han propuesto diferentes mecanismos geoquímicos que pueden ocurrir entre los materiales, las superficies y las fases acuosas, para que ocurra la retención de los EPT. Dentro de los mecanismos, se ha mencionado procesos de precipitación, coprecipitación, sorción, intercambio iónico, etc., los cuales dependen de la composición química y mineralógica de los materiales (Asta *et al.*, 2009; Martín-Romero *et al.*, 2011; Fu & Wang, 2011; Balintova & Petrilakova, 2011).

El estudio de los materiales y de los mecanismos geoquímicos que controlan la movilidad de los EPT, ha permitido un diseño más adecuado de los sistemas de tratamiento para la remediación correcta y eficiente de sitios impactados por actividades mineras. No obstante, hasta el momento no se ha explorado la posibilidad de utilizar los residuos de la industria minera dentro de los sistemas de tratamiento a pesar de que estos residuos son generados abundantemente y de que representan una carga para la industria y un riesgo para el ambiente.

Debido a su contexto tectónico, en Baja California Sur (BCS) no se encuentran materiales carbonatados, ni otros materiales naturales que ya hayan sido utilizados anteriormente en sistemas de tratamiento de lixiviados mineros. De tal forma, en el presente trabajo se evaluaron materiales geológicos y residuos de la explotación minera, que no han sido probados en el tratamiento de lixiviados mineros. Y que en un futuro puedan ser considerados en la disminución de la problemática ambiental del distrito San Antonio – El Triunfo en BCS, México.

2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Los residuos mineros históricos del Distrito San Antonio – El Triunfo, BCS, México, representan un riesgo para el ambiente y para la población.

3. OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GENERAL

Evaluar la eficiencia de nuevos materiales geológicos para ser utilizados en el tratamiento de los lixiviados de los residuos mineros del Distrito San Antonio – El Triunfo, BSC, México.

3.2 OBJETIVOS PARTICULARES

- ❖ Evaluar la peligrosidad de los residuos mineros del Distrito San Antonio – El Triunfo en función de la concentración total de EPT, la geodisponibilidad y el potencial de generar drenaje ácido minero.
- ❖ Realizar experimentos de sorción con materiales geológicos que no han sido utilizado anteriormente y disoluciones sintéticas con concentraciones conocidas de As (V), As (III) y Cd (II).
- ❖ Discutir los posibles mecanismos geoquímicos de movilidad y retención de EPT en los residuos mineros del DM SA-ET.

4. HIPÓTESIS

Si el material geológico del DM SA-ET presenta características físicas, químicas y mineralógicas, que le permita retener los elementos tóxicos de los residuos mineros históricos, se podría remediar el impacto al ambiente y la población de la zona de estudio.

5. ZONA DE ESTUDIO

La zona minera que abarcan los poblados de San Antonio y El Triunfo (SA-ET), fue denominada como distrito minero (DM) por el consejo de Recursos Minerales en el año de 1999 (SGM, 1999). El DM SA-ET se encuentra localizado a 40 km al sureste de la ciudad de La Paz, capital del estado de BCS y está delimitado por las coordenadas geográficas 23° 52' norte, 110° 08' oeste y 23° 48' norte, 110° 00' oeste (Figura 1). Los poblados que componen esta zona son: El Triunfo con una altura sobre el nivel del mar de 515 m, San Antonio a una distancia de 5.3 km al noreste de El Triunfo y con una altura de 435 metros sobre el nivel del mar y el poblado de Los Planes a una distancia de 15 km al noreste del poblado de San Antonio (IGM, 1922). El DM SA-ET limita al norte con el municipio de Comondú, al sur con el municipio de Los Cabos, al oeste con el océano Pacífico, al este con el golfo de California y comprende un área de 400 km² aproximadamente.

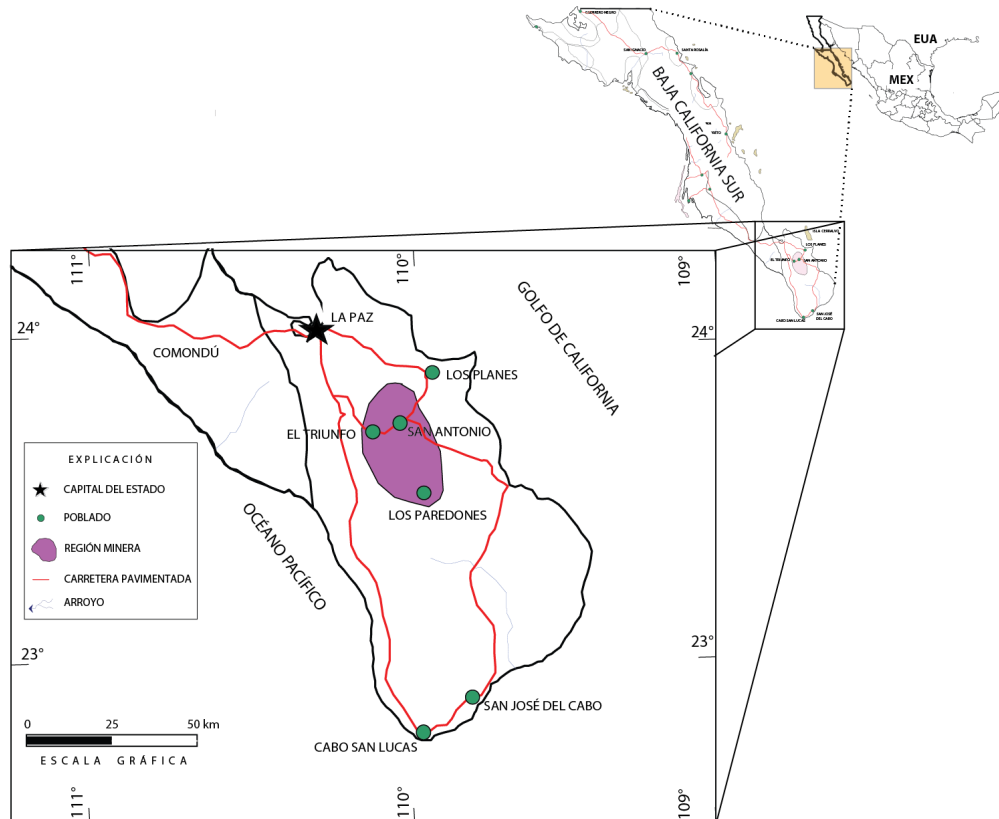


Figura 1. Localización de la zona de estudio. Distrito Minero San Antonio-El Triunfo (DM SA-ET).

5.1 GEOLOGÍA

El DM SA-ET forma parte del bloque tectónico de Los Cabos (Schaaf et al. 2000, Figura 2A). Este bloque se caracteriza por presentar una alta complejidad litológica y estructural. En general, el bloque de Los Cabos consiste en un macizo batolítico de rocas graníticas y granodioríticas del Cretácico, que se presentan en forma de complejo montañoso y que intrusión rocas metamórficas del Mesozoico (Figura 2A).

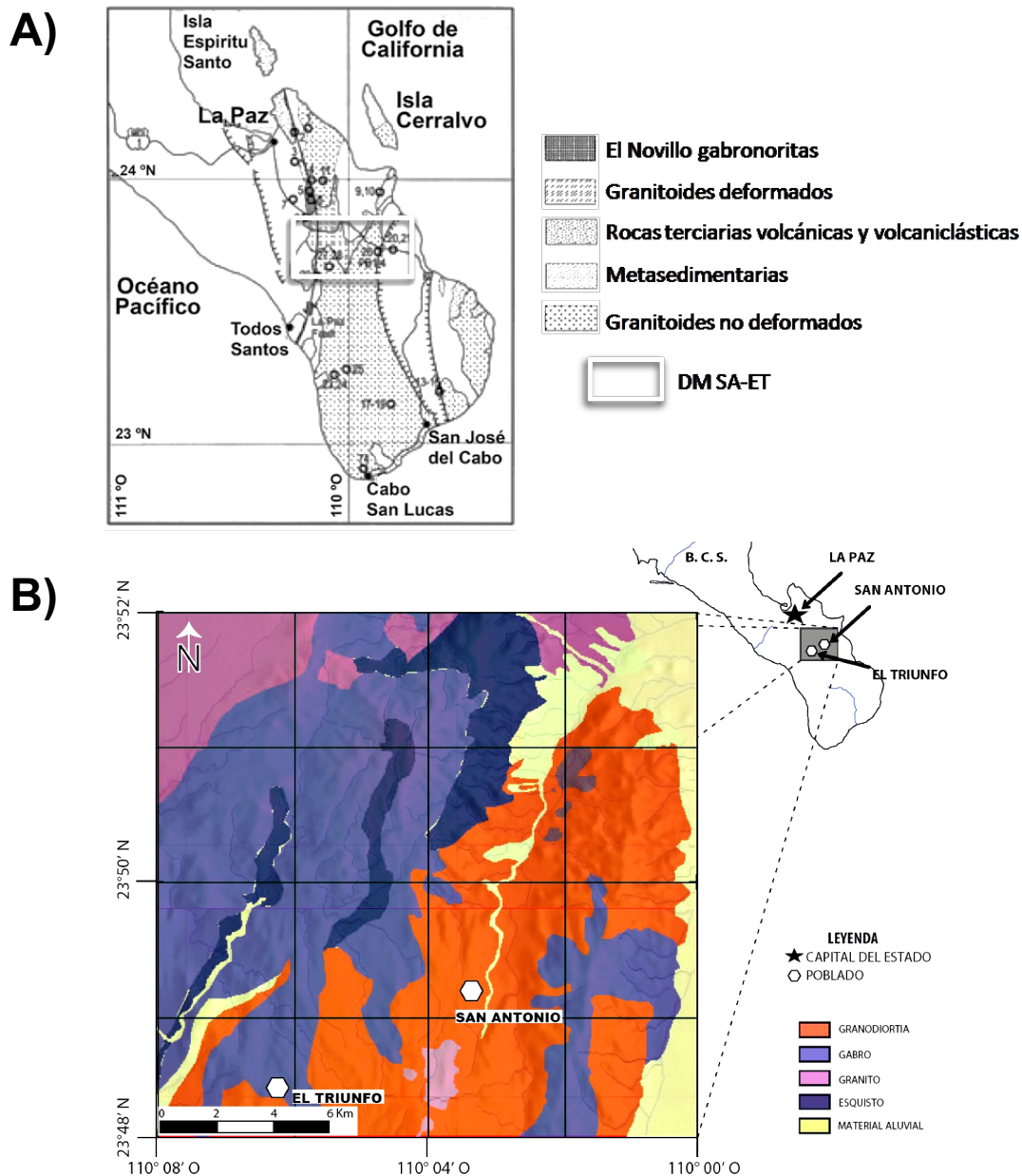


Figura 2. Geología general de la zona de estudio.
A) Mapa geológico del bloque tectónico Los Cabos. Tomado y editado de Schaaf et al., 2000;
B) Mapa geológico específico del Distrito Minero San Antonio-El Triunfo (DM SA-ET).

En el distrito minero (Figura 2B) predominan afloramientos de rocas metamórficas del Jurásico, intrusivos del Cretácico Superior, intrusivos hipabisales y stocks cuya edad se considera del Neógeno. En menor proporción, se observan también afloramientos de areniscas cuarzosas del Plioceno y sedimentos recientes, entre los que se encuentran areniscas, limos y una serie de depósitos coluviales no consolidados (IGM, 1922).

Las rocas metamórficas de la región, se representan por unidades de esquistos y gneises. Estas unidades presentan deformación por metamorfismo regional y una afectación local por intrusivos que dan origen a rocas de metamorfismo de contacto como hornfels y skarns de epidota. Por un lado, los esquistos afloran en una franja noreste-suroeste desde el oriente del poblado de El Triunfo hasta el norte de San Antonio. Las metacalizas afloran en una franja norte-sur al norte de la zona, en contacto con los intrusivos del Cretácico Superior. Y los gneises afloran en el extremo norte y en el sureste (SGM, 1996)

Dentro de las rocas intrusivas observadas en la región, se observan cuerpos granodioríticos aflorando al noreste de la zona de estudio y graníticos con tonalitas aflorando en la posición sureste, ambos correlacionados con el Batolito de Los Cabos (SGM, 2000). Estas rocas, son afectadas por un granito que consiste en un metagranito de biotita. Esta unidad se presenta en forma de franja irregular en la porción noreste (SGM, 2000).

5.2 DEPÓSITOS MINERALES

Los depósitos minerales más explotados en el DM SA-ET se asocian a zonas de contacto, diques mineralizados y zonas de fallas con valores considerables de Au, Ag, Pb y Zn asociados a óxidos y sulfuros. Por su rumbo y echado, se han clasificado en tres sistemas: el del “El Triunfo”, el del sector “Reforma – La Testera” y el del oriente de “San Antonio”. Los sistemas más importantes son: El Triunfo, con un rumbo general NE 24° a 39° SW e inclinaciones de 38° a 72° al SE; y San Antonio, con rumbo franco N-S e inclinaciones de 40° a 75° al NE. Ambos sistemas constituyen un graben mineralizado.

La roca encajonante corresponde un granito de biotita y en otros casos granodiorita y granito. En todos los casos la distribución mineralógica predominante es en forma diseminada con presencia de sulfuros como argentita, galena, pirita, esfalerita y arsenopirita (SGM, 2000).

5.3 CLIMA

El clima en la zona de estudio es árido a semi-árido. La temperatura promedio anual es de 23 °C. En verano hay escasas tormentas tropicales y en ocasiones huracanes. La precipitación promedio anual es de 40 mm en latitudes altas (> 360 msnm), lo cual es mucho mayor que en latitudes bajas (cerca al DM SA-ET) donde la precipitación promedio anual es de 100 a 200 mm (Nava-Sánchez, 1992). El DM SA-ET está compuesto por tres unidades hidrogeológicas, una parte de la cuenca El Carrizal y las cuencas de Los Planes y La Muela – La Junta.

6. ANTECEDENTES

6.1 HISTORIA DE LA MINERÍA EN LA REGIÓN

La mineralización de oro y plata fue descubierta en Baja California Sur alrededor de 1748 en la parte sureste de La Paz, la cual, al inicio fue explotada a pequeña escala en la zona sur de los poblados de El Triunfo y San Antonio. Unos años después, la explotación minera formal se paralizó durante un periodo de aproximadamente cien años debido a la Guerra de Independencia de México y la posterior Guerra entre México y Estados Unidos de América. Sin embargo, con la inmigración de más de 80,000 estadounidenses hacia el estado de California derivado de la fiebre del oro (entre el periodo de 1848 - 1849), se prestó atención nuevamente a Baja California, con lo que se formaron varias compañías franco-americanas, norteamericanas y mexicanas que emprendieron trabajos de exploración y explotación en la región de San Antonio-El Triunfo.

Los primeros registros de explotación fueron realizados la compañía “La Hormiguera Mining Co.,” fundada en el año 1871, la cual explotó las minas “Mendozeña”, “Hormiguera”, “María”, “Elena”, “Triunfante” y “Farewell”; y se considera que tuvo una producción no menor de 150 toneladas diarias (Instituto Geológico Mexicano, 1922). Es importante mencionar que, en ese tiempo el beneficio de los metales ya se realizaba mediante flotación y lixiviación.

Años más tarde (1878 a 1895), esta compañía pasó sus derechos a la del “Progreso Mining Co.,” la cual obtuvo una concesión para explotar una zona de 5,580 hectáreas en la zona de El Triunfo y San Antonio, explotando minas como: Higuajil, La Purísima, La Colpa y los Lotes I al V. Esta compañía también rehabilitó las minas antiguas, abrió nuevas obras de extracción, instaló malacates de vapor y sustituyó el método de patio por los de cianuración y fundición.

Después del año 1895, las actividades mineras fueron suspendidas debido a la escases del agua y a pesar de que se sabía que en varias de estas minas continuaban los yacimientos minerales en rumbo, profundidad y con buenas leyes de oro y plata (IGM, 1922).

Posteriormente (de 1911 a 1914), la minera El Progreso Mining Co., bajo el nombre de “Compañía Metalúrgica de Baja California, S. A.,” explotó algunas

hectáreas con los nombres: Enriqueta, Ciruelo Gordo, San Enrique, La Frontera, Bola Redonda, La Guijosa, La Lucía, La Colorada, Dolores, San Francisco, Concepción, La Aurora, California, Columbinas, La Nueva, Pico Blanco, El Félix, Valenciana, Guasave, Cruz de las Flores y Brasilar. La hacienda más trabajada por esta compañía fue la Columbina donde también se extrajo mineral de terreros oxidados y de jales que provenían de El Triunfo (Instituto Geológico Mexicano, 1922).

A finales de 1950 la comisión de Fomento Minero instaló una planta de medio pesado (producción de 500 toneladas por día y flotación de 50 tpd), un horno de calcinación (rinter) y uno de fundición para las barras de plomo. El mineral lo obtenían de la mina "Sin Rival" y de terreros de otras minas del mismo sistema de El Triunfo. Se menciona que las cabezas de flotación tuvieron leyes hasta de 10 gramos de oro, 225 gramos de plata, 3.5% de plomo y de 4.3% de zinc (Orbock et al., 2012).

Posteriormente, la comisión traspasó sus instalaciones a Minera La Perla que operó de 1954 a 1957. La recuperación total de todo su proceso metalúrgico fue del orden de 43% para el oro, 66% para la plata y 52% para el plomo. Ante estas bajas recuperaciones y sus altos costos, minera La Perla optó por cerrar sus operaciones en 1957. El distrito quedó prácticamente paralizado desde 1958, salvo pequeñas operaciones a nivel artesanal minero en pilas de cianuración.

De 1968 a 2008 se realizaron exploraciones eventuales por métodos directos e indirectos sobre zonas de interés con el propósito de conocer el comportamiento mineral de interés económico. Específicamente, de 1990-1998, Echo Bay Exploration Inc. y después la compañía Viceroy Resource Corp., completó la cartografía geológica detallada, realizó muestreos de sedimentos, de suelo y de roca por esquirra. También realizó estudios de electromagnetismo, excavación de zanjas de tierra, radiometría aérea, pruebas de pulsos magnéticos a bajas frecuencias (VLFEM) y realizó núcleos de perforación. Con lo que en 1998 se pudo realizar una vez más la estimación de los recursos minerales y algunos estudios metalúrgicos para evaluar la posible ley de los minerales de interés económico.

En 2005 se retomaron los trabajos de exploración en la zona por parte de la Compañía Minera Pitalla S.A. de C.V., que es una subsidiaria mexicana de Argonaut Gold Inc., con sede en Reno, NV, USA.

Para el 2010 las actividades en dicho distrito minero incluyeron la revisión de los datos de roca por esquirola y la toma de muestras en trincheras abandonadas, se llevó a cabo un muestreo de suelos, estudios geofísicos de reconocimiento y se realizaron núcleos de perforación, además de la estimación del recurso mineral y pruebas metalúrgicas concluyendo con una propuesta de reanudación de actividades en junio del 2010 (Orbock et al., 2012).

6.2 ESTUDIOS AMBIENTALES EN LA REGIÓN

La zona del DM SA-ET ha sido estudiada intensamente por su antigua historia minera, por el actual interés que existe en reactivar la explotación de los recursos minerales, pero también, por el riesgo ambiental que existe derivado de la gran cantidad de residuos mineros que aún se encuentran dispersos en la región.

Uno de los primeros estudios geoquímicos en la región fue realizado por Carrillo (1996). Dicho estudio se enfocó en la caracterización de los residuos mineros, investigar el efecto de estos en el agua subterránea y en indagar sobre la posible retención de arsénico en los sedimentos del acuífero de Los Planes (ubicado en el DM SA-ET), como un control natural de la contaminación del agua subterránea.

En su estudio, Carrillo (1996) estima que existen más de 800,000 toneladas de residuos mineros dispersos en los casi 400 km² que comprende el DM SA-ET. Así mismo, propone una primera clasificación de los residuos mineros: a) jales oxidados, b) rocas con mineralización de baja ley, c) terreros agotados con cianuro en pilas de lixiviación y d) polvo de horno o cenizas derivados de las antiguas plantas de procesamiento, compuestos principalmente de arsenolita.

Mediante análisis de Fluorescencia de Rayos-X (FRX) observó que la mayor concentración de As (~4 %), se encontraba en las cenizas de las antiguas plantas de fundición, mientras que los terreros, jales y rocas de baja ley, presentaban una concentración de As menor al 0.5 %. Observó también que, con excepción de las

cenizas, los residuos contenían una mineralogía dominada por cuarzo, feldespato, clorita, illita, óxidos de hierro y trazas de calcita.

Carrillo (1996) evaluó también el potencial de lixiviación de As y Zn a partir de los residuos mineros, estimando que los lixiviados podrían alcanzar una concentración de hasta 2.1 mgL^{-1} y que estos lixiviados podrían contribuir hasta con 0.4 mgL^{-1} de As y 0.5 mgL^{-1} de Zn al agua subterránea.

Carrillo (2000) prosiguió con sus estudios ambientales en la región, evaluando la concentración de elementos tóxicos en los acuíferos de San Antonio – El Triunfo, de El Carrizal y de Los Planes. En dicho estudio comenta que las concentraciones de As más elevadas (0.41 mgkg^{-1}) se encontraron en el área de San Antonio y las más bajas (0.01 mgkg^{-1}) en las áreas de La Paz, Los Planes y El Salto. Además, Carrillo (2000) propone que existe una tendencia general de disminución de la concentración de As con respecto a la distancia, partiendo del Distrito Minero SA-ET hacia Bahía La Ventana. Así mismo, mediante modelación geoquímica propuso que la disminución en la concentración de As va en la dirección desde el DM SA-ET hacia el acuífero de Los Planes y comentan que el efecto predominante para esta disminución de As, es mediante dilución de los lixiviados en los acuíferos. Además, también comentan que puede haber procesos de adsorción de As en las superficies de hidróxidos de hierro o la co-precipitación de As junto con carbonatos.

Posteriormente, Naranjo–Pulido *et al.*, (2002) realizaron un estudio ambiental enfocado a investigar la posible contaminación de arsénico de los suelos urbanos que conforman el DM SA-ET. En dicho estudio, reportaron que los suelos de los poblados presentaron valores de pH que van de neutros a ligeramente básicos (6.9 – 7.9) y que las mayores concentraciones de As (20.86 mgkg^{-1}) se encontraron a una profundidad de 15 a 30 cm en un perfil vertical ubicado en el poblado de San Antonio. Los autores señalan que San Antonio presenta las mayores concentraciones de As derivado de la cercanía a la mina San Juanes, que es la mina más reciente en los alrededores. Concluyen que existen varios factores que determinan la redistribución del As a partir de los residuos hacia los suelos, pero que los principales factores son: el tiempo que los residuos han estado expuestos

al medio ambiente, la cantidad de precipitación pluvial y, la intensidad y dirección de los vientos.

Volke–Sepúlveda *et al.*, (2003) realizaron una caracterización de algunos residuos provenientes de los distritos mineros SA-ET y Santa Rosalía, en Baja California, México. Para la zona de El Triunfo, confirmaron la presencia de altas concentraciones de As (hasta $34,456 \text{ mgkg}^{-1}$) y de Cd (hasta 313 mgkg^{-1}) en muestras de jales y cenizas. Así mismo, en los residuos provenientes del proceso de extracción de Ag, se detectaron concentraciones de Pb que exceden hasta en 400 veces los límites máximos permisibles para uso de suelo residencial. También realizaron estudios de lixiviación en colas de cianuración y en las cenizas de las cámaras de beneficio, encontrando que el contenido de Pb y Cd en los lixiviados fue de 15.21 y 1.64 mgL^{-1} , respectivamente. Lo cual, al ser comparado con los Límites Máximos Permisibles (LMP) del extracto PECT de la NOM-157-SEMARNAT-2009, sobrepasan por 10.21 y 0.64 mgL^{-1} para Pb y Cd, respectivamente.

Con respecto al análisis fisicoquímico de los suelos, los autores mencionan que no se observó ninguna evidencia de depositación de material contaminado sobre ellos, sin embargo, observaron que las concentraciones de As y Cd en los suelos era similar (o en ocasiones mayor) que en las muestras de jales y cenizas. Los autores comentan que lo anterior puede deberse a la mineralogía propia de la zona o debido a un arrastre de contaminantes por factores como el viento o el agua.

Unos años más tarde, Posada-Ayala (2011) realizó otro estudio ambiental con el fin de identificar el impacto antropogénico en la cuenca hidrológica de San Juan de Los Planes y en la plataforma de Bahía La Ventana. En este estudio, se realizaron campañas de muestreo durante los meses de mayo a noviembre de 2009, colectando muestras de sedimento fluvial y muestras verticales en trincheras perpendiculares a los sistemas de flujo para análisis químicos y granulométricos. Posada también colectó y analizó muestras de residuos de fundición (cenizas de cámaras de sublimación), depósitos de jales y de terreros agotados en pilas de lixiviación de la región de San Antonio. Así mismo, realizó un muestreo a cada kilómetro, desde el lecho de nacimiento del arroyo San Antonio, hasta su

desembocadura en Bahía La Ventana (donde colectó también muestras de playa y dunas). Finalmente, en la plataforma continental colectó 31 muestras de sedimento superficial. El mapa de muestreo detallado de Posada-Ayala (2011) se puede observar en la Figura 3.

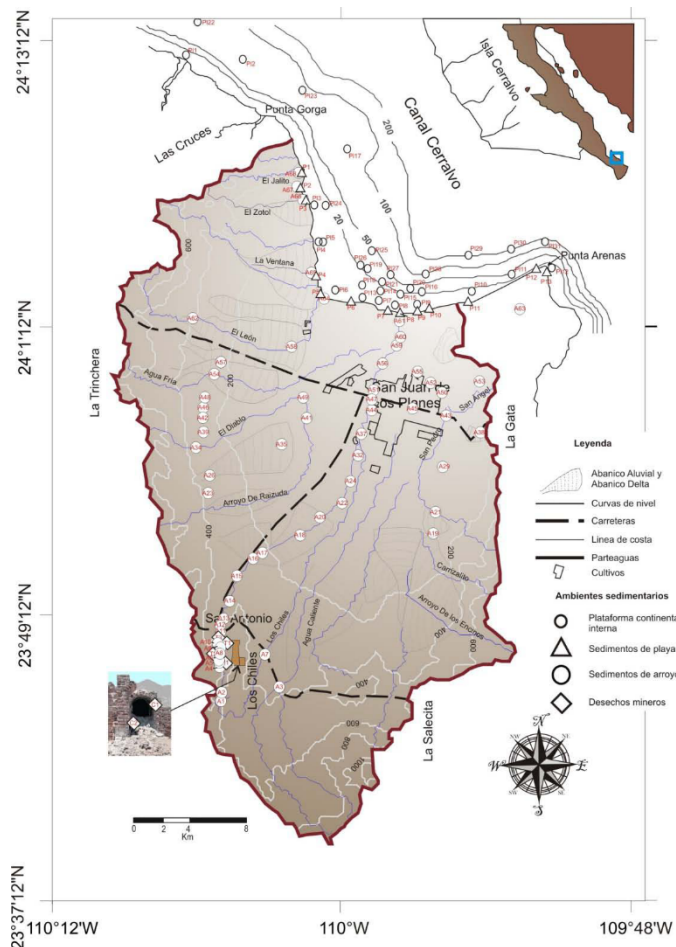


Figura 3. Mapa de muestreo. Tomado de Posada-Ayala (2011).

En su estudio, Posada-Ayala (2011) concluye que las concentraciones de As en los desechos de minería y fundición cercanos al poblado de San Antonio, están muy por arriba de las concentraciones de la corteza continental superior (2 mgkg^{-1}). Asimismo, menciona que las concentraciones encontradas a lo largo del arroyo San Antonio, evidencian que dentro de los primeros 7 km la planta de fundición está impactando a los sedimentos con valores que van de 476 a $10,754 \text{ mgkg}^{-1}$ de As, que comparados con las concentraciones de remediación de As (22 mgkg^{-1}) para

suelos contaminados de la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004, pueden superar entre 454 y 10,732 mgkg⁻¹ las concentraciones de referencia totales.

Menciona también que, en la época de huracanes y tormentas tropicales, los sedimentos podrían viajar hasta 17 km río abajo a lo largo del arroyo y depositarse en la planicie de inundación, hasta llegar a la plataforma continental de Bahía La Ventana, donde las concentraciones encontradas van de 7.5 a 318 mgkg⁻¹ de As. Posada concluye que según los criterios de calidad sedimentaria (propuestos en Long et al., 1995), el As, Hg y Cd encontrados en los sedimentos de los arroyos, representan un riesgo para la biota. Por otro lado, en los sedimentos de la plataforma continental las concentraciones de Cd representan el mayor riesgo para la biota.

Recientemente, Shumilin *et al.* (2015), realizaron una investigación enfocada a estudiar la movilidad del arsénico y otros metales en la fracción fina de los sedimentos del arroyo San Antonio. Los autores concluyen que esta fracción de los sedimentos está altamente contaminada por EPT. Los autores proponen un orden de riesgo por elemento de mayor a menor potencial contaminante, como: As > Pb > Cd > Zn > Cu. Proponen que el principal mecanismo de movilización de arsénico es por la oxidación de los sulfuros contenidos en los residuos mineros y desechos de fundición, cuando el As (III) es convertido a As (V) por acción del oxígeno presente en el aire. No obstante, los autores mencionan también que puede existir un control mineralógico natural del arsénico, explicando que el As puede ser atrapado en fases minerales menos solubles como la escorodita (FeAsO₄*2H₂O) o adsorbido en oxyhidróxidos de hierro (o de manganeso) a lo largo de su trayecto aguas abajo del arroyo San Antonio.

Por otro lado, y paralelamente a los estudios ambientales sobre los residuos mineros del DM SA-ET, en la región se ha reportado la presencia de fuentes geotérmicas que pueden aportar EPT a los acuíferos. En un estudio realizado por Prol-Ledesma *et al.*, (2004) se menciona que en el estado de Baja California existen diversos sitios con ventilas hidrotermales, los cuales a su vez están relacionados con la actividad volcánica de la Dorsal del Pacífico Oriental. En dicho estudio se menciona que el agua de las ventilas hidrotermales presenta un enriquecimiento en

SiO₂, HCO₃⁻, K, Ca, Li, B, Ba, Rb, Fe, Mn, As y Zn, en comparación con el agua de mar. Mencionan también que los minerales hidrotermales más abundantes son la pirita y el yeso, y que los depósitos metalíferos están enriquecidos en As, Hg, Sb y Tl.

Por otro lado, Wurl *et al.* (2014) realizaron un estudio a detalle en la cuenca de San Juan de los Planes para averiguar si el aporte geotérmico de As al agua subterránea podía ser distinguido de la contaminación de origen antropogénico, relacionado con las actividades y residuos mineros de la región. Encontraron que el 15 % de las muestras que recolectaron, presentaban concentraciones elevadas de boro, flúor y valores alcalinos, típicos de agua hidrotermal. Sin embargo, debido a que las concentraciones de arsénico en las muestras son relativamente bajas, no pueden concluir que exista un impacto significativo en el área de estudio debido a fluidos hidrotermales.

Finalmente, en los últimos cuatro años se han realizado estudios que evalúan el impacto de los EPT en la población. Colín-Torres *et al.* (2014), determinaron diferentes especies de arsénico (tanto inorgánicas, como metabolitos mono y dimetilados), en la orina de 275 habitantes que viven en los alrededores del DM SA-ET. Encontraron que las muestras de orina contenían una concentración total de arsénico que variaba de 1.3 a 398.7 ngmL⁻¹, indicando que el 33 % de los habitantes excedían el índice de exposición biológica (IEB = 35 ngmL⁻¹), el cual es el límite permisible para exposición ocupacional.

Los autores concluyen que los residentes de la Península de Baja California Sur están expuestos a altos niveles de arsénico inorgánico y mencionan que las concentraciones de arsénico en orina pueden ser atribuidas a la contaminación del agua subterránea debido a las fuentes geogénicas y antropogénicas.

Con base en los resultados que encontraron, los autores mencionan que actualmente se requiere una intervención ambiental para atender la potencial problemática de salud que existe en el DM SA-ET. Con lo cual, puede observarse que una evaluación sistemática de los procesos geoquímicos que gobiernan la movilidad del arsénico y metales pesados en la región debe ser una prioridad.

6.3 PROCESOS DE MOVILIZACIÓN Y RETENCIÓN DE EPT

La movilización de metales y metaloides por procesos geoquímicos pueden impactar los diferentes reservorios naturales y causar afectaciones en la salud de las poblaciones. En la mayoría de los ambientes y en particular en las aguas naturales, la concentración de metales y metaloides está controlada principalmente por procesos de sorción y coprecipitación.

Las aguas naturales que han sido contaminadas con DAM, comúnmente presentan una amplia variedad de elementos químicos. Algunos en concentraciones menores como As, Pb, Cd, Zn, y otros en concentraciones mayores como son Fe, Al, Mn, Ca, Na, etc., los cuales pueden formar rápidamente precipitados en medida que el pH se incrementa de ácido a básico. Algunos de los precipitados más comunes que se forman en estos ambientes son los oxihidróxidos e hidroxisulfatos de Fe, Al, Mn dependiendo de las condiciones químicas de las aguas impactadas por DAM (Lee *et al.*, 2002).

Varios trabajos han investigado la retención de metales pesados por fases minerales secundarias o por materia particulada suspendida, así como por algunos minerales en sedimentos de lagos y acuíferos (Johnson, 1986; Karlsoon *et al.*, 1988). Estos estudios han documentado la retención y la redistribución de metales pesados entre la fase sólida y la fase acuosa mediante procesos de sorción y coprecipitación.

No obstante, a pesar de que hasta el momento hay varios trabajos que investigan el comportamiento de los metales pesados en sistemas naturales impactados por DAM (Johnson & Hallberg, 2005; Fu & Wang, 2011; Skousen *et al.*, 2017), el tener un conocimiento de los mecanismos geoquímicos, empezando por simulaciones dentro del laboratorio, es importante para entender los procesos de retención y movilidad de los metales pesados y algunos metaloides en los sistemas de tratamiento pasivo.

6.4 FENOMENOS DE SORCIÓN

La sorción de metales y metaloides en partículas y minerales, es un proceso que puede detener la dispersión de estos EPT hacia otros reservorios ambientales, tales

como las aguas superficiales, aguas subterráneas, suelos y sedimentos, por lo cual, se dice que dicho proceso puede atenuar naturalmente la contaminación los diferentes recintos ambientales (Asta *et al.*, 2009).

No obstante, la estabilidad de los fenómenos de sorción (que incluye adsorción, absorción e intercambio iónico) depende altamente de las condiciones ambientales (principalmente oxidoreductoras y de pH), por lo cual, el destino final y por lo tanto el riesgo potencial de contaminación por elementos tóxicos, dependen crucialmente de los equilibrios “sorción-desorción” de los EPT con las superficies, de la dinámica de los elementos con las partículas y materiales donde están depositados, y de cómo estos equilibrios cambian en respuesta a las variaciones en las condiciones ambientales.

En este sentido, desde hace algunos años ha crecido el interés en desarrollar investigaciones enfocadas en estudiar estos equilibrios “sorción-desorción”, los cuales, en su mayoría están basados en la naturaleza de los materiales sorbentes (Jiang, 2013; Shaheen, 2013). Derivado de algunas de estas investigaciones, se sabe que los componentes de los sedimentos que comúnmente pueden retener a los metales y metaloides, son la materia orgánica, los minerales de arcilla, los óxidos e hidróxidos de Fe, Al y Mn, y los compuestos sulfurados. Con base en resultados de diversos estudios (p. ej., Evangelou, 1995; Johnson, 2003; Johnson & Halberg, 2005), se sabe que las principales propiedades que influyen los procesos de sorción, son el pH, el potencial redox (Eh), la capacidad de intercambiar cationes (CIC), el tamaño de partícula, así como el contenido de materia orgánica, de arcillas y de oxihidróxidos de Fe, Al y Mn de los suelos o sedimentos.

De tal forma, dependiendo de las características fisicoquímicas, composición y textura, un material puede tener alta o baja capacidad de retener una especie en particular de un contaminante potencial.

Por ejemplo, el pH de los materiales, suelos o sedimentos influye directa o indirectamente en los procesos químicos que gobiernan la movilidad de los EPT y, en consecuencia, también en el comportamiento de los metales en disolución. La permanencia en disolución de la mayoría de elementos (los que normalmente ocurren como cationes solvatados), generalmente aumenta conforme disminuye el

pH, por el contrario, la retención de la mayoría de los iones metálicos se incrementa con el aumento del pH. Dicha retención comúnmente sucede por mecanismos de sorción de complejos de superficie, por precipitación y/o por reacciones multinucleares.

Las propiedades físicas de las superficies de los minerales y de las partículas de los suelos y sedimentos, también son factores de suma importancia que definen la capacidad de sorción de un material. En este contexto, la textura y el tamaño de partícula son factores cruciales en la retención o liberación de los contaminantes. A grandes rasgos, un sedimento de grano grueso presenta una menor capacidad para sorber metales que un sedimento de grano fino. Lo anterior se puede explicar porque la fracción fina de los sedimentos contiene partículas que representan una mayor área superficial efectiva y por lo tanto, una mayor reactividad de la superficie. Lo anterior se puede observar fácilmente en los materiales formados por arcillas, oxihidróxidos de hierro o manganeso, o por materia orgánica (Goldani *et al.*, 2013; Diagboya *et al.*, 2015). Por su parte, las arcillas son una de las fuentes más significativas de partículas finas en suelos y sedimentos, pero al mismo tiempo, también una fuente de superficies cargadas negativamente, por lo que estos materiales también son una fuente substancial de intercambio iónico en los sedimentos.

Se sabe que las superficies de los minerales y partículas tienen la capacidad de atraer aniones o cationes dependiendo de las condiciones del medio. *Grosso modo*, los minerales pueden desarrollar la capacidad de retener aniones cuando el pH del medio es menor que el pH de su punto de carga cero (pH_{PCC}) (la superficie del mineral se carga positivamente) y de retener a los cationes cuando el pH del medio es mayor que su pH_{PCC} (la superficie del mineral se carga negativamente). En la mayoría de las aguas subterráneas (donde el pH puede variar de 6 – 8), las superficies de las arcillas se pueden cargar negativamente (ya que su pH_{PCC} es ~ 2 a 4), teniendo la capacidad de atraer cationes. La afinidad de las arcillas por estos iones, ha sido estudiada por diversos investigadores (Usman, 2008).

No obstante, diversos trabajos reportan la sorción de aniones en minerales arcillosos, tal y como los que forma el arsénico en disolución (AsO_4^{3-} , HAsO_4^{2-} ,

H_2AsO_4^- y AsO_3^{3-} , HAsO_3^{2-} , H_2AsO_3^-) (Ghorbanzadeh *et al.*, 2015; Manning and Goldberg, 1997). Los autores mencionan que a pesar de que el pH_{PCC} de los minerales de arcilla es muy bajo (~2 a 4) y de que en presencia de aguas con pH cercanos a 5 (o mayores) se cargan negativamente, los grupos $\text{Al}(\text{OH})_3$ en estos minerales los hacen capaces de atraer aniones conforme aumenta el pH_{PCC} de las capas superficiales. En dichos estudios se propone como principal mecanismo de retención, la quimisorción o intercambio de ligantes, dada principalmente por remplazo de grupos funcionales y/o de otros aniones, como boratos o fosfatos.

Además del tamaño de partícula y de la carga superficial de las arcillas, el tipo y estructura mineral de ellas también es de gran importancia. Por ejemplo, algunas arcillas como la montmorillonita, la vermiculita, illita y/o algunas alofases amorfas (p. ej., $\text{Al}(\text{OH})_3$) presentan alta capacidad para enlazar y atrapar cualquier tipo de iones y moléculas (comúnmente por la expansión de la distancia que hay entre sus láminas de silicatos debido al mecanismo hidratación-deshidratación).

6.5 SISTEMAS DE TRATAMIENTO PARA LA REMEDIACIÓN DE SITIOS IMPACTADOS POR DRENAJE ÁCIDO MINERO

Como se mencionó en capítulos anteriores, la redistribución de los EPT a partir de residuos mineros principalmente se lleva a cabo por intemperización ácida, debido a la exposición al medio ambiente de los materiales (esencialmente sulfuros metálicos) que componen los residuos.

Actualmente existen una gran cantidad de estudios sobre los sistemas de tratamiento para la remediación de sitios afectados por este tipo de drenajes. Estos sistemas de remediación se pueden dividir inicialmente en biológicos y abióticos, los cuales a su vez se subdividen en sistemas activos y pasivos, dependiendo del modo en que se realiza el tratamiento.

A lo largo de las últimas dos décadas, se han reportado una gran variedad de sistemas activos y pasivos para el tratamiento de DAM. No obstante, se ha observado que los sistemas de tratamiento activo pueden ser muy costosos y en ocasiones poco viables para aplicarse a gran escala (entendiéndose, en campo y no pruebas piloto) y/o por periodos de tiempo largos (Younger, 2009; Pamo *et al.*,

2002). Por estas razones, actualmente se ha preferido optar por estudiar los sistemas de tratamiento pasivo con diferentes tipos materiales ya sea naturales o sintéticos.

Recientemente, se han desarrollado una amplia variedad de sistemas de tratamiento pasivos, los cuales no requieren de una alimentación continua de reactivos químicos y tienen la ventaja de requerir muy poco mantenimiento en comparación con los sistemas de tratamientos activos (Johnson & Halberg, 2005). Los principales tipos de sistemas de tratamiento pasivo para el tratamiento de DAM incluyen la construcción de humedales, drenajes de roca caliza anóxicos, sistemas sucesivos de producción de alcalinidad, estanques de roca caliza y canales de roca caliza al aire libre. El principio químico común de este tipo de sistemas de tratamientos es el uso de materiales calcáreos para la neutralización del DAM, lo cual pretende favorecer la precipitación de especies insolubles de cationes metálicos (Pamo *et al.*, 2002). En este contexto, cabe mencionar que la mayoría de los sistemas pasivos usualmente se enfocan en la eliminación de metales pesados (p. ej., Pb, Cd, Cu, etc.), sin embargo debido al alto riesgo ecológico que pueden causar algunos metaloides de amplia distribución en la zonas mineras de México (p. ej., As), existe una gran necesidad de desarrollar métodos de tratamiento pasivo para remediar sitios impactados por drenaje ácido provenientes de residuos mineros con mezclas complejas de metales y metaloides (en el presente trabajo se utilizará la palabra “metal(oid)es” para agrupar las palabras metales y metaloides).

6.6 MATERIALES SORBENTES

Con el propósito de diseñar sistemas de tratamiento eficientes para remediar sitios impactados por DAM, en la última década se han estudiado diversos materiales para evaluar su capacidad para retener elementos contaminantes. En este contexto, el material más estudiado ha sido la roca caliza (tanto para tratamientos pasivos como activos), ya que se observó que este mineral podía reducir en gran medida la solubilidad de muchos metales y metaloides en disolución (Iakovleva *et al.*, 2015; Tripathy, 2014).

Derivado de estos estudios, se sabe que cuando el DAM entra en contacto con la caliza se incrementa su pH (desde $\text{pH} < 2 - 3$ hasta $\text{pH} 7 - 8$) disminuyendo con esto la movilidad de los metales pesados (Iii y Trahan, 1999). Además, al producir especies iónicas en disolución, como carbonato $(\text{CO}_3)^{2-}$ y bicarbonato $(\text{HCO}_3)^{1-}$, incrementa la posibilidad de formar carbonatos o bicarbonatos de metales o metaloides, los cuales pueden precipitar o empezar a ser insolubles a pH's altos. Así mismo, conforme aumenta el pH los metaloides como As y Sb, pueden coprecipitar junto con carbonatos metálicos (p. ej., carbonatos de Co, Cd, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sr, U y Zn) y ser incorporados en su estructura.

Además de retener metal(oid)es mediante precipitación y coprecipitación, los carbonatos también presentan otros procesos de retención, como el intercambio de ligantes o quimisorción. Por ejemplo, se ha observado que aniones como los arseniatos o boratos pueden ser retenidos a un pH menor que 10 en las superficies de los carbonatos (Manning y Goldberg, 1997). Así mismo, McBride (1980) y Cowan *et al.* (1991) han reportado que algunos carbonatos (como la calcita CaCO_3) pueden ser buenas superficies para adsorber especies cargadas negativamente (p. ej., SeO_3^{2-} y PO_3^{3-}) y positivamente, como algunos cationes metálicos (p. ej., Cd^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+}). Sin embargo, la sorción de aniones en la superficie de estos minerales disminuye a pH mayores que 10 (arriba de su $\text{pH}_{\text{PCC}} \sim 9$), debido a que su superficie se carga negativamente.

Por otro lado, Mahuli *et al.* (1997) han reportado que otras especies cálcicas como el $\text{Ca}(\text{OH})_2$, presentan una buena eficiencia para la adsorción de arseniatos. Lo anterior se explicó por la formación del grupo Ca-OH^+ , tal y como sucede con la superficie de la calcita cuando interacciona con el agua (Stipp y Hochella, 1991).

No obstante, algunos autores remarcan que a pesar de que en la literatura se reporta que la presencia de calcita reduce considerablemente la cantidad de As disuelto en el agua, aún se especulan los mecanismos por los cuales se lleva a cabo esta reducción (Myneni *et al.*, 1998). En este contexto, Bothe y Brown (1999) y Martínez-Villegas *et al.* (2013), afirman que la retención de As en presencia de calcita o en ambientes ricos en calcio, se lleva a cabo por mecanismos de precipitación de arseniatos de calcio $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$. Sin embargo, Van Cappellen *et al.*

(1993), presentan un modelo de complejación de superficie en minerales carbonatados y concluyen que los carbonatos pueden adsorber tanto especies positivas como especies negativas por la formación de complejos de superficie. Con esto, se puede observar que aún se discute sobre cuáles son los mecanismos geoquímicos que ocurren en este tipo de materiales.

A pesar de que durante mucho tiempo los carbonatos fueron considerados como el material ideal para tratar sitios impactados por drenaje ácido minero, actualmente la mayoría de autores convergen en que la capacidad de neutralización de la roca caliza disminuye al poco tiempo de estar en contacto con el DAM. Esta disminución se debe a que minerales secundarios precipitan en su superficie (principalmente hidróxidos de iones metálicos). Dicha precipitación, forma una especie de cobertura alrededor de los granos de calcita disminuyendo la superficie de contacto, lo cual impide que puedan seguir actuando como neutralizantes (Johnson & Halberg, 2005).

En este contexto, los óxidos e hidróxidos de algunos iones metálicos (Fe, Al y Mn) son otro tipo de minerales que son capaces de retener eficientemente los EPT. Estos minerales, comúnmente ocurren más como una “cobertura parcial” de otros minerales (ya sea silicatados o carbonatados) que como minerales bien cristalizados. Esta característica, les permite extender su actividad química casi directamente proporcional a como aumente su concentración en el medio (Dzombak y Morel, 1990). Es por esto que los óxidos e hidróxidos de Fe, Al y Mn (“[Fe/Al/Mn]-Ox”) juegan un papel importante en la sorción de metal(oid)es en un medio contaminado. Los mecanismos de sorción en este tipo de materiales, ocurre mediante reacciones de quimisorción, enlazando a los iones por coordinación con los oxígenos de la superficie de los óxidos o hidróxidos. Cabe mencionar que estos procesos de quimisorción, son menos reversibles que los procesos de sorción que se dan por interacciones de afinidad o electrostáticas (los cuales dependen más del pH).

Otros mecanismos de sorción de los [Fe/Al/Mn]-Ox, son la sustitución isomórfica de cationes divalentes o trivalentes por elementos como Fe, Al o Mn de la estructura, así como el intercambio de los cationes ligados. Los oxihidróxidos de Fe ([Fe]-Ox)

tienen un pH_{PCC} que puede variar de 7 a 10 (dependiendo de la especie mineral), y debido a que en ambientes mineros el pH de los sedimentos es generalmente menor que 5, se espera que las superficies de los [Fe]-Ox se encuentren cargadas positivamente, lo cual favorece la sorción de aniones. Se ha observado que la sorción de aniones ocurre principalmente por intercambio de grupos hidroxilos (de la superficie de los [Fe/Al/Mn]-Ox), por aniones como arseniatos (AsO_4^{3-}), arsenitos (AsO_3^{3-}), boratos (BO_3^{3-}), molibdatos (MoO_4^{2-}) y cromatos (CrO_4^{2-}). De este conocimiento, se puede entrever que el mecanismo más común para la retención de metaloides (principalmente aniones de As) en oxihidróxidos de hierro, involucra procesos secuenciales. Inicialmente ocurre la precipitación de minerales secundarios de hierro en las superficies de los carbonatos o partículas (como arcillas u otros aluminosilicatos) como consecuencia del aumento del pH. Posteriormente ocurre la sorción de aniones en dichas superficies cargadas positivamente y más libres que otras partículas.

Durante los últimos 6 años, se han incrementado las investigaciones de diversos materiales para ser utilizados en sistemas de tratamiento pasivo. Por ejemplo, Kwon *et al.* (2010) estudiaron la remoción de arsénico y metales pesados (Cd, Cu, Pb y Zn) en disolución utilizando escoria volcánica como sorbente. Kwon *et al.*, encontraron que este tipo de material presentaba una eficiencia de remoción del 94, 70, 63, 59 y 14 %, para Cd, Cu, Pb, Zn y As, respectivamente, y que el principal mecanismo de control era la precipitación de hidróxidos de los metales pesados y la coprecipitación de As al incrementar el pH.

Otro tipo de materiales naturales que recientemente se han estudiado para la retención de metal(oid)es son los sedimentos riolíticos y los desechos de la industria metalúrgica (Martínez *et al.*, 2012). Los primeros, al ser ricos en cuarzo y minerales de arcilla parecen ser efectivos para la remoción de Cd, pero pobremente para la remoción de As. Por el contrario, los residuos metalúrgicos compuestos principalmente de amoniojarosita y K-jarosita, muestran ser eficientes para la retención de As (V) y As (III). No obstante, a pesar de que en este estudio Martínez *et al.* (2012), muestran las cantidades de remoción de arsénico por estos materiales,

no se aporta evidencia contundente del mecanismo geoquímico que debe de ocurrir para la retención de los elementos tóxicos.

Por otro lado, en los últimos 7 años Martín-Romero *et al.* (2011) evaluaron el potencial de las lutitas calcáreas para la remediación de sitios impactados por DAM. Al tener un alto contenido de CaCO_3 , estar compuestas por cuarzo y minerales aluminosilicatados (como albita, moscovita y montmorilonita), este tipo de materiales ofrecen ser una fuente de neutralización y precipitación de metales pesados. Los autores mencionan que el mecanismo geoquímico que controla la remoción de metal(oid)es parece ser la precipitación de oxi-hidróxidos de Fe (cuando el pH se incrementa desde condiciones ácido-oxidantes a condiciones circum-neutrales, por la disolución moderada de CaCO_3), lo cual promueve la adsorción de As, Cu, Cd, Pb y Zn. Los autores también mencionan que bajo dichas condiciones (circum-neutrales y con OH^- en disolución), se promueve la precipitación de hidróxidos de Cu y Zn, lo cual puede ser otro mecanismo de retención para estos metales.

Al año siguiente, Litter *et al.* (2012) y un año más tarde Labastida *et al.* (2013), estudiaron la retención de As mediante lutita calcárea proveniente de la formación Soyatal en Zimapán, Hidalgo. En dicho estudio se menciona la efectividad de este material para remover As de aguas contaminadas con alto contenido de este metaloide y discuten sobre los mecanismos de retención de As. Ellos sugieren la ocurrencia de co-precipitación de complejos de arseniato de calcio, la adsorción de As en los granos de calcita o la retención de As por las arcillas.

Entonces, a pesar de que se tiene un avance sustancial en el estudio de diversos materiales para ser utilizados en los sistemas de tratamiento de DAM, los materiales geológicos naturales aún no son considerados como herramientas indispensables para el tratamiento de residuos mineros, a pesar de que comunmente estos materiales son generados en abundancia al momento de realizar una exploración o explotación minera.

De tal forma se demuestra entonces, la necesidad que existe en estudiar directamente los fenómenos geoquímicos que determinan la eficiencia de la retención del As y otros elementos potencialmente tóxicos por nuevos materiales

geológicos naturales, con el objetivo de ser considerados una herramienta fundamental para el tratamiento de residuos mineros antiguos y de nueva generación.

7. METODOLOGÍA

Como se mencionó en capítulos anteriores, se estima que existen más de 800,000 toneladas de residuos mineros en la zona del Distrito Minero SA-ET (Carrillo, 1996), sin embargo, hasta el momento no se ha realizado un inventario detallado de los residuos mineros ni la cantidad específica de cada uno de ellos, tampoco se han caracterizado geoquímica y mineralógicamente, ni evaluado su peligrosidad y toxicidad. De tal forma, con la finalidad no solo de inventariar y caracterizar los residuos, sino también de estudiar los mecanismos geoquímicos que controlan la movilidad de los elementos potencialmente tóxicos, se realizó el plan de muestreo como se detalla a continuación.

7.1 MUESTREO Y TRATAMIENTO PREVIO A LOS ANÁLISIS

En el periodo del 01 al 10 de septiembre de 2012 se colectaron un total de 46 muestras con las siguientes características: 40 terreros, 1 jal minero y 5 residuos de chimeneas (cenizas). En la Figura 4 se puede observar la localización de los sitios de muestreo.

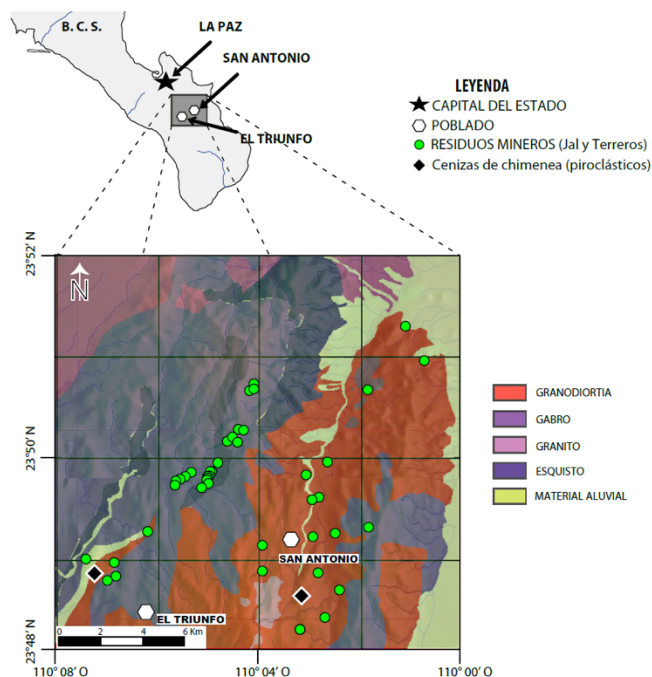


Figura 4. Sitios de muestreo.

Se recolectó aproximadamente 1 kg de cada muestra, las cuales fueron colocadas en bolsas de plástico y selladas herméticamente para minimizar la contaminación durante su transporte a los laboratorios. En la Figura 5 se pueden observar imágenes de las actividades de muestreo.

Una vez en los laboratorios, las muestras colectadas se dejaron secar a temperatura ambiente por 24 horas. Posteriormente, se disgregaron, cuartearon, homogeneizaron y se tamizaron por malla #10 (2 mm). Después, 15 g de la fracción fina se molieron hasta malla #60 (0.250 mm) en un molino de bolas marca SPEX-CertiPrep, modelo Mixer/Mil 8000. La muestra molida se almacenó en bolsas de plástico selladas para su análisis.

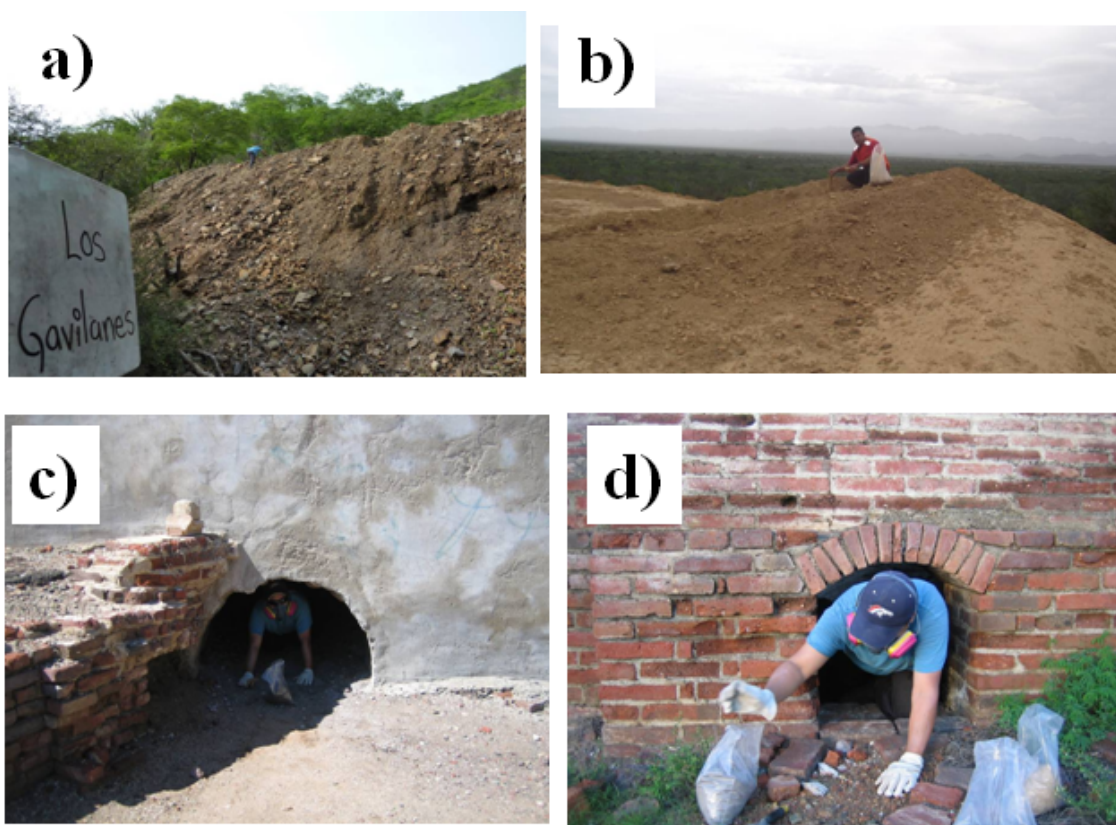


Figura 5. Recolección de muestras. a) Terreros agotados; b) jal minero; c) y d) cenizas de antiguas cámaras de beneficio.

7.2 CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA DE LOS RESIDUOS HISTÓRICOS DE LA REGIÓN

Se determinó el pH, la CE y el potencial redox (Eh) de cada muestra, como se describe a continuación: en 50 ml de agua destilada se suspendieron 10 g de la fracción fina (malla #10) en una relación 5:1 agua – sólido. Así dispuestas, las muestras fueron agitadas durante 1 h a 220 rpm de acuerdo con el método US-EPA 9045C. Posteriormente, se midió el pH con un potenciómetro marca HANNA, modelo HI-98185. Una vez que se midió el pH, la misma suspensión se dejó reposar y se centrifugó. La conductividad eléctrica (CE) se midió en la fase acuosa con un conductímetro portátil marca Nova Analytics Corning Electrochemistry modelo HI-9930-1, de acuerdo con el método descrito por Klute (1986). El potencial eléctrico (E) se midió con electrodo de referencia Calomel (Ag/AgCl) y para poder realizar comparaciones fácilmente, los valores fueron convertidos a valores equivalentes al electrodo estándar de hidrógeno (Eh), sumando el factor de corrección ($207 \text{ a } 25^\circ \text{ C}$), (Kolling 2000).

7.3 POTENCIAL DE NEUTRALIZACIÓN Y POTENCIAL PARA GENERAR DRENAJE ÁCIDO DE RESIDUOS HISTÓRICOS

Para poder valorar la capacidad de generación de drenaje ácido (DA), se realizó la prueba de balance ácido-base, utilizando el protocolo propuesto por Lawrence, denominado “Prueba Modificada de Balance Ácido-Base (PM-ABA)” y como se señala en la NOM-141- SEMARNAT-2004 (norma para jales mineros). Dicha prueba consiste en determinar el Potencial de Neutralización (PN), que está dado por la presencia de minerales que contienen carbonatos, principalmente calcita; y el Potencial de Acidez (PA), que está dado por la presencia de minerales que contienen azufre, principalmente pirita (FeS_2).

El Potencial de Neutralización de las muestras seleccionadas, se determinó tratando el material disuelto con un exceso de HCl (tal que el $\text{pH} \sim 2$) y titulando reversamente con $[\text{NaOH}] = 102 \text{ mM}$, el ácido que no fue consumido por el material. El PN se expresa como kg de CaCO_3 / tonelada de material. Además, ya que la

prueba de Balance Ácido Base solamente toma en cuenta la cantidad de azufre que se encuentra en forma de sulfuro, el PA se calcula aplicando la siguiente ecuación:

$$PA = [\%S^{2-}] \times 31.25$$

Donde el $[\%S^{2-}] = [\% \text{Azufre total} - \% \text{azufre como sulfato } (\%S^{6+})]$

En la NOM-157-SEMARNAT-2009, se señala que si la relación PN/PA es < 3 , los residuos se deben considerar “potenciales generadores de drenaje ácido”. Por otro lado, en la norma para jales mineros (NOM-141-SEMARNAT-2003) se menciona que el PN/PA debe ser < 1.2 , para que los jales sean considerados “potenciales generadores de drenaje ácido”.

En este estudio, se utilizó el criterio $PN/PA < 3$ para terreros y cenizas, y el criterio de $PN/PA < 1.2$, para el jal minero.

7.4 CARACTERIZACIÓN QUÍMICA Y MINERALÓGICA DE RESIDUOS HISTÓRICOS

A partir de los 15 g que se obtuvieron de la molienda (malla # 60), se realizó la caracterización química elemental mediante Fluorescencia de Rayos X (FRX) con un analizador marca Thermo Scientific, modelo NITONXL3t, utilizando el método fuente EPA 6200.

Por otro lado, para caracterizar las fases minerales en los residuos mineros se realizaron análisis de Difracción de Rayos-X (DRX) en la fracción más fina (malla #200). Las muestras fueron analizadas con un difractómetro SHIMADZU, operado a un voltaje de 40kV y una corriente de 40 mA con monocromador y tubo de Cu. Las mediciones se realizaron a un ángulo 2θ , de 4 a 70° utilizando una velocidad de barrido de 1°/min.

Así mismo, las muestras fueron analizadas mediante Microscopía Electrónica de Barrido Acoplado a Espectroscopía de Energía Dispersa (MEB-EDS) en un microscopio marca JEOL, modelo: JXA-8900R. Las muestras sólidas fueron montadas y pulidas utilizando papeles abrasivos de malla 400 a 600. La película delgada fue cubierta con carbón y las muestras fueron medidas a 20 kV y un haz

iónico de 20 nA, durante 30 segundos. Los análisis de FRX, DRX y MEB-EDS fueron llevados a cabo en los Laboratorios del Instituto de Geología de la UNAM.

7.5 LIXIVIACIÓN DE LOS RESIDUOS CON AGUA METEÓRICA Y CARACTERIZACIÓN QUÍMICA DE LIXIVIADOS

La lixiviación de las muestras sólidas se realizó siguiendo el procedimiento ASTM-D-3987-85. Dicho procedimiento se utiliza para simular una lixiviación de un sólido con agua meteórica “H₂O-CO₂” (agua en equilibrio con CO₂) la cual tiene un pH de 5.5, aproximadamente.

La fracción fina de la muestra sólida se mezcló con “H₂O-CO₂” en una relación 1:20 y se dejó en lixiviación con agitación continua durante 18 h, a temperatura ambiente. La fase acuosa se separó por filtración y posteriormente se analizó mediante Espectrometría de Emisión Óptica con Plasma Inductivamente Acoplado (ICP-OES), en un espectrómetro marca Thermo Scientific modelo iCAP 6500 series y siguiendo el método fuente EPA 6010C.

7.6 SELECCIÓN DE MATERIALES SORBENTES

Con la finalidad de estudiar los procesos geoquímicos que gobiernan la movilidad y retención de EPT en un sistema de tratamiento pasivo, se probaron como materiales sorbentes diferentes tipos de rocas provenientes de las cercanías a la zona de estudio.

Ya que la empresa minera Pitalla S. A. de C. V. se encontraba realizando una exploración y prospección minera en la zona (abril del 2010), se pudo tener acceso a los núcleos de perforación que habían realizado durante ese periodo. El grupo de núcleos estudiados se localiza al noreste de la zona de estudio, con dirección a la cuenca San Juan de Los Planes (Figura 6).

Para este estudio, se tuvo acceso a 4 núcleos de perforación: N1, N2, N3, N4; y dos muestras de material aluvial: MA1 y MA2. Los cuatro núcleos de perforación fueron estudiados a lo largo de su perfil litológico, tanto química como mineralógicamente. Se realizaron análisis de FRX a diferentes profundidades y se

establecieron las secuencias de roca estéril y de roca mineralizada a lo largo del perfil.

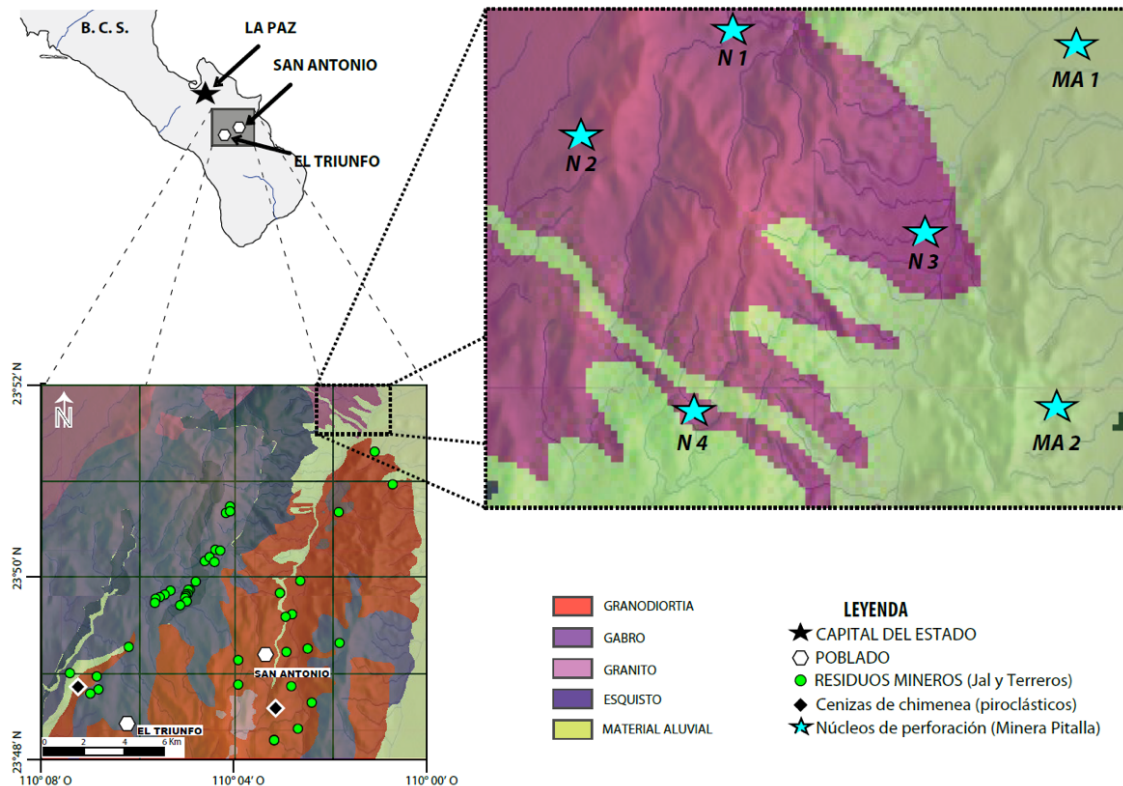


Figura 6. Localización de los núcleos de perforación realizados por minera Pitalla.

De cada núcleo de perforación (con excepción de N1), se colectaron dos muestras de roca estéril, obteniendo 7 muestras. Con estas siete muestras, más las dos de material aluvial (MA1 y MA2) se obtuvieron un total de nueve muestras de material geológico. Dichas muestras fueron cuarteadas, molidas, tamizadas por malla #30 y caracterizadas fisicoquímica y mineralógicamente.

7.7 CARACTERIZACIÓN QUÍMICA, pH, POTENCIAL DE NEUTRALIZACIÓN, MINERALOGÍA Y PUNTO DE CARGA CERO DE MATERIALES SORBENTES

Después del pretratamiento de las muestras de material geológico, se realizó la determinación del pH de las nueve muestras siguiendo el procedimiento descrito en el apartado 7.2. Así mismo, el PN se obtuvo siguiendo el procedimiento descrito en el apartado 7.3. Por otro lado, la caracterización química y mineralógica mediante

FRX y DXR, respectivamente, se realizó siguiendo el mismo procedimiento descrito en el apartado 7.4.

La determinación del pH_{PCC} se realizó preparando 10 disoluciones de cada muestra con agua destilada, para lo cual, en vasos de precipitado se colocaron 50 mL de agua destilada y se agregaron 0.1 g de muestra molida y tamizada (malla #30). Posteriormente, se fijó el pH desde 2 hasta 11, aumentando una unidad de pH por cada vaso de precipitado preparado (utilizando adiciones de HCl o de NaOH, ambos en concentración 0.1 M).

Después de obtener las 10 disoluciones a los pH determinados, se midió el Potencial Z (en mV) de cada disolución en un medidor de Potencial Z modelo Zeta-Meter System 3.0. Posteriormente, con ayuda de una gráfica "Potencial Z Vs pH" se obtuvo el punto isoeléctrico (pH al cual la carga eléctrica del material es "cero"), que es el punto donde dicha curva, cruza con el eje X (pH al que Potencial Z = 0 mv).

7.8 PRUEBAS DE RETENCIÓN DE As (III), As (V) Y Cd (II) EN ROCA ESTÉRIL Y ALUVIÓN

Se prepararon disoluciones individuales de As (III), As(V) y de Cd (II). Las disoluciones de As se prepararon a partir de trióxido de arsénico sólido (As_2O_3), en el caso de la disolución de As (V), el As_2O_3 se oxidó completamente burbujeando un flujo de aire por 24 h, debido a que no se realizaron análisis de especiación, se asumió que todo el As (III) se oxidó a As (V). La disolución de Cd, se preparó a partir de un estándar individual marca High Purity de concentración certificada de 1000 mg/L. Las concentraciones de las disoluciones finales fueron: 54.77 mg As (V) / L_{disol} , 47.18 mg As (III) / L_{disol} (asumiendo que todo el As (III) se oxidó a As (V)) y de 50 mg Cd / L_{disol} . Los pHs de cada disolución se fijaron con HCl 0.1 M en $pH_{As(V)} = 2.06$, $pH_{As(III)} = 2.05$ y $pH_{Cd(II)} = 1.68$, todos fueron medidos con un potenciómetro marca HANNA, modelo HI-98185.

Para realizar las pruebas de retención, se colocaron en botes de polipropileno 4 g de cada submuestra y 80 mL de cada disolución, con la finalidad de tener una relación sólido-líquido de 1:20 (Iakovleva, 2015). En el caso de As trivalente, los ensayos se realizaron en atmósfera de nitrógeno para prevenir la oxidación del

arsénico. Todos los experimentos se realizaron por duplicado y se dejaron en agitación rotatoria por un periodo de 18 horas (registrando el pH al inicio y al final de los experimentos), así mismo, se corrieron blancos de método para cada elemento.

Terminando el tiempo de agitación, el sólido fue separado del líquido mediante filtración con malla 0.45 μm . Cada sobrenadante fue analizado mediante ICP-OES determinando las concentraciones de As y Cd. Dichos análisis fueron realizados en el Laboratorio de Geoquímica Ambiental del Instituto de Geología de la UNAM. Cabe mencionar que el As (III) en disolución se determinó como arsénico total, ya que una vez que ha terminado el experimento y sin atmósfera de N_2 , el As no retenido se oxidará gradualmente a As (V) sin afectar las concentraciones en disolución, por lo cual no se requirieron análisis de especiación.

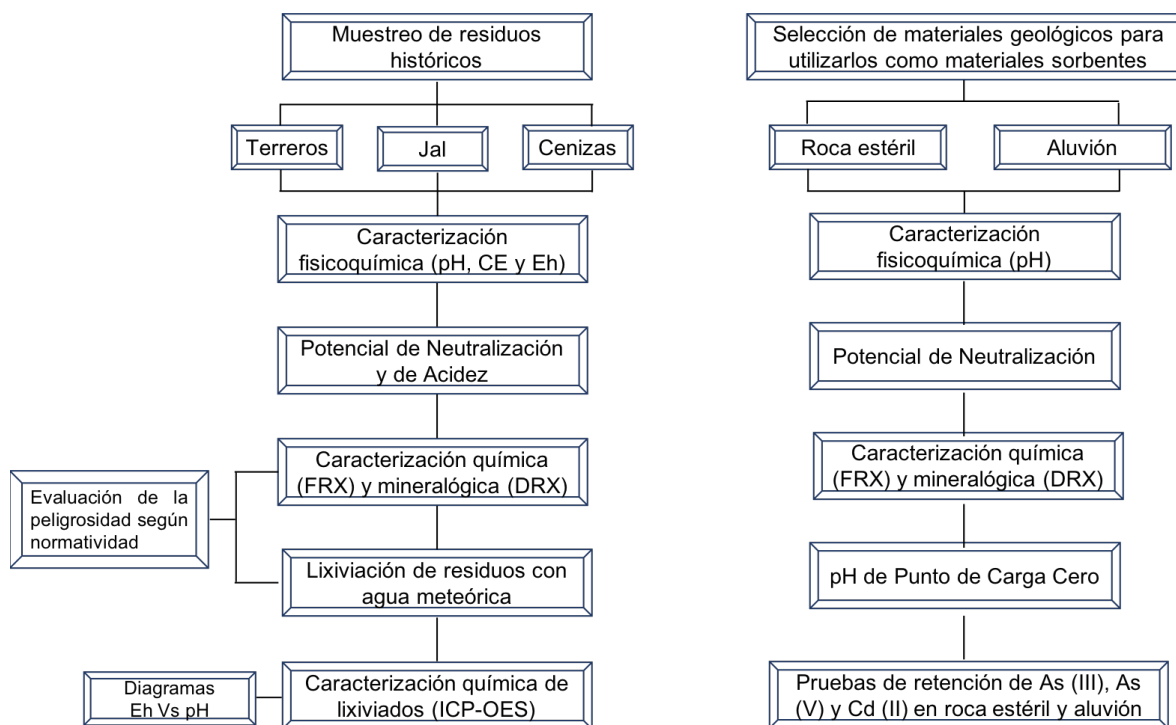


Figura 7. Resumen ilustrativo de la metodología utilizada en este estudio.

8. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Durante la campaña de muestreo, se pudo observar que en el DM SA-ET existen tres tipos de residuos: 1) terreros agotados, 2) jales oxidados y 3) cenizas dentro de las antiguas plantas de beneficio. Durante las visitas, se pudo constatar que los residuos más abundantes en la región son los terreros agotados y los polvos de las antiguas cámaras de beneficio, siendo los primeros, los más abundantes. Como se mencionó anteriormente, se recolectaron 46 muestras (Fig. 4, Capítulo 7.1): 40 muestras de terreros agotados de diferentes sitios alrededor del DM SA-ET, 1 jal y 5 muestras de cenizas. Para facilitar la discusión de los resultados, se discutieron en conjunto terreros y jal, e individualmente las cenizas de las antiguas cámaras de beneficio.

8.1 CARACTERIZACIÓN QUÍMICA Y MINERALÓGICA DE LOS RESIDUOS HISTÓRICOS

8.1.1 Terreros agotados

En la Tabla 1 se muestran las concentraciones totales de algunos Elementos Potencialmente Tóxicos determinadas mediante FRX, así como el valor máximo, mínimo y promedio para cada elemento.

En dicha tabla, se puede observar que los terreros, están caracterizados por concentraciones significativas de arsénico, hierro, plomo y zinc. También, se puede observar que los elementos más abundantes en estos residuos, son Fe, As, y Pb, con un contenido máximo de 35.8, 9.7 y 0.89 %, respectivamente. El orden de abundancia general de EPT en estos residuos es: Fe > As > Pb > Zn > Mn > Cu > Ni > Cd > Cr. A partir de estas observaciones, se pueden mencionar algunas fases minerales que pudieran estar presentes en los terreros agotados y el jal minero antes de observar los resultados de DRX. Estos son: pirita (FeS_2), arsenopirita (FeAsS), galena (PbS), esfalerita (ZnS con trazas de Cd) y calcopirita (CuFeS_2). También, de la Tabla 1 se puede observar que Mn es el quinto elemento más abundante (posiblemente como MnO_2 o pirolusita), esto es importante de mencionar por que la presencia de Mn podría favorecer condiciones oxidantes.

Tabla 1. Concentraciones totales de EPT mediante FRX en terreros agotados.

ID	#	As	Fe %	Pb	Cd	Cu	Zn (mg/kg)	Mn	Ni	Cr
Terreros oxidados										
Mendoceña	T-1	0.84	6.44	0.39	76	265	4371	785	90	<LDM
Santa Rosa	T-2	0.61	20.29	0.39	44	82	2553	2868	176	<LDM
La Marroqueña	T-3	0.45	7.46	0.39	118	<LDM	10454	<LDM	<LDM	<LDM
Soledad 1	T-4	1.18	23.97	0.42	61	899	1936	<LDM	<LDM	<LDM
Pedro y Pablo 5	T-5	1.68	5.05	0.53	40	163	3525	638	84	<LDM
Pedro y Pablo 4	T-6	1.77	7.51	0.89	21	247	3212	854	< LOD	<LDM
Pedro y Pablo 3	T-7	2.13	9.19	0.33	<LDM	950	456	1401	172	<LDM
Pedro y Pablo 2	T-8	0.68	10.17	0.27	<LDM	144	930	372	<LDM	<LDM
Pedro y Pablo 1	T-9	0.46	7.60	0.47	48	196	3645	493	<LDM	<LDM
Tiro 96 -6	T-10	2.25	4.71	0.57	54	<LDM	27	473	<LDM	<LDM
Tiro 96 -4	T-11	0.90	35.82	0.37	99	<LDM	68604	<LDM	<LDM	<LDM
Tiro 96 -2	T-12	0.78	6.29	0.49	102	130	1024	600	<LDM	<LDM
Tiro 96 -3	T-13	0.99	5.81	0.46	54	85	2732	974	<LDM	<LDM
Tiro 96 -5	T-14	1.53	5.78	0.37	82	243	2507	805	<LDM	<LDM
Tiro 96 -1	T-15	0.63	6.15	0.20	88	179	3325	760	<LDM	<LDM
Humboldt 3	T-16	0.87	4.50	0.42	97	137	1346	357	<LDM	<LDM
Humboldt 2	T-17	0.94	3.23	0.22	93	<LDM	28	199	<LDM	62
Humboldt 1	T-18	1.50	9.32	0.43	64	<LDM	3149	2006	<LDM	<LDM
Espinoceña 1	T-19	0.88	5.47	0.48	82	121	423	2027	86	<LDM
Espinoceña 2	T-20	0.51	9.47	0.32	59	153	301	881	<LDM	65
Espinoceña 3	T-21	1.68	6.16	0.45	<LDM	153	2705	491	<LDM	<LDM
El Ocote 1	T-22	0.68	9.06	0.22	48	104	35	538	113	46
El Ocote 2	T-23	1.56	11.29	0.43	35	112	2495	2202	111	<LDM
Guasave 1	T-24	1.49	7.32	0.43	<LDM	96	836	1124	<LDM	<LDM
Valenciana 2	T-25	1.33	4.90	0.39	<LDM	149	3713	604	<LDM	<LDM
Valenciana 1	T-26	0.57	5.82	0.37	<LDM	63	1156	495	<LDM	<LDM
El Capricho	T-27	0.36	9.79	0.09	42	<LDM	156	501	<LDM	<LDM
La Reforma	T-28	0.34	22.00	0.16	125	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
Tajo San Antonio	T-29	0.45	7.74	<LDM	<LDM	50	1381	454	<LDM	99
San Gerónimo	T-30	0.58	6.52	0.00	<LDM	201	2863	672	<LDM	<LDM
El Polvorín	T-31	0.59	0.75	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	75
San Alberto	T-32	1.72	10.64	0.03	<LDM	288	206	933	133	43
Las Palomas	T-33	0.42	0.21	<LDM	<LDM	<LDM	5506	<LDM	<LDM	<LDM
Cañada del Agua	T-34	1.39	9.14	0.02	<LDM	116	5118	3130	<LDM	121
La Cruz	T-35	0.36	8.87	<LDM	<LDM	73	990	423	<LDM	<LDM
Los Gavilanes	T-36	0.62	9.17	0.12	34	174	994	423	<LDM	<LDM

San Cristobal	T-37	1.79	4.38	0.02	<LDM	76	1119	314	<LDM	45
La Aurora	T-38	0.53	7.68	0.00	<LDM	148	1745	366	<LDM	271
San Isaías	T-39	0.45	4.16	0.15	23	115	3076	623	<LDM	<LDM
La Colpa	T-40	9.68	7.18	0.00	<LDM	<LDM	66	512	111	<LDM
Promedio		1.20	8.67	0.28	44	150	3718	765	54	36
Máximo		9.68	35.82	0.89	125	950	68604	3130	176	271
Mínimo		0.33	0.21	0.0010	10	10	12.5	54	34	20
LDM		0.0014	0.0113	0.002	20	20	25	107	69	40

Para cálculos estadísticos, los valores < LDM se considerarán como el LDM / 2.

T: Terrero; J: Jal; LDM: Límite de Detección del Método.

8.1.2 Jal minero

En la Tabla 2, se puede observar que el jal minero presenta concentraciones altas de arsénico (8.9 %), hierro (6.59 %) y plomo (4.34 %), así como concentraciones significativas de cadmio, zinc y níquel. Cu, Mn y Cr se encuentran debajo del límite de detección. El orden de abundancia general de EPT en estos residuos es: As > Fe > Pb > Ni > Cd > Zn. Algunas fases minerales que pudieran estar presentes en el jal minero son: pirita (FeS₂), arsenopirita (FeAsS) y los óxidos de elementos como Pb, Ni, Cd, y Zn.

Tabla 2. Concentraciones totales de EPT mediante FRX en jal minero.

ID	#	As	Fe %	Pb	Cd	Cu	Zn	Mn	Ni	Cr
Jal minero										
La Columbina	J-41	8.91	6.59	4.34	108	<LDM	42	<LDM	117	<LDM
LDM		0.0014	0.0113	0.002	20	20	25	107	69	40

J: Jal; LDM: Límite de Detección del Método.

8.1.3 Cenizas en antiguas cámaras de beneficio

En la Figura 8 se presentan gráficas comparativas de las concentraciones totales de EPT en terreros y en cenizas. En contraste con los terreros agotados y el jal minero, las cenizas en las antiguas cámaras de beneficio muestran una mayor concentración de arsénico que de hierro (Figura 8b). En las cenizas, el As presenta una abundancia máxima de 48 % (Tabla 3) y el Fe de hasta 40 % (Tabla 3). Zn presenta una abundancia máxima de hasta 3.9 % y el Pb una de hasta 5 %. El orden

de abundancia general para los EPT en las cenizas es de: As > Fe > Pb > Zn > Mn > Cu > Cr > Ni > Cd.

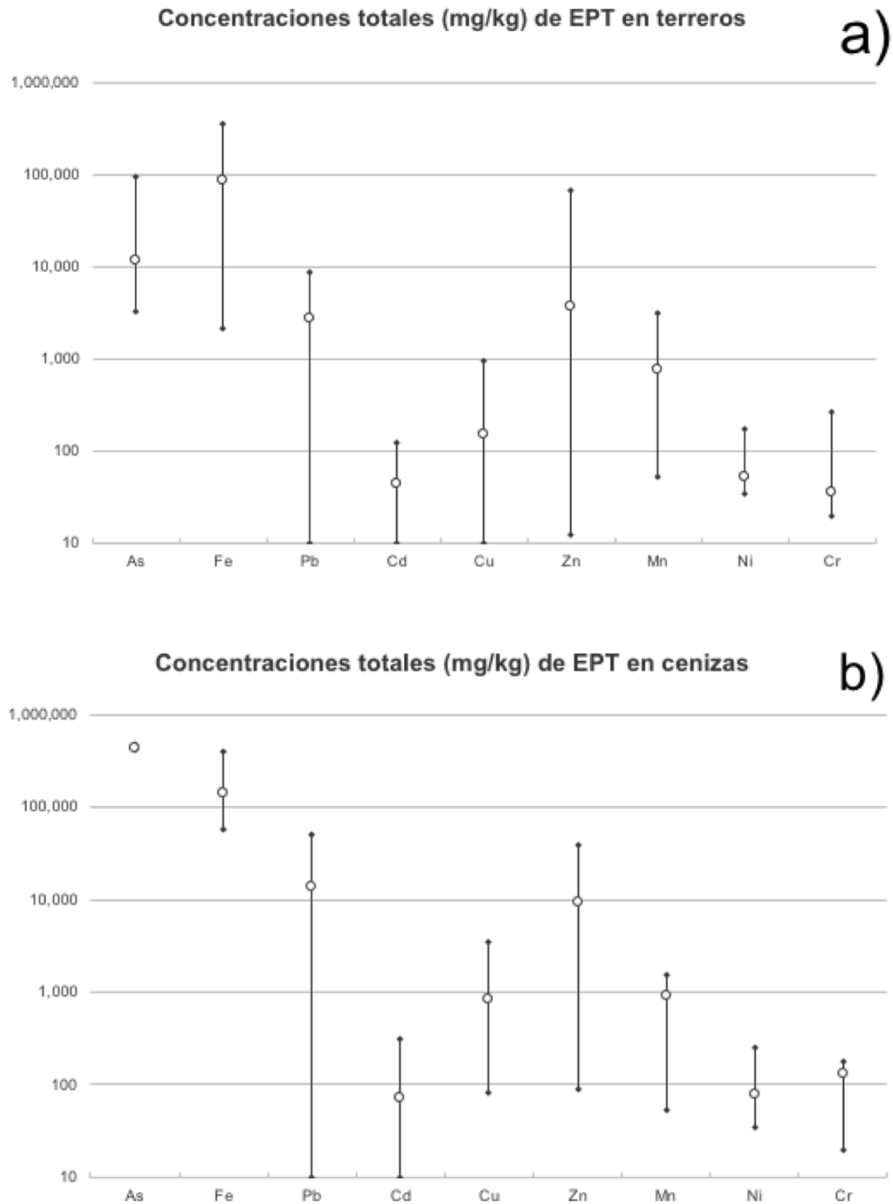


Figura 8 Comparación entre las concentraciones totales de a) terreros y b) cenizas.

Con base en este orden de abundancia y tomando en cuenta que dentro de las antiguas cámaras de beneficio se llevaban a cabo reacciones de fundición o “rostizamiento” del mineral, se pueden mencionar que los compuestos que pudieran

estar presentes en este tipo de residuos, son: óxido de arsénico (As_2O_3) y óxido de hierro (Fe_2O_3) como mayores subproductos (derivados de la quema de piritita y arsenopiritita), seguidos de óxidos de otros elementos como zinc, plomo y cobre (derivados de la quema de esfalerita, galena y calcopiritita), como productos secundarios de la fundición. En este contexto, se debe mencionar que, durante el muestreo en las antiguas cámaras de beneficio, sólo se contemplaron los muros internos y el techo de las bóvedas, y no el piso de las cámaras (para evitar posible contaminación), por lo cual, los productos que encontramos son productos de sublimación como componentes mayores.

Tabla 3. Concentraciones totales de EPT mediante FRX en cenizas de las antiguas plantas de beneficio.

ID	#	As	Fe %	Pb	Cd	Cu	Zn (mg/kg)	Mn	Ni	Cr
Cenizas de chimeneas de beneficio										
Bóveda La Ramona	C-42	44.21	10.05	<LDM	<LDM	217	91	1145	251	153
Ladrillos La Ramona	C-43	41.51	5.83	1.93	<LDM	176	1473	485	<LDM	134
Bóv. Los San Juanes	C-44	44.82	6.24	<LDM	<LDM	82	1579	1527	<LDM	181
Lad. Los San Juanes	C-45	48.01	8.01	5.03	316	190	3541	1304	<LDM	<LDM
Bóv. San Juan	C-46	42.53	39.98	0.09	<LDM	3535	39642	<LDM	<LDM	173
Promedio		44.22	14.02	1.40	71	840	9265	903	78	132
Max.		48.01	39.97	5.03	316	3535	39642	1527	251	181
Min.		41.51	5.83	0.0010	10	82	91	54	34	20
LDM		0.0014	0.010	0.002	20	20	25	107	69	40
Para cálculos estadísticos, los valores < LDM se considerarán como el LDM / 2.										
C: Cenizas; LDM: Límite de Detección del Método.										

Después de la caracterización química mediante FRX, se seleccionaron muestras que representan a cada tipo de residuo (prefiriendo aquellas que exhibían las mayores concentraciones de EPT) y se obtuvieron sus composiciones mineralógicas mediante DRX. En la Tabla 4 se presentan los resultados para las muestras seleccionadas: 3 muestras de terreros (T), el jal (J) y 2 muestras de cenizas (C). En dicha tabla, se observa que los terreros y el jal minero presentan una matriz silicatada como fase mineral primaria, así como trazas de feldespatos sódicos y cálcicos.

Algo importante de mencionar es la presencia de jarosita y yeso como fases minerales secundarias en terreros y jales. Y debido a que la jarosita es un mineral que se forma en depósitos de mena dentro de un ambiente ácido, promovido por la oxidación de sulfuros metálicos, se puede mencionar que la identificación de jarosita indica la existencia de un drenaje ácido a partir de estos residuos mineros.

Tabla 4. Difracción de rayos X para muestras seleccionadas.

Tipo	Fases minerales identificadas		As %	Fe %
	Primarias	Secundarias		
T-6	- Cuarzo: SiO_2 - Filosilicatos de tipo mica-illita: $\text{KAl}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2$	- Jarosita: $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$	1.7	9.2
T-36	- Trazas de feldespato: $(\text{Ca},\text{Na})(\text{SiAl})_4\text{O}_8$	- Yeso: $\text{Ca}(\text{SO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$	0.6	7.7
T-39			0.4	5.8
J-41	- Cuarzo: SiO_2 - Filosilicatos de tipo mica-illita: $\text{KAl}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2$	- Jarosita: $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$	8.9	6.59
C-42		- Arsenolita: As_2O_3	44.2	0.2
C-44			44.8	0.7

T: terrero; J: jal; C: cenizas.

Así mismo, la identificación de yeso en terreros y jales indica que debieron haber ocurrido procesos de neutralización por parte de minerales alcalinos (ya sea feldespatos sódicos-cálcicos o trazas de carbonatos) y la consecuente precipitación de minerales secundarios.

A pesar de que la abundancia de As y Fe en la mayoría de terreros y jales es mayor al 1 % (Tabla 4), en la DRX no se detectaron fases primarias de piritita (FeS_2) ni de arsenopiritita (FeAsS). Además, ya que el límite de detección de la DRX para estos minerales es del 1 % (LD = 1%), se puede mencionar que en los casos donde la concentración total de arsénico es mayor que el 1 %, este elemento debe estar asociado a otras fases minerales y no a los sulfuros metálicos.

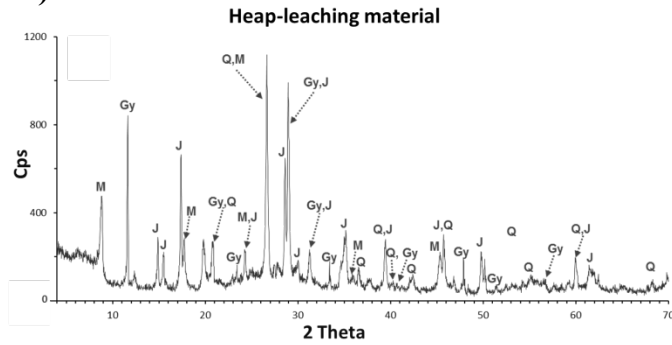
En el caso de las cenizas de las antiguas cámaras de fundición, a pesar de que mediante FRX se determinaron concentraciones considerables de elementos como As, Fe, Pb o Zn (ver sección 8.1.2), mediante DRX no se encontraron fases minerales primarias presentes, lo cual puede deberse a que minerales sulfurados como piritita, arsenopiritita, galena y esfalerita pudieran encontrarse en

concentraciones trazas (< 1 %) o ultratrazas (< 100 ppb). No obstante, la DRX permitió identificar arsenolita como fase mineral secundaria (Tabla 4), lo cual concuerda con lo reportado por Carrillo y Drever (1998a y 1998b).

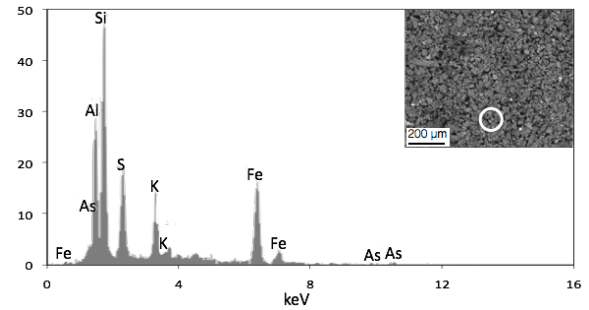
Por otro lado, junto con la DRX se realizaron análisis de MEB-EDS para conocer las fases minerales a las cuales se encontraba asociado cada elemento. En la Figura 9 se presentan los difractogramas y los análisis de la MEB-EDS de las muestras seleccionadas de los residuos mineros. En la Figura 9A1 y 9A2 (terrero y jal), se pueden observar los patrones de difracción característicos de cuarzo (SiO_2), jarosita ($\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$), yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$) y de muscovita ($\text{KAl}_2[\text{Si}_3\text{Al}]\text{O}_{10}(\text{OH})_2$), que son las únicas fases minerales encontradas. Así mismo, en B1 y B2 (Figura 9) se puede observar que en las partículas analizadas por MEB-EDS se encuentran asociados K, Fe y S, lo cual se vincula perfectamente con la jarosita observada mediante DRX. Pero, lo que es más importante de señalar es que en la misma fase mineral observada en B1 y B2, se encontraron asociadas partículas de As, lo cual, indica que el arsénico de terreros y jales del DM SA-ET se encuentra asociado a minerales secundarios como jarosita.

Por otro lado, en la Figura 9A3 (cenizas), se observa que el único patrón difractográfico observado es el de la arsenolita (As_2O_3). Así mismo, en la Figura 9B3 se pueden observar partículas con una estructura cristalina bien definida, la cual corresponde a la estructura característica del As_2O_3 . Esto hace suponer que, este tipo de residuos está formado prácticamente por trióxido de arsénico.

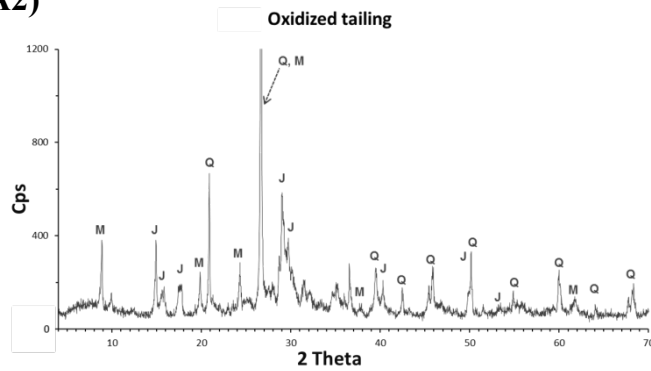
A1)



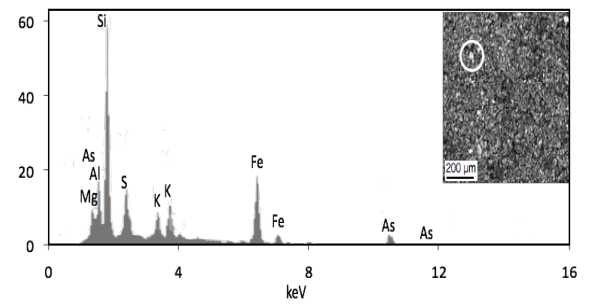
B1)



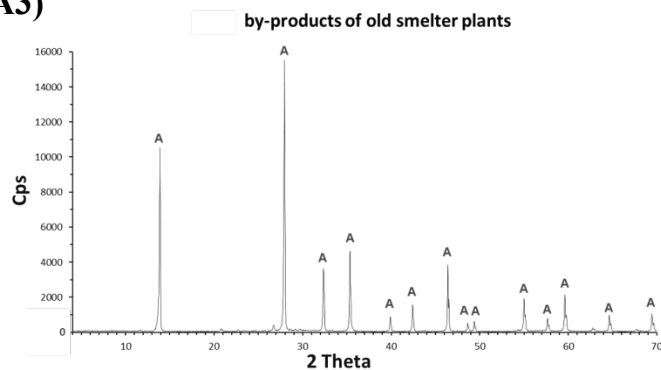
A2)



B2



A3)



B3

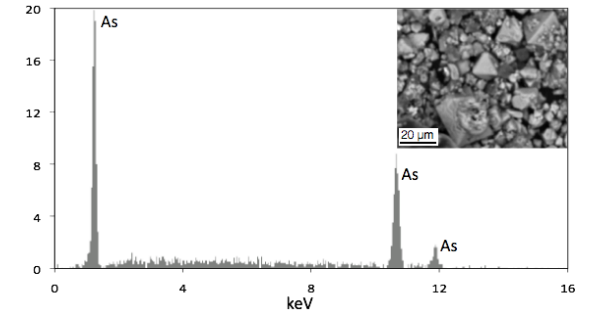


Figura 9. A1, A2 y A3: Difractogramas de residuos mineros seleccionados; abreviaturas en A1, A2 y A3: M: muscovita; J: jarosita; Q: cuarzo; Gy: Yeso; A: Arsenolita.

Figuras B1, B2 y B3: Análisis de MEB-EDS en residuos mineros seleccionados. Los círculos en B1 y B2, indican arsénico ligado a partículas de K-Fe-S (identificadas como jarosita); Imagen dentro de B3 muestra el patrón cristalográfico característico de arsenolita (As_2O_3).

8.2 CARACTERIZACIÓN FISCOQUÍMICA DE LOS RESIDUOS HISTÓRICOS DEL DM SA-ET

Después de la caracterización química y mineralógica se determinaron las propiedades fisicoquímicas de los residuos mineros del DM SA-ET. En la Tabla 5, se presentan los valores de pH y conductividad eléctrica (C.E.) para los tres tipos de residuos colectados. De forma general, en la Figura 10 se observa que los valores de pH de los terreros se encuentran entre 3.29 y 8.73, así mismo, el jal minero presenta un valor de 6.36 y para las cenizas los valores de pH se encuentran entre 3.14 y 5.61. Después de estas observaciones, las muestras se pueden clasificar en dos grupos: residuos ácidos ($\text{pH} < 5.9$) y residuos neutros-básicos ($\text{pH} > 5.9$). Bajo esta clasificación, en la Figura 10b se puede observar claramente que más del 60% de los residuos son potenciales formadores de drenaje ácido, mientras que el otro 40 % (Figura 10a) podría considerarse formadores de drenaje neutro-básico (en donde Cd y Zn pueden ser más móviles).

Tabla 5. Valores de pH y conductividad eléctrica de residuos mineros del DM SA-ET

ID	pH	C.E. (μscm^{-1})	Eh (V)	ID	pH	C.E. (μscm^{-1})	Eh (V)
T-1	3.53	1,970	0.485	T-25	3.46	214	0.318
T-2	3.91	1,533	0.407	T-26	5.09	811	0.493
T-3	5.20	1,374	0.593	T-27	8.07	54.9	0.536
T-4	3.54	1,323	0.446	T-28	7.07	110	0.553
T-5	4.07	507	0.481	T-29	7.34	41	0.459
T-6	3.70	942	0.482	T-30	7.65	47.3	0.477
T-7	4.11	1,270	0.455	T-31	6.57	12	0.619
T-8	5.35	1,168	0.369	T-32	6.20	31	0.420
T-9	4.17	76.6	0.373	T-33	7.18	15	0.631
T-10	3.94	1,919	0.482	T-34	8.73	43	0.574
T-11	5.72	460	0.473	T-35	6.89	12	0.604
T-12	6.90	625	0.374	T-36	3.30	1,041	0.444
T-13	5.56	1,265	0.348	T-37	6.27	933	0.415
T-14	6.29	1,402	0.435	T-38	6.70	200	0.589
T-15	6.94	958	0.354	T-39	3.29	1724	0.484
T-16	5.17	218	0.577	T-40	3.62	131.5	0.489
T-17	5.53	682	0.620				
T-18	4.61	366	0.567	J-41	6.36	435	0.604
T-19	6.13	1,318	0.602				
T-20	5.64	22.9	0.551	C-42	5.61	1519	0.361
T-21	4.11	322	0.578	C-43	3.70	1692	0.435
T-22	6.07	1,087	0.534	C-44	3.78	371	0.331
T-23	5.94	1,049	0.598	C-45	4.35	1549	0.382
T-24	4.40	567	0.596	C-46	3.14	1256	0.380

T: Terrero; J: Jal; C: Cenizas

Debido a que mediante DRX no se detectaron sulfuros como fases minerales primarias (Tabla 4), o a que estos pueden encontrarse en concentraciones traza, se puede mencionar que el mineral responsable de fijar el carácter ácido en estos residuos mineros es la jarosita. Como los residuos en el Distrito Minero San Antonio – El triunfo tienen más de 200 años, hubo tiempo suficiente para que más del 99% de los sulfuros (como pirita y arsenopirita) se oxidaran y propiciaran el ambiente ácido para que la jarosita precipitara y los hidroxilos (OH^-) de la superficie se protonen. Actualmente, en un ambiente acuoso la jarosita es quien proporciona los protones que fijan el carácter ácido.

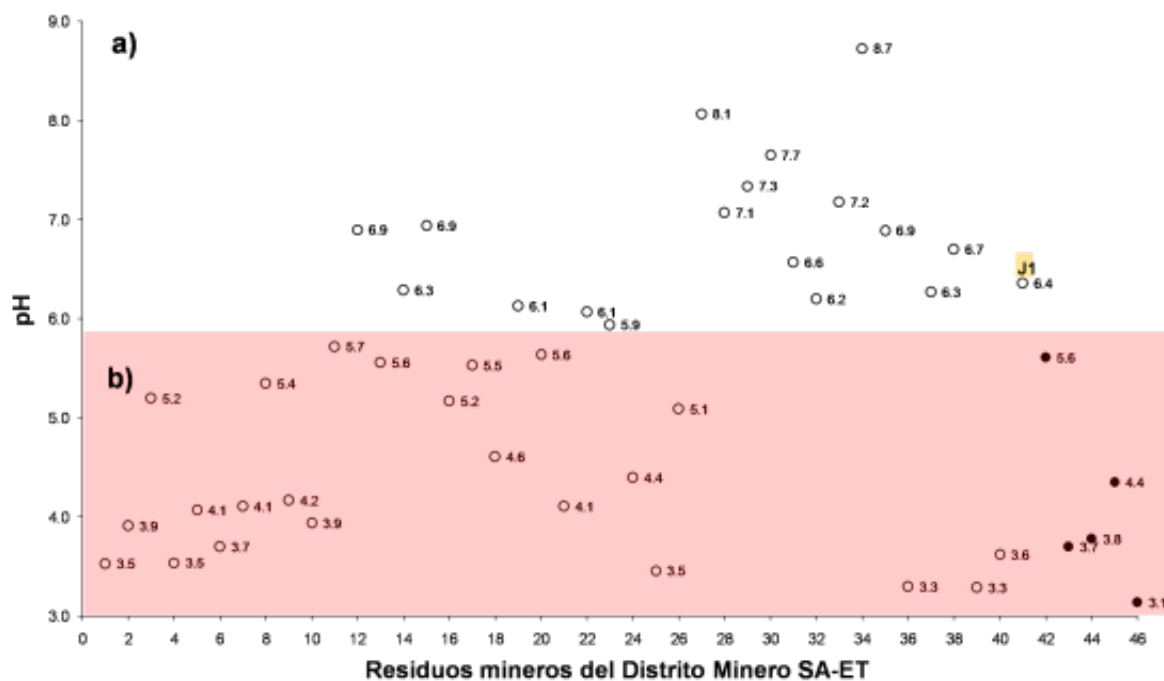


Figura 10. pH de residuos mineros del DM SA-ET. a) Residuos formadores de drenaje ácido. b) Residuos formadores de drenaje neutro-básico.

Además de conocer el carácter ácido-base, se debe conocer también que tipo de iones son los que se encuentran en los lixiviados generados por los residuos mineros y así, poder estudiar los procesos geoquímicos que influyen en la movilidad de los iones en disolución.

En la Tabla 6 se presenta el contenido iónico de muestras seleccionadas de los tres diferentes tipos de residuos (terreros, jal minero y cenizas), escogiendo las

muestras de terreros que presentaban los pH más bajos y las muestras de cenizas con las mayores concentraciones (base seca) de As y Fe. En dicha tabla, se puede observar que el catión más abundante en los residuos mineros es Ca^{2+} y el anión más abundante es SO_4^{2-} . Lo anterior concuerda con los resultados de DRX en donde se identificó yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) como una de las principales fases secundarias.

Así mismo, en la Tabla 6 se comparan las concentraciones de los iones en disolución con la NOM-127-SSA1-1994 (la cual establece los límites máximos permisibles (LMP) de calidad, para el agua de uso y consumo humano). Dicha comparación se realizó con la finalidad de contemplar un escenario en donde los lixiviados de los residuos mineros se percolen y alcancen el acuífero.

Tabla 6. Iones de los residuos mineros del DM SA-ET									
ID	pH	Na^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	F^-	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}
mg/L									
T-1	3.53	<LDM	0.31	276.78	8.54	0.15	0.86	4.54	919.40
T-2	3.91	<LDM	0.86	285.21	1.48	<LDM	<LDM	<LDM	812.55
T-4	3.54	<LDM	<LDM	125.57	9.64	<LDM	0.71	4.64	623.04
T-6	3.70	<LDM	0.44	74.64	1.86	<LDM	<LDM	0.40	217.18
T-10	3.94	<LDM	0.30	411.67	1.14	<LDM	0.08	0.33	1,108.49
T-25	3.46	0.45	0.74	6.36	2.10	<LDM	0.68	2.01	41.04
T-36	3.30	<LDM	<LDM	58.70	24.84	<LDM	1.86	4.27	383.40
T-39	3.29	<LDM	<LDM	73.54	43.74	0.50	2.24	7.12	531.66
T-40	3.62	0.53	0.56	4.56	1.96	<LDM	0.42	0.48	31.59
J-41	6.36	17.45	2.21	53.85	2.33	<LDM	11.97	23.89	146.70
C-42	5.61	6.92	2.34	145.42	11.98	<LDM	0.37	0.24	450.58
C-44	3.78	21.90	7.18	136.11	107.12	<LDM	48.46	0.17	723.94
C-46	3.14	2.90	0.64	32.73	5.39	7.96	26.47	2.85	69.50
LDM		0.40	0.30	0.40	0.20	0.06	0.07	0.10	0.04
LMP (NOM-127)		200	ND	ND	ND	1.5	250	10	400

T: Terrero; J: Jal; C: Cenizas

LDM: Límite de Detección del Método; LMP: Límite Máximo Permissible;
ND: No determinado.

De tal forma, en la Tabla 6 podemos observar que 7 muestras de los 13 residuos mineros seleccionados rebasan el LMP para el ion SO_4^{2-} , una (J-41) rebaza el LMP

para NO_3^- y otra (C-46) el LMP para F^- . Por lo cual se podría considerar que los lixiviados provenientes de terreros, jales y cenizas, representan un riesgo potencial para el acuífero.

8.3 POTENCIAL PARA GENERAR DRENAJE ÁCIDO y POTENCIAL DE NEUTRALIZACIÓN DE RESIDUOS HISTÓRICOS

En la sección anterior se observó que más del 60 % de las muestras colectadas presentaban un $\text{pH} < 5.8$, por lo cual se consideran potenciales generadores de drenaje ácido. Así mismo, se mencionó que el otro 40 % restante podrían o no generar un drenaje neutro-básico, ya que su pH en disolución es mayor a 6. Sin embargo, para las muestras que presentan valores de $\text{pH} > 6$ el carácter ácido-base dependerá de que minerales predominan, para lo cual, se realizó un balance entre los minerales de carácter ácido y los minerales de carácter básico.

Para realizar la prueba modificada de balance ácido-base (anexo normativo 5, sección II de la NOM-141-SEMARNAT-2004), se seleccionaron las tres muestras con los valores de pH más altos y el jal minero oxidado que presenta un valor de pH cercano al neutro. En primer término, se realizó la medición cualitativa de carbonatos colocando las muestras en un vidrio de reloj y agregando un par de gotas de HCl al 25 % y se clasificó como nula, baja o moderada y fuerte el grado de efervescencia de cada muestra. Después se determinó el Potencial de Neutralización y el Potencial de Acidez.

En la Tabla 7 se muestran los resultados del balance ácido-base (ABA). Se puede observar que en la prueba de efervescencia, todos los residuos seleccionados resultaron con baja-moderada. También, en dicha tabla se puede observar que el Potencial de Neutralización (PN) fue alto para todas las muestras, siendo el T-27 el que presentó el mayor valor. Estos valores de PN indican alto contenido de materiales con carácter neutralizador, lo cual, podía observarse desde su carácter básico. Además, mediante la prueba de efervescencia se corroboró la presencia de carbonatos. Por otro lado, el bajo Potencial de Acidez (PA) en los terreros indica que la presencia de minerales con carácter ácido es baja. No obstante, en el caso

del jal minero el PA es alto, lo cual puede indicar mayor presencia de minerales con carácter ácido.

Los resultados del balance PN/PA fueron mayores que 1.2 para todas las muestras de terreros seleccionadas, sin embargo, para el jal minero se observó un valor menor que 1.2, lo cual indica que la cantidad de minerales con carácter ácido en esta muestra, es mayor que la cantidad de minerales con carácter neutralizador o que los minerales neutralizadores son de una naturaleza menos reactiva que los carbonatos (por ejemplo: feldespatos cálcicos y sódicos), lo cual sería congruente con la mineralogía observada mediante DRX (Capítulo 8.1, Tabla 4). Dicho valor de PN/PA obtenido para el jal minero, indica que a pesar de tener un pH neutro, este residuo es un potencial generador de drenaje ácido, por lo tanto, este residuo debe clasificarse como peligroso.

Tabla 7. Valores de la prueba de balance ácido-base (ABA).

ID	pH	Efervescencia	PN	PA	PN/PA
			[KgCaCO ₃ /Ton]		
T-27	8.07	Baja	112.53	7.14	15.77
T-30	7.65	Baja	30.62	0.34	90.73
T-34	8.73	Baja	35.11	3.21	10.94
J-41	6.36	Baja	42.38	37.10	1.14

Cuando PN/PA < 1.2 (NOM-141-SEMARNAT-2003), para jales mineros.

De los resultados de pH, se puede señalar que de las 46 muestras colectadas, 17 presentan un pH mayor que 6 (incluyendo al jal minero), sin embargo, ya que con la prueba ABA se determinó que el jal es un generador potencial de drenaje ácido (a pesar de su pH), se considera que sólo 16 muestras del total (35 %), mantienen condiciones neutro-básicas debido a la abundante proporción de aluminosilicatos (principalmente feldespatos, identificados por FRX y DRX).

De tal forma, el otro 65 % de los residuos mantienen condiciones ácidas (ya que presentan un pH menor que 6 o su PN/PA < 1.2), lo cual indica que el contenido de aluminosilicatos y trazas de carbonatos, no es suficiente para neutralizar la acidez generada por la jarosita y/o trazas de sulfuros. Por lo tanto, este porcentaje de residuos mineros son considerados como peligrosos.

8.4 EVALUACIÓN DE LA PELIGROSIDAD DE LOS RESIDUOS MINEROS CON BASE EN LAS NOMs 157-SEMARNAT-2009 y 141-SEMARNAT-2003

Para evaluar la peligrosidad de los residuos mineros, primero se clasificaron según la NOM-157-semarnat-2009 que establece los elementos y procedimientos para instrumentar planes de manejo de residuos. Con base en esta norma, se puede mencionar que en la zona de estudio se tienen 3 tipos de residuos: los terreros (residuos provenientes del minado), las cenizas o polvos de hornos (residuos de los procesos pirometalúrgicos) y los jales de flotación (residuos del beneficio físico-químico).

Por otro lado, para evaluar la movilidad de los EPT y compararlas con los LMP del extracto PECT, se seleccionaron las 9 muestras de terreros y las 3 muestras de cenizas que presentan los valores más ácidos de pH y la mayor concentración de As (ver sección 8.1, Tabla 1 y 2), además de la muestra de jal que presentaba el mayor potencial de generar drenaje ácido minero (ver sección 8.3).

Los criterios para determinar la peligrosidad de los terreros y las cenizas fueron los de la NOM-157-SEMARNAT-2009 y para el jal se siguieron los criterios de la NOM-141-SEMARNAT-2003.

8.4.1 Peligrosidad de terreros

Según la NOM-157-semarnat-2009 para evaluar la peligrosidad de un residuo proveniente del “minado y tratamiento de minerales” se deben de caracterizar bajo los siguientes criterios: a) concentraciones totales (base seca) de los elementos tóxicos; b) movilidad de los metales y metaloides presentes en el residuo y, c) potencial de generación de drenaje ácido.

a) Por su concentración total (base seca) de EPT

En la Tabla 8 se muestran las concentraciones totales en base seca para los terreros muestreados. En ella se puede observar que todos los terreros rebasan el LMP establecido para la concentración base seca de As, más del 90 % rebasan el LMP para Pb y más del 50 % lo rebasan para Cd. Por lo cual, se debe evaluar la

peligrosidad con base en las concentraciones móviles y compararla con el LMP para el Procedimiento de Extracción de Constituyentes Tóxicos (PECT).

Tabla 8. Concentraciones totales de EPT en terreros comparadas con el LMP de la NOM-157-SEMARNAT-2009.

#	pH	As %	Pb %	Cd (mg/kg)	Cr (mg/kg)	#	pH	As %	Pb %	Cd (mg/kg)	Cr (mg/kg)
T-1	<u>3.53</u>	<u>0.84</u>	<u>0.39</u>	<u>76</u>	<LDM	T-21	4.11	<u>1.68</u>	<u>0.45</u>	<LDM	<LDM
T-2	<u>3.91</u>	<u>0.61</u>	<u>0.39</u>	<u>44</u>	<LDM	T-22	6.07	<u>0.68</u>	<u>0.22</u>	<u>48</u>	46
T-3	5.20	<u>0.45</u>	<u>0.39</u>	<u>118</u>	<LDM	T-23	5.94	<u>1.56</u>	<u>0.43</u>	<u>35</u>	<LDM
T-4	<u>3.54</u>	<u>1.18</u>	<u>0.42</u>	<u>61</u>	<LDM	T-24	4.40	<u>1.49</u>	<u>0.43</u>	<LDM	<LDM
T-5	4.07	<u>1.68</u>	<u>0.53</u>	<u>40</u>	<LDM	T-25	<u>3.46</u>	<u>1.33</u>	<u>0.39</u>	<LDM	<LDM
T-6	<u>3.70</u>	<u>1.77</u>	<u>0.89</u>	<u>21</u>	<LDM	T-26	5.09	<u>0.57</u>	<u>0.37</u>	<LDM	<LDM
T-7	4.11	<u>2.13</u>	<u>0.33</u>	<LDM	<LDM	T-27	8.07	<u>0.36</u>	<u>0.09</u>	<u>42</u>	<LDM
T-8	5.35	<u>0.68</u>	<u>0.27</u>	<LDM	<LDM	T-28	7.07	<u>0.34</u>	<u>0.16</u>	<u>125</u>	<LDM
T-9	4.17	<u>0.46</u>	<u>0.47</u>	<u>48</u>	<LDM	T-29	7.34	<u>0.45</u>	<LDM	<LDM	99
T-10	<u>3.94</u>	<u>2.25</u>	<u>0.57</u>	<u>54</u>	<LDM	T-30	7.65	<u>0.58</u>	0.00	<LDM	<LDM
T-11	5.72	<u>0.90</u>	<u>0.37</u>	<u>99</u>	<LDM	T-31	6.57	<u>0.59</u>	<LDM	<LDM	75
T-12	6.90	<u>0.78</u>	<u>0.49</u>	<u>102</u>	<LDM	T-32	6.20	<u>1.72</u>	<u>0.03</u>	<LDM	43
T-13	5.56	<u>0.99</u>	<u>0.46</u>	<u>54</u>	<LDM	T-33	7.18	<u>0.42</u>	<LDM	<LDM	<LDM
T-14	6.29	<u>1.53</u>	<u>0.37</u>	<u>82</u>	<LDM	T-34	8.73	<u>1.39</u>	<u>0.02</u>	<LDM	<u>121</u>
T-15	6.94	<u>0.63</u>	<u>0.20</u>	<u>88</u>	<LDM	T-35	6.89	<u>0.36</u>	<LDM	<LDM	<LDM
T-16	5.17	<u>0.87</u>	<u>0.42</u>	<u>97</u>	<LDM	T-36	<u>3.30</u>	<u>0.62</u>	<u>0.12</u>	<u>34</u>	<LDM
T-17	5.53	<u>0.94</u>	<u>0.22</u>	<u>93</u>	62	T-37	6.27	<u>1.79</u>	<u>0.02</u>	<LDM	45
T-18	4.61	<u>1.50</u>	<u>0.43</u>	<u>64</u>	<LDM	T-38	6.70	<u>0.53</u>	0.00	<LDM	<u>271</u>
T-19	6.13	<u>0.88</u>	<u>0.48</u>	<u>82</u>	<LDM	T-39	<u>3.29</u>	<u>0.45</u>	<u>0.15</u>	<u>23</u>	<LDM
T-20	5.64	<u>0.51</u>	<u>0.32</u>	<u>59</u>	65	T-40	<u>3.62</u>	<u>9.68</u>	0.00	<LDM	<LDM
LMP		0.010	0.010	20	100	LMP		0.010	0.010	20	100
LDM		0.0014	0.002	20	40	LDM		0.0014	0.002	20	40

LMP = Límite Máximo Permissible; LDM = Límite de detección

b) Por la movilidad de EPT presentes en terreros

En la Tabla 9 se presenta la comparación de las concentraciones extraíbles de EPT con el LMP para el extracto PECT según la NOM-157-SEMARNAT-2009. En dicha tabla se puede observar que, ninguna concentración extraíble en los terreros supera los LMP para As, Pb ni Cr y solamente una (T-1) supera el LMP para Cd.

Por lo cual, a pesar de que para las concentraciones en base seca, todos los terreros rebasan los LMP, solamente la muestra de terrero (T-1) podría considerarse

como residuo peligroso bajo el criterio de la toxicidad asociada con la movilidad de Cd como elemento potencialmente tóxico. Así mismo, algo que es también importante de señalar, son las altas concentraciones extraíbles de Zn, que a pesar de que no está dentro de la NOM-157, preocupa su alta movilidad.

Tabla 9. Concentraciones extraíbles de terreros comparadas con el LMP para el extracto PECT de la NOM-157-SEMARNAT-2009.

#	pH	Eh (V)	As	Pb	Cd mg/L	Zn	Cr
T-1	3.53	0.485	0.013	0.02	1.18	51.96	<LDM
T-2	3.91	0.407	0.010	<LDM	0.38	17.72	<LDM
T-4	3.54	0.446	<LDM	<LDM	0.60	34.55	<LDM
T-6	3.7	0.482	<LDM	0.02	0.07	4.71	<LDM
T-10	3.94	0.482	0.15	<LDM	0.25	10.49	<LDM
T-25	3.46	0.318	0.02	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
T-36	3.3	0.444	0.11	<LDM	0.70	37.22	<LDM
T-39	3.29	0.484	0.19	<LDM	0.57	28.75	<LDM
T-40	3.62	0.489	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
LMP PECT			5	5	1	N/A	5
LDM			0.01	0.01	0.01	0.01	0.01

LMP = Límite Máximo Permissible; LDM = Límite de detección

c) Diagramas de Pourbaix para terreros

Se realizaron diagramas de Pourbaix, para conocer la estabilidad de las especies de los EPT en los lixiviados de los terreros. En la Figura 11 se muestran los diagramas para As, Pb, Cd y Zn, para Cr no hubo ninguna concentración extraíble. En el caso de arsénico la (Figura 11a), la única especie presente fue $H_2AsO_4^-$, lo cual es congruente con lo reportado en la literatura donde se menciona que bajo condiciones oxidantes y a $pH < 6.8$ el oxianión más abundante es $H_2AsO_4^-$ (Bundschuh *et al.*, 2012).

En el caso de los metales pesados Pb, Cd y Zn (Figura 11b, 11c y 11d, respectivamente), todos están presentes como la especie catiónica divalente (M^{2+}), lo cual es congruente bajo condiciones oxidantes y $pH < 8$, ya que a pH mayores que 8, estos metales comienzan a hidrolizarse (MOH^+ , $M(OH)_2$), (Förstner y Wittmann, 2012).

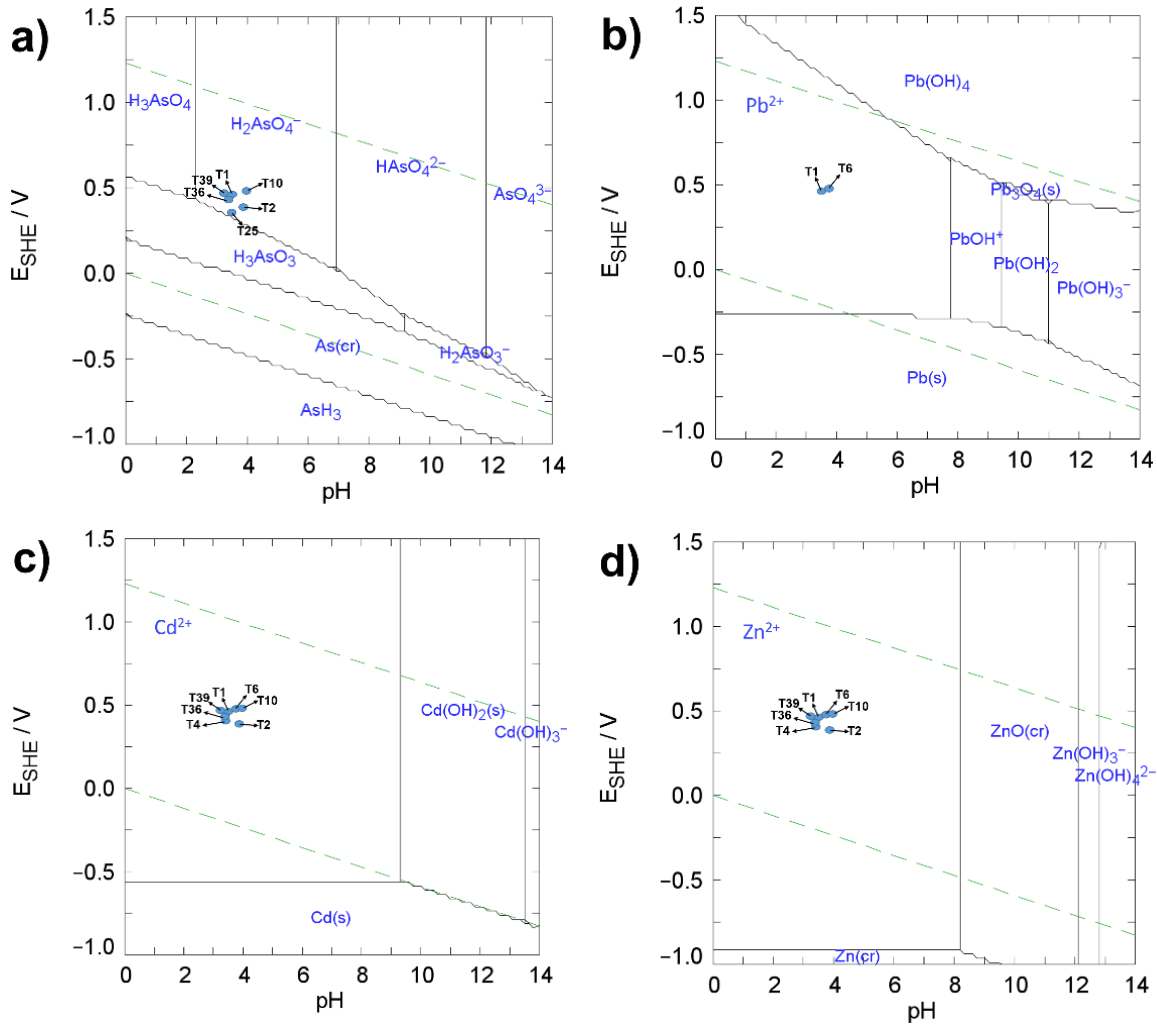


Figura 11. Diagramas de Pourbaix de EPT en muestras de terreros. Los círculos representan las muestras analizadas. Diagramas realizados con el software Medusa and Hydra (Puigdomenech, 2004).

d) Por su potencial de generación de DAM

En la sección 8.3 se realizó el balance ácido-base (ABA) para las tres muestras de terreros (T-27, T-30 y T34) que presentaban los valores más altos de pH, para determinar si estos residuos eran peligrosos, sin embargo, bajo el criterio de PN/PA < 3 ninguno resultó peligroso. No obstante, al considerar el pH como un criterio de peligrosidad mencionado en la NOM-157-SEMARNAT-2009, podemos comentar que 9 muestras de terreros (T-1, T-2, T-4, T-6, T-10, T-25, T-36, T-39, T-40) son peligrosos (pH menor o igual que 4).

8.4.2 Peligrosidad de las cenizas o polvos de horno

De todos los residuos mineros observados en la zona, las cenizas dentro de las chimeneas, fueron los segundos más abundantes después de los terreros. Los criterios para evaluar la peligrosidad de residuos resultantes de procesos pirometalúrgicos son: a) concentraciones totales; b) movilidad y, c) pH de la disolución del residuo en agua.

a) Por su concentración total (base seca) de EPT

En la Tabla 10 se muestran las concentraciones totales en base seca para las cenizas muestreadas. En ella se puede observar que todas rebasan por más de tres órdenes de magnitud el LMP establecido para la concentración base seca de As, tres de las 5 muestras analizadas rebasan el LMP para Pb, una lo rebasan para Cd y 4 lo rebasan para Cr. No obstante, antes de establecer la peligrosidad de estos residuos, se debe evaluar la peligrosidad con base en la movilidad de los EPT.

Tabla 10. Concentraciones totales de EPT en cenizas comparadas con el LMP de la NOM-157-SEMARNAT-2009.

#	pH	As %	Pb %	Cd mg/kg	Zn mg/kg	Cr mg/kg
C-42	5.61	44.21	<LDM	<LDM	91	153
C-43	3.70	41.51	1.93	<LDM	1473	134
C-44	3.78	44.82	<LDM	<LDM	1579	181
C-45	4.35	48.01	5.03	316	3541	<LDM
C-46	3.14	42.53	0.09	<LDM	39642	173
LMP		0.010	0.010	20	NA	100
LDM		0.0014	0.002	20	25	40

LMP = Límite Máximo Permissible; LDM = Límite de detección

b) Por la movilidad de EPT presentes en cenizas

En la Tabla 11 se presenta la comparación de las concentraciones extraíbles para las muestras de cenizas, contra el LMP para el extracto PECT. En dicha tabla se puede observar que todas las muestras de cenizas rebasan el LMP para As y para Cd (en caso de As, por más de 3 órdenes de magnitud). Para Pb y Cr, no se observan concentraciones extraíbles significativas y para Zn, a pesar de que las

concentraciones de Zn en base seca eran altas, solamente una muestra (C-42) presento una concentración extraíble considerable, sin embargo, hasta el momento la legislación no contempla al Zn como EPT. De tal forma, después de observar las concentraciones extraíbles, se puede decir que todas las muestras de cenizas deben ser consideradas como residuos peligrosos bajo el criterio de la toxicidad asociada con la movilidad de As y Cd.

Tabla 11. Concentraciones extraíbles de cenizas comparadas con el LMP para el extracto PECT de la NOM-157-SEMARNAT-2009.

#	pH	Eh (V)	As	Pb	Cd mg/L	Zn	Cr
C-42	5.61	0.361	185.20	0.30	1.48	16.24	<LDM
C-45	4.35	0.382	165.90	<LDM	1.31	<LDM	<LDM
C-46	3.14	0.380	661.60	<LDM	6.11	<LDM	<LDM
LMP PECT			5	5	1	N/A	5
LDM			0.01	0.01	0.01	0.01	0.01

LMP = Límite Máximo Permissible; LDM = Límite de detección

c) Diagramas de Pourbaix para cenizas

Al observar los diagramas Eh Vs pH para las cenizas, podemos observar que en el caso de arsénico (Figura 12a) predominan dos especies: en los lixiviados de la muestra de C-46 la especie predominante es el H_3AsO_3 y en las muestras C-45 y C-42, la especie predominante es el $H_2AsO_4^-$.

La presencia de ácido arsenioso (H_3AsO_3), es congruente ya que como se mencionó en el apartado 8.1.2 las cenizas en las antiguas plantas de beneficio están compuestas principalmente por arsenolita, por lo cual, sus lixiviados estarán formados inicialmente por As (III). No obstante, para las muestras C-45 y C-42 no se pudo observar lo mismo, ya que probablemente parte del arsénico contenido en estos lixiviados pudo haberse oxidado durante el experimento, debido a que éste no se realizó en atmósfera de nitrógeno para prevenir la oxidación. Aunque dicha afirmación se tendría que corroborar con análisis de especiación de As (v) – As (III).

Por otro lado, en la Figura 12c, se puede observar que el cadmio está presente como la especie más móvil (Cd^{2+}), siendo preocupante por su alta concentración.

Así mismo, el Pb y Zn observado en los lixiviados de la muestra C-42 se encuentran como la especie Pb^{2+} y Zn^{2+} (Figura 12b y 12d, respectivamente).

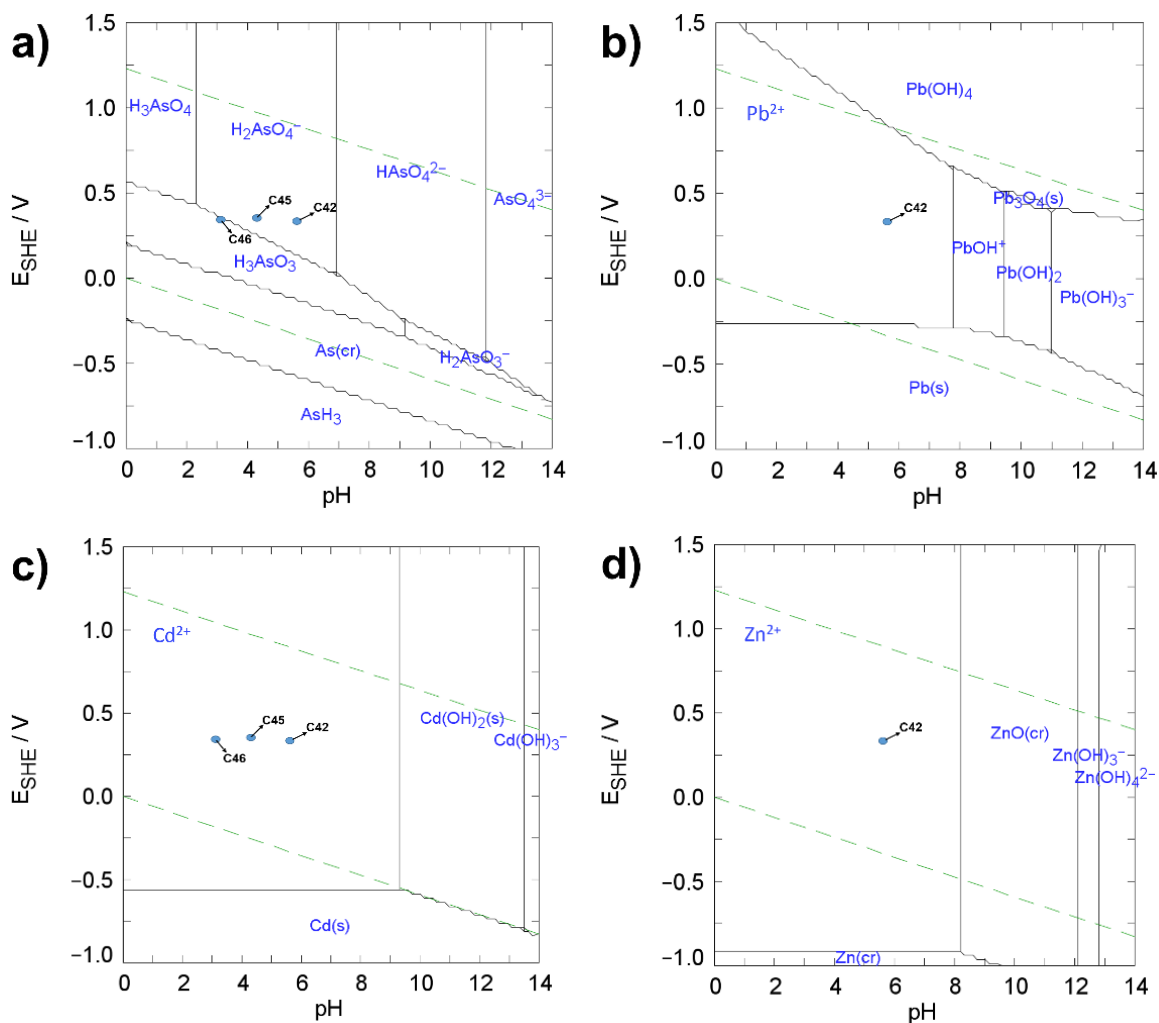


Figura 12. Diagramas de Pourbaix de EPT en muestras de cenizas. Los círculos representan las muestras analizadas. Diagramas realizados con el software Medusa and Hydra (Puigdomenech, 2004).

d) pH de la disolución de cenizas en agua

A pesar de haber observado que todas las muestras de cenizas se deben de considerar peligrosas, en la **Tabla 11** se puede observar que todas presentan un valor ácido de pH, aunque solo 3 de ellas están en el criterio de un $\text{pH} < 4$.

8.4.3 Peligrosidad de jal minero

De todos los residuos mineros localizados en la zona, los jales mineros fueron los menos abundantes. En la NOM-157-semarnat-2009 se menciona que “cuando existan normas oficiales mexicanas específicas para la caracterización de un residuo, dichas pruebas se realizarán conforme a las especificaciones establecidas en ellas”. De tal forma, para evaluar la peligrosidad del jal minero colectado se deben utilizar los criterios establecidos en la NOM-141-SEMARNAT-2003. La cual menciona que: a) se debe de aplicar la prueba de extracción de los constituyentes tóxicos, de acuerdo con el método de prueba para realizar la extracción de metales y metaloides en jales, con agua en equilibrio con CO₂ y compararlas con los LMP para el extracto PECT de la NOM-052-SEMARNAT-1993; y b) se debe evaluar el potencial para generar drenaje ácido.

a) Por la movilidad de EPT presentes en el jal

En la Tabla 12 se presentan las concentraciones extraíbles para el jal minero colectado. Podemos observar que dichas concentraciones no rebasan los LMP para ningún elemento.

Tabla 12. Concentraciones extraíbles de jal comparadas con el LMP para el extracto PECT de la NOM-052-SEMARNAT-2005.							
	pH	Eh	As	Pb	Cd	Zn	Cr
#		(V)	mg/L				
J-41	6.36	0.604	1.80	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
LMP PECT			5	5	1	N/A	5
LDM			0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
LMP = Límite Máximo Permisible; LDM = Límite de detección							

d) Diagramas de Pourbaix para jal

A pesar de que As es el único elemento que se pudo observar en los lixiviados del jal minero, y de que éste no rebasa el LMP, podemos observar que la especie que predomina en estos lixiviados es el H₂AsO₄⁻, la cual es bastante móvil pero debido a su baja concentración, no es preocupante.

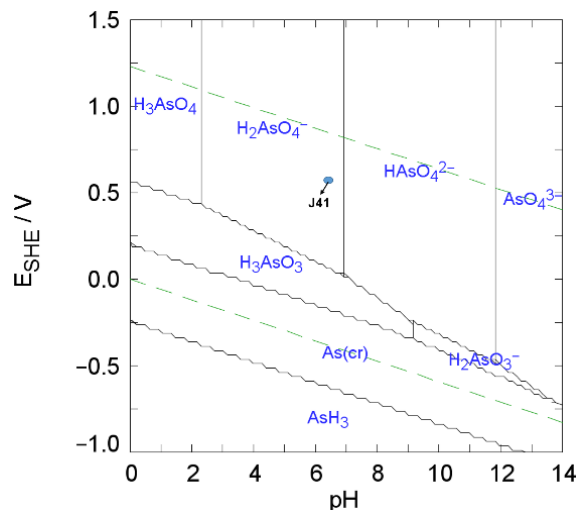


Figura 13. Diagramas de Pourbaix de EPT en muestra de jal. El círculo representa la muestra analizada. Diagramas realizados con el software Medus and Hydra (Puigdomenech, 2004).

c) Por su potencial de generación de DAM

En la sección 8.3 se realizó el balance ácido-base (ABA) para la muestra de jal, obteniendo un valor PN/PA menor a 1.2, por lo cual se catalogó como residuo peligroso.

8.5 CONCENTRACIONES EXTRAÍBLES COMPARADAS CON LAS CONCENTRACIONES TOTALES BASE SECA

Debido a que en este estudio la geodisponibilidad se enfoca en evaluar los elementos tóxicos disponibles por agua meteórica, la prueba de lixiviación con agua en equilibrio con CO_2 atmosférico fue suficiente y no se requirió de una extracción secuencial con mezclas de otros ácidos. Además, dicha prueba representa una buena aproximación de la actual interacción entre los residuos mineros y el agua de lluvia.

En el apartado anterior (Capítulo 8.4), se evaluó la peligrosidad y la movilidad de los EPT, por lo cual, en este capítulo se compararán dichas concentraciones extraíbles con respecto a las concentraciones totales en base seca, con la finalidad de establecer el porcentaje máximo geodisponible a partir de los residuos mineros presentes en el DM SA-ET.

8.5.1 Geodisponibilidad base seca de EPT en terreros

En la Tabla 13 se muestran las concentraciones geodisponibles convertidas a mg del EPT por kg de residuo. Dichas concentraciones disponibles se expresaron de esta forma, para que se pudiera realizar una comparación directa con la concentración total obtenida mediante FRX (ver sección 8.1, Tabla 1).

Tabla 13. Concentraciones geodisponibles base seca de los terreros del DM SA-ET.										
	pH	As	Fe	Pb	Cd	Cu	Zn	Mn	Ni	Cr
	mg/kg									
Terreros oxidados										
T-1	3.5	0.27	1.10	0.33	23.68	2.84	1,039.23	245.72	3.44	<LD
T-2	3.9	0.20	0.95	<LD	7.64	1.54	354.43	84.52	1.29	<LD
T-4	3.5	0.18	0.63	<LD	12.03	2.10	691.03	335.72	4.00	<LD
T-6	3.7	<LD	1.21	0.36	1.39	1.52	94.11	12.31	0.15	<LD
T-10	3.9	2.92	0.91	<LD	4.99	3.87	209.83	25.36	0.19	<LD
T-25	3.5	0.35	6.66	<LD	<LD	<LD	<LD	13.94	<LD	<LD
T-36	3.3	2.23	14.94	<LD	13.94	5.80	744.43	177.84	5.22	<LD
T-39	3.3	3.76	15.57	<LD	11.42	8.52	575.03	208.32	5.50	<LD
T-40	3.6	<LD	27.10	<LD	<LD	1.14	<LD	0.54	<LD	<LD
Promedio	1.11	7.67	0.10	8.35	3.04	412.02	122.70	2.20	0.03	
Max	3.76	27.10	0.36	23.68	8.52	1039.23	335.72	5.50	0.03	
Min	0.03	0.57	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
LD (mg/L)	0.05	0.005	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.01	0.05	0.05
Para cálculos estadísticos, los valores < LDM se considerarán como el LDM / 2.										
T: Terrero; J: Jal; C: Cenizas; LD: Límite de detección										

Así mismo, en la Figura 14 podemos observar que los terreros, están caracterizados por altas concentraciones geodisponibles de Cd, Zn y Mn, y bajas concentraciones disponibles de As, Fe, Cu y Ni, y que para Pb y Cr, no se observó ninguna concentración geodisponible significativa.

Al comparar las concentraciones totales promedio de Zn, Cd, Mn y Ni, contra las concentraciones geodisponibles, estas representan el 29.89, 15.77, 13.55 y 2.16 %, respectivamente.

En el caso de As y Fe, las concentraciones promedio geodisponibles (5.73 y 6.96 mg/kg, respectivamente; Tabla 13), representan el 0.041 y el 0.008 %, de la concentración total del EPT base seca en el terrero.

Cabe señalar que, aunque se seleccionaron las muestras que presentaban las mayores concentraciones totales de As y Fe, y el mayor potencial para generar drenaje ácido, más del 99.9 % de la concentración total de dichos elementos en los

terrosos no está geodisponible. Por lo cual, se puede considerar la presencia de un factor que controla la disponibilidad por agua meteórica de As y Fe. Basados en los resultados de DRX y MEB-EDS, se puede decir que las fases minerales secundarias de hierro (jarosita) identificadas (Figura 9A1, A2, B1 y B2,) son las responsables de controlar la movilidad del arsénico en los terreros y jales del DM SA-ET.

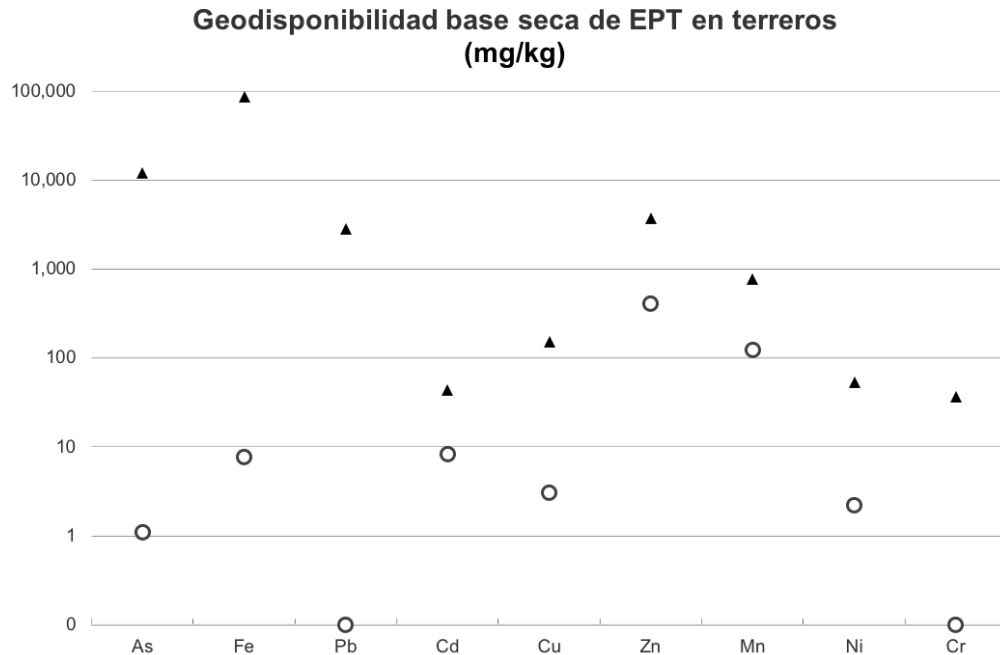


Figura 14. Concentraciones extraíbles de terreros comparadas con sus concentraciones totales base seca.
Los triángulos negros representan las concentraciones totales. Los círculos blancos representan las concentraciones disponibles.

8.5.2 Geodisponibilidad base seca de EPT en jal

De la Tabla 14 y la Figura 15 podemos observar que el jal minero presenta bajas concentraciones disponibles de As y Fe, y nulas concentraciones disponibles de Pb, Cd, Cu, Zn, Mn, Ni y Cr. Así mismo, al comparar las concentraciones totales de As y Fe en el sólido (89,116 y 65,984 mg/kg, respectivamente; sección 8.1, Tabla 2) contra las concentraciones geodisponible de As y Fe (35.96 y 0.57 mg/kg, respectivamente; Tabla 14), podemos observar que As representa el 0.040 y Fe el 0.0008 %, de la concentración total del EPT en el jal. Observándose que más del

99.9 % de la concentración total de dichos elementos en el jal, no está geodisponible.

Tabla 14. Concentraciones geodisponibles base seca del jal en el DM SA-ET.

	pH	As	Fe	Pb	Cd	Cu	Zn	Mn	Ni	Cr
Jal										
J41	6.4	35.96	0.57	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
	LD (mg/L)	0.05	0.005	0.05	0.05	0.05	0.05	0.01	0.05	0.05

J: jal; LD: Límite de detección

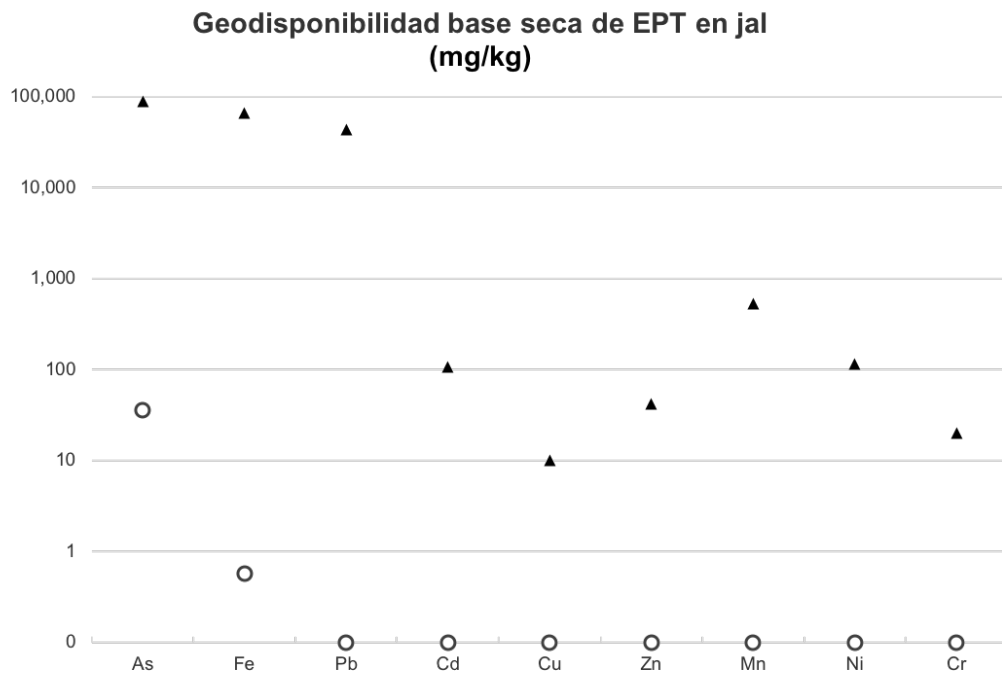


Figura 15. Concentraciones extraíbles del jal minero comparadas con sus concentraciones totales base seca. Los triángulos negros representan las concentraciones totales. Los círculos blancos representan las concentraciones disponibles.

8.5.3 Geodisponibilidad base seca de EPT en cenizas

En el caso de las cenizas (Tabla 15 y Figura 16), podemos observar altas concentraciones geodisponibles de As, Cd y Zn, y bajas de Fe, Pb, Cu y Mn. Mientras que para Ni y Cr, no se observaron concentraciones disponibles.

Al comparar las concentraciones totales promedio de As y Zn en el sólido (442,200 y 9,265 mg/kg, respectivamente; sección 8.1, Tabla 3), contra las concentraciones

promedio geodisponibles de As, Cd y Zn obtenida (6,751, 40.78 y 162.73 mg/kg, respectivamente; Tabla 15), podemos observar que la concentración geodisponible de As, Cd y Zn representan el 1.5, 57.4 y el 1.8 % respectivamente, de la concentración total del EPT en las cenizas (Figura 16).

Tabla 15. Concentraciones geodisponibles base seca de cenizas del DM SA-ET.										
	pH	As	Fe	Pb	Cd	Cu	Zn	Mn	Ni	Cr
mg/kg										
Cenizas										
C42	3.7	3,704	2.62	5.91	<LD	5.82	324.83	9.82	<LD	<LD
C44	3.8	3,318	0.37	<LD	<LD	<LD	<LD	0.19	<LD	<LD
C45	3.1	13,232	11.18	<LD	122.20	1.16	<LD	0.73	<LD	<LD
Promedio		6,751	4.72	1.99	40.75	2.34	108.29	3.58	0.03	0.03
Max		13,232	11.18	5.91	122.20	5.82	324.83	9.82	0.03	0.03
Min		3,318	0.37	0.03	0.03	0.03	0.03	0.19	0.03	0.03
LD (mg/L)		0.05	0.005	0.05	0.05	0.05	0.05	0.01	0.05	0.05
Para cálculos estadísticos, los valores < LDM se considerarán como el LDM / 2.										
C: Cenizas; LD: Límite de detección										

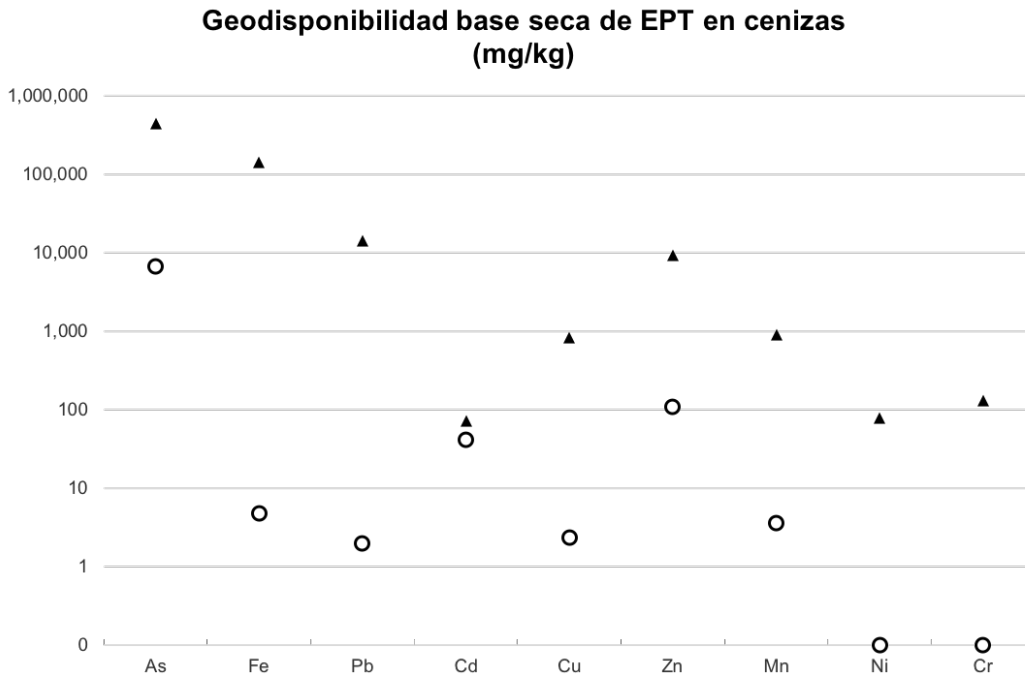


Figura 16. Concentraciones extraíbles de cenizas comparadas con sus concentraciones totales base seca. Los triángulos negros representan las concentraciones totales. Los círculos blancos representan las concentraciones disponibles.

En el caso de Fe y Cu, las concentraciones geodisponibles representan el 0.4 y el 0.003 %, respectivamente. Finalmente, para Pb sólo se observó un valor, el cual representa 0.026 % de la concentración total de este elemento en las cenizas.

Cabe señalar que las muestras de cenizas seleccionadas, presentaban las concentraciones más altas de As y Fe, y un gran potencial para generar drenaje ácido minero, con lo cual, puede decirse que el arsénico en las cenizas es parcialmente soluble, mientras que el hierro no lo es. Dicha observación concuerda con la presencia de arsenolita como fase mineral primaria y óxidos de hierro en concentraciones traza, observado mediante DRX y MEB-EDS. Además, lo anterior coincide con que la arsenolita es moderadamente soluble en agua (20 g/L a 25° C) mientras que los óxidos de hierro son prácticamente insolubles.

8.6 CONCENTRACIONES ACUOSAS GEODISPONIBLES COMPARADAS CON LA NORMA DE AGUA POTABLE

Con la finalidad de prever un escenario en donde los lixiviados generados por los residuos mineros pudieran llegar a percolarse y alcanzar los acuíferos o norias cercanas a la población, las concentraciones acuosas geodisponibles de EPT se compararon con la Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994 (que habla de los límites máximos permisibles de calidad del agua para uso y consumo humano; Diario Oficial de la Federación, modificación 2000).

En la Figura 17a podemos observar que para arsénico, casi todas las concentraciones acuosas geodisponibles rebasan el LMP (0.025 mg/L). Por ejemplo, en los terreros T6, T17, T19, T20 y el jal J41 (círculos negros, Figura 17a), la concentración acuosa disponible supera en uno y dos órdenes de magnitud al LMP, respectivamente. No obstante, como se mencionó en el apartado 8.4.1, la especie que predomina en los lixiviados de este tipo de residuos es As (V) en su forma fue H_2AsO_4^- , por lo que esta especie podría ser retenida en superficies cargadas positivamente a pH mayores que 4.

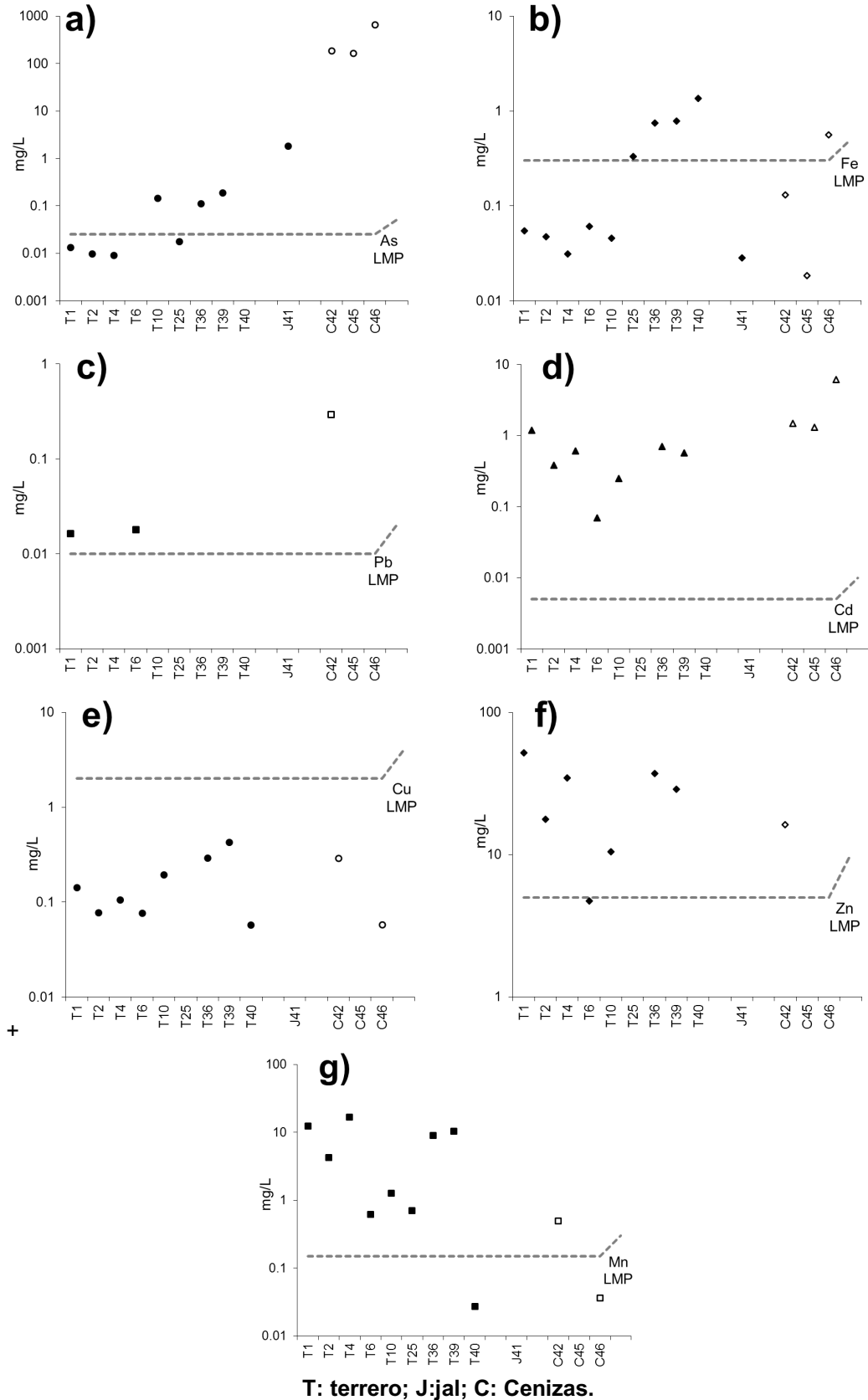


Figura 17. Comparación de concentraciones acuosas geodisponibles con NOM-127

En el caso de las cenizas C42, C44 y C46 (círculos blancos, Figura 17a) la cantidad de As acuoso geodisponible supera hasta en 4 órdenes de magnitud el LMP. Además de la alta concentración acuosa geodisponible de As en las cenizas, la preocupación mayor radica en la naturaleza de este tipo de lixiviados, ya que como se pudo observar en el apartado 8.4.2, la especie más abundante derivada de estos residuos es principalmente As (III) en su forma H_3AsO_3 , la cual además de ser la especie más tóxica del arsénico, es una especie que al no tener una carga neta, es difícil de retener por mecanismos de sorción, por lo tanto podrá moverse mayormente bajo condiciones ambientales comunes e impactar aguas subterráneas y superficiales.

Para Cu (Figura 17e) ninguna concentración geodisponible superó el LMP (2 mg/L) y para Pb (Figura 17c) solo se registraron 3 concentraciones acuosas que superan el LMP (0.01 mg/L), correspondientes a dos muestras de terreros (T1 y T6) y una muestra de cenizas (C42). Además, en el apartado 8.4.1 y 8.4.2 se observó que la especie de Pb predominante era la especie catiónica Pb^{2+} , la cual podría ser retenida por especies cargadas negativamente a pH menores de 8 o comenzar a ser precipitada a pH mayores que 9.9 (pH correspondiente a una disolución saturada de $Pb(OH)_2$).

Las concentraciones acuosas de Cd y Zn (Figura 17d y 13f), parecen tener un patrón de comportamiento similar entre sí, lo cual se puede explicar debido a que ambos elementos pueden tener origen en sulfuros como la esfalerita con trazas de Cd. Así mismo en las Figura 17d y 13f, se observa que la mayoría de las muestras superan el LMP para ambos elementos, no obstante, para Cd algunas concentraciones acuosas geodisponibles superan por dos órdenes de magnitud el LMP (p. ej., T1, T19, T20 y A42, A44 y A46), lo cual, es preocupante ya que como se observó en las secciones 8.4.1 y 8.4.2 la especie predominante de Cd hasta pH menores que 9.45 (pH correspondiente a una disolución saturada de $Cd(OH)_2$), es Cd^{2+} , la cual será móvil a los pH que exhiben sus respectivos residuos en disolución.

En el caso de hierro, solamente 4 muestras de terreros superan el LMP (T12, T17, T19, T20; Figura 17a). Dichas concentraciones geodisponibles pueden responder a la presencia de las trazas de sulfuros de hierro como pirita y arsenopirita. Además,

si se observa el diagrama de Pourbaix para las diferentes especies de hierro (Figura 18a), podemos observar que la especie predominante es la especie Fe^{2+} , la cual dependiendo del pH y Eh, podrá precipitar como Fe_2O_3 o permanecer en disolución.

Finalmente, para las concentraciones acuosas geodisponibles de Mn, se observa que de las 13 muestras, 9 superan el LMP (0.15 mg/L), y son los terreros quienes presentan las mayores concentraciones disponibles (Figura 17g). Además, al observar el diagrama de predominio de especies para Mn (Figura 18b), se puede observar que la especie predominante es Mn^{2+} , por lo cual, no se puede esperar que la presencia de Mn (II) en disolución pueda oxidar las especies de As (III) en los lixiviados de las cenizas.

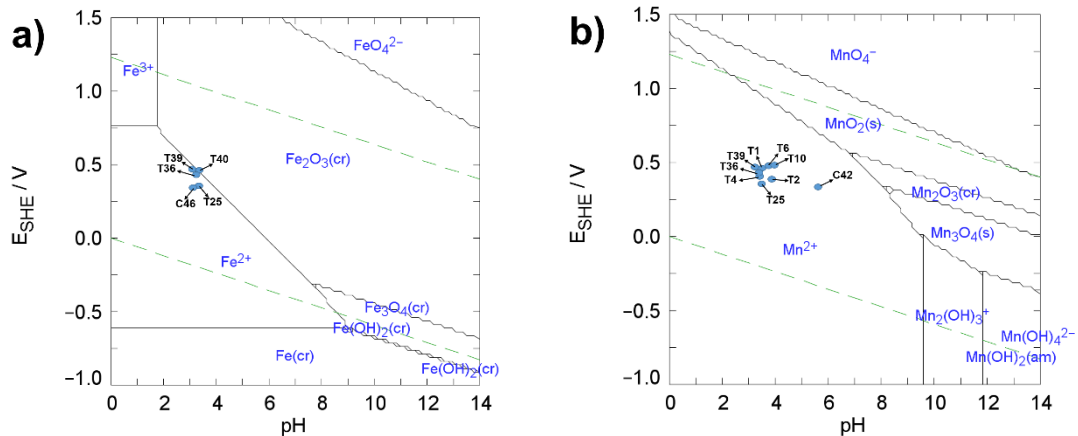


Figura 18. Diagramas de Pourbaix de Fe y Mn en muestras de lixiviados de terreros y cenizas. Los círculos representan las muestras analizadas. Diagramas realizados con el software Medus and Hydra (Puigdomenech, 2004).

En general, a partir de las gráficas de la Figura 17 se puede concluir que la naturaleza de los lixiviados que se generan a partir de los terreros, jal minero y cenizas, es de carácter peligroso por sus altas concentraciones acuosas de As, Cd y Zn, en comparación con la norma de agua potable.

No obstante, en proporción total, con respecto al contenido inicial de cada EPT las concentraciones geodisponibles totales en terreros y jales, fueron muy bajas (observándose que más del 99.9 % del As queda retenido, ver apartado 8.5). Esto indica que terreros y jales podrían ser tratados en forma adecuada para remediar el impacto ocasionado por este tipo de residuos.

En el caso de las cenizas, preocupan las altas concentraciones acuosas de As (III), que pueden ir desde 185 a 661 mg/L, pero también, que la geodisponibilidad es alta ($> 1 \%$, ver apartado 8.4), por lo cual para este tipo de residuos sería inadecuado proponer un método de tratamiento o remediación.

8.7 SELECCIÓN DE MATERIALES SORBENTES

Como se mencionó en el apartado 6.5, existen diferentes métodos de tratamiento para sitios afectados por DAM, además de que desde hace varios años métodos los más utilizados son los sistemas de tratamiento pasivo abióticos y, que actualmente hay una tendencia incipiente por utilizar materiales sorbentes de origen natural en ellos.

Por otro lado, derivado de los experimentos de geodisponibilidad se observó que más del 99.9 % del arsénico queda retenido en las fases minerales presentes en terreros y jal, lo que sugiere que el material geológico de la zona tiene el potencial de retener algunos EPT.

De tal forma, con el objetivo de aprovechar las miles de toneladas de tepetates que se generarán en el próximo proyecto de explotación de minera Pitalla, se optó por realizar experimentos de retención de EPT utilizando el material geológico de los núcleos de exploración que la empresa Minea Pitalla ha realizado en la zona.

Para realizar dichos estudios de retención, se tuvo acceso a 4 núcleos (N1, N2, N3, N4) y a dos muestras de material aluvial MA1y MA2, cuya localización se presentó en la Figura 6 de la sección 7.6.

8.7.1 Caracterización química del material geológico de los núcleos de perforación

Para poder seleccionar adecuadamente los materiales sorbentes se caracterizó química, fisicoquímica y mineralógicamente, el material sin valor económico de los núcleos de perforación, así como las muestras de material aluvial.

En la Tabla 16 se muestran las concentraciones totales para EPT obtenidas mediante FRX para los tepetates contenido en los núcleos de perforación y para el material aluvial reciente colectado en la zona de estudio.

Lo primero que se puede observar en dicha tabla, es que las concentraciones de As para la mayoría de las muestras seleccionadas son menores que el LD y que las concentraciones de Fe son bajas (del 2 al 6 %), esto coincide con la geología presentada en el apartado 5.1, en donde se menciona que el oro se encuentra diseminado en los sulfuros metálicos como en piritita y arsenopiritita. Por lo tanto, donde no hay presencia de metales de interés económico, no encontramos presencia significativa de sulfuros metálicos.

Así mismo, las concentraciones de Zn observadas son bajas (Tabla 16) y también coinciden con la sección que no tiene interés económico, confirmando la baja o nula presencia de trazas de sulfuros de Zn (esfalerita).

Tabla 16. Concentraciones totales de EPT en núcleos y material aluvial mediante FRX.											
Núcleo	Profundidad	As	Fe	Mn	Ca	K	Zn	Zr	Ti	Ba	
	(m)	(mg/kg)									Mineral
N1	a) 114.91	<L.D.	21,325	352	20,019	9,198	44	171	3,110	809	E
N2	a) 92.05	<L.D.	39,644	765	33,076	12,255	104	142	4,022	752	E
	b) 345.01	<L.D.	43,450	612	40,278	16,502	46	116	4,530	1,229	E
N3	a) 26.27	69	38,668	895	51,353	12,285	<L.D.	133	3,503	890	E
	b) 109.5	<L.D.	39,772	596	28,119	8,875	<L.D.	84	3,715	494	E
N4	a) 8.53	<L.D.	26,791	374	27,093	8,588	<L.D.	150	3,302	808	E
	b) 117.20	<L.D.	62,290	805	26,127	9,419	<L.D.	177	5,682	839	E
MA1		16	1,2567	267	30,275	8,445	37	84	1,928	949	aluvial
MA2		26	1,8354	308	43,349	10,718	39	110	2,671	862	aluvial

E: Roca estéril = tepetate; aluvial: material aluvial reciente

8.7.2 Mineralogía y punto de carga cero de núcleos de perforación

Después de la caracterización química mediante FRX, se observó que las secciones de interés económico mineral se encontraban vinculadas con altas concentraciones de arsénico, mientras que las secciones de roca estéril no lo estaban. Por lo cual, se optó por seleccionar muestras del material geológico de los núcleos en donde las concentraciones de arsénico fueran bajas o no detectables, que corresponden a secciones estériles o tepetate.

Para el análisis mineralógico se seleccionaron las 7 muestras de roca estéril: N1-a), N2 (a y b), N3 (a y b), N4 (a y b); y las 2 muestras material aluvial (MA1 y MA2). De tal forma, en la Tabla 17 se pueden observar las fases minerales identificadas mediante DRX para las muestras de roca seleccionadas. Así mismo, se pueden observar el ensayo de efervescencia, el potencial de neutralización y el pH del punto de carga cero (pH_{PCC}) para las muestras de material geológico seleccionadas.

En la Tabla 17 se puede observar que las rocas estériles y el material aluvial presentan la misma composición mineralógica, la cual está dominada por una matriz silicatada, trazas de feldespato y clorita como fases minerales primarias. Además, todas las muestras presentan una efervescencia moderada debido a la presencia de las trazas de CaCO_3 . Por otro lado, las muestras 4-a) y 4-b) son las únicas que presentan fases minerales secundarias de hierro, lo cual podría favorecer la retención de arsénico por los mecanismos que se discutieron en el apartado 8.4.

Tabla 17. Caracterización fisicoquímica y mineralógica de tepetates y material aluvial seleccionados.

Roca	Ensayo	Fases minerales		PN (kg CaCO_3 /Ton)	pH_{PCC}
		Primarias*	Secundarias		
N1-a)	Efervescencia Moderada	- Cuarzo: SiO_2		57.8	2.4
N2-a)				53.9	2.4
N2-b)		- Clorita: $(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$		45.1	2.4
N3-a)				93.4	ND
N3-b)				49.4	2.4
N4-a)	Efervescencia Moderada	- Feldespato: $(\text{Ca,Na})(\text{SiAl})_4\text{O}_8$	FeO(OH)	64.0	3.6
N4-b)			FeSO ₄ * 4H ₂ O		
			Fe ₂ (SO ₄) ₃ * H ₂ O	44.1	3.6
MA1	Efervescencia Moderada	- Trazas de CaCO_3		93.4	ND
MA2				49.4	ND

ND: No se pudo determinar experimentalmente

* Las fases minerales primarias estuvieron presentes en todas las muestras

En la Tabla 17, también podemos observar que solamente las muestras N3-a) y MA1 presentan un alto potencial de neutralización (PN) en comparación con el resto, esta característica puede ser de gran importancia si se considera que más del 60 % de los residuos existentes en el DM SA-ET presentan un alto potencial para generar drenaje ácido minero.

Con respecto al pH del punto de carga cero (pH_{PCC}) mostrado en la Tabla 17, podemos observar que todas las muestras presentan un pH_{PCC} bajo (2.4 a 3.6) el

cuál es característico de arcillas y aluminosilicatos, lo que corresponde bien con las fases minerales identificadas en todas las muestras analizadas por DRX. Por otro lado, las muestras provenientes del núcleo 4 (Tabla 17) son las que presentan el mayor pH_{PCC} (3.6), esto podría explicarse por la presencia de los hidróxidos e hidroxisulfatos de hierro identificados mediante DRX (que indica una abundancia mayor al 1 %), los cuales comúnmente presentan un pH_{PCC} de 7 a 10.

Con base en estas observaciones y considerando los tipos de lixiviados que son producidos por los residuos mineros existentes en el DM SA-ET (ver sección 8.2), se puede mencionar la posibilidad de dos escenarios generales:

1) Caso hipotético 1: Lixiviados ácidos en contacto con tepetates y material aluvial

Cuando las rocas estériles se encuentren en un medio acuoso de carácter ácido ($pH < 5$), las fases de carbonatos y aluminosilicatos como la clorita comenzarían a neutralizar el carácter ácido de los lixiviados, llegando a un pH de 6 o 7. Con estos valores de pH , las fases de arcilla (con pH_{PCC} de 2 a 4) se cargarían negativamente (ya que su pH_{PCC} estaría por debajo del pH del medio), promoviendo la atracción y retención de cationes. Además, las fases secundarias de hierro (con pH_{PCC} de 7 a 10) presentes en algunas muestras, tenderían a cargarse positivamente (ya que su pH_{PCC} estaría por arriba del pH del medio) favoreciendo la atracción de aniones (por ejemplo: arsenitos y arseniados).

2) Caso hipotético 2: Lixiviados neutros-básicos en contacto con tepetates y material aluvial

Cuando las rocas estériles se encuentren en un medio acuoso de carácter neutro a básico ($pH > 6$), las fases de carbonatos comenzarían a elevar el pH de los lixiviados ($pH > 8$ a 9) promoviendo la precipitación de hidróxidos de metales pesados como Cd, Pb y Zn. También, las superficies de las arcillas estarían cargadas negativamente, atrayendo y reteniendo cationes metálicos. Por otro lado, la presencia de iones de carbonato y bicarbonato en disolución podrían formar

carbonatos de metales, además, la abundancia de iones Ca y el pH básico, podrían promover la precipitación de arseniatos de calcio $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$.

Así mismo, algunas superficies de oxihidróxidos de Fe ([Fe]-Ox) podrían cargarse positivamente ya que estas superficies presentan un punto de carga cero que puede ir de 7 a 10. Esta propiedad podría atraer y retener especies cargadas negativamente (p. ej., arsenitos y arseniatos).

Con base en estas observaciones, resulta atractivo la realización de los experimentos de sorción utilizando como material sorbente las rocas sin interés económico y que serán generadas en abundancia con las siguientes explotaciones mineras.

8.8 PRUEBAS DE RETENCIÓN DE As (III), As (V) Y Cd (II) EN ROCA ESTÉRIL Y EN MATERIAL ALUVIAL

Con la finalidad de seguir estudiando los procesos geoquímicos que gobiernan la movilidad de As (III) y (V), y Cd (II) en un sistema de tratamiento pasivo, se seleccionaron 2 muestras de tepetates y 2 muestras de material aluvial para ser probados como materiales sorbentes.

Los criterios de selección de las muestras fueron: “N3a” y “MA1” (por su alto potencial de neutralización), “N4b” (por su contenido de fases secundarias de hierro) y “MA2” (por su alto pH). Dichos materiales fueron probados individualmente con cada disolución sintética (tres disoluciones por cada material), simulando un sistema de tratamiento pasivo con una entrada inicial de un lixiviado ácido sintético (pH \approx 2), con 50 mg/L de As (V), de As (III) y de Cd^{2+} .

En la Figura 19 se presentan las concentraciones de As (V), As (III) y Cd^{2+} retenidas en cada material después de los experimentos de sorción. En dicha figura se puede observar que, las muestras de roca estéril Núcleo 3 (pH = 8.1) y Núcleo 4 (pH = 7.9), retuvieron las mayores concentraciones de As pentavalente (20.71 y 13.19 mg/L, respectivamente), las cuales representan el 37.8 y 24.1 % retenido, considerando la concentración de 50 mg/L colocada en la disolución de entrada.

Para As trivalente, las muestras que presentaron mayor retención fueron Núcleo 3 (pH = 7.7), Aluvial 2 (pH = 6.5) y Núcleo 4 (pH = 8.0), reteniendo 7.68, 7.53 y 3.11

mg/L, respectivamente. Dichos valores representan el 16, 7.7 y 6.6 %, de la concentración inicial en disolución.

En el caso de Cd^{2+} , todos los materiales sorbentes presentaron una buena retención, aunque las muestras Núcleo 4 (pH = 8.6), Aluvial 1 (pH = 8.7) y Núcleo 3 (pH = 7.7) retuvieron 48.05, 48.00 y 30.05 mg/L, lo cual representa el 96, 96 y 61 % de la concentración inicial.

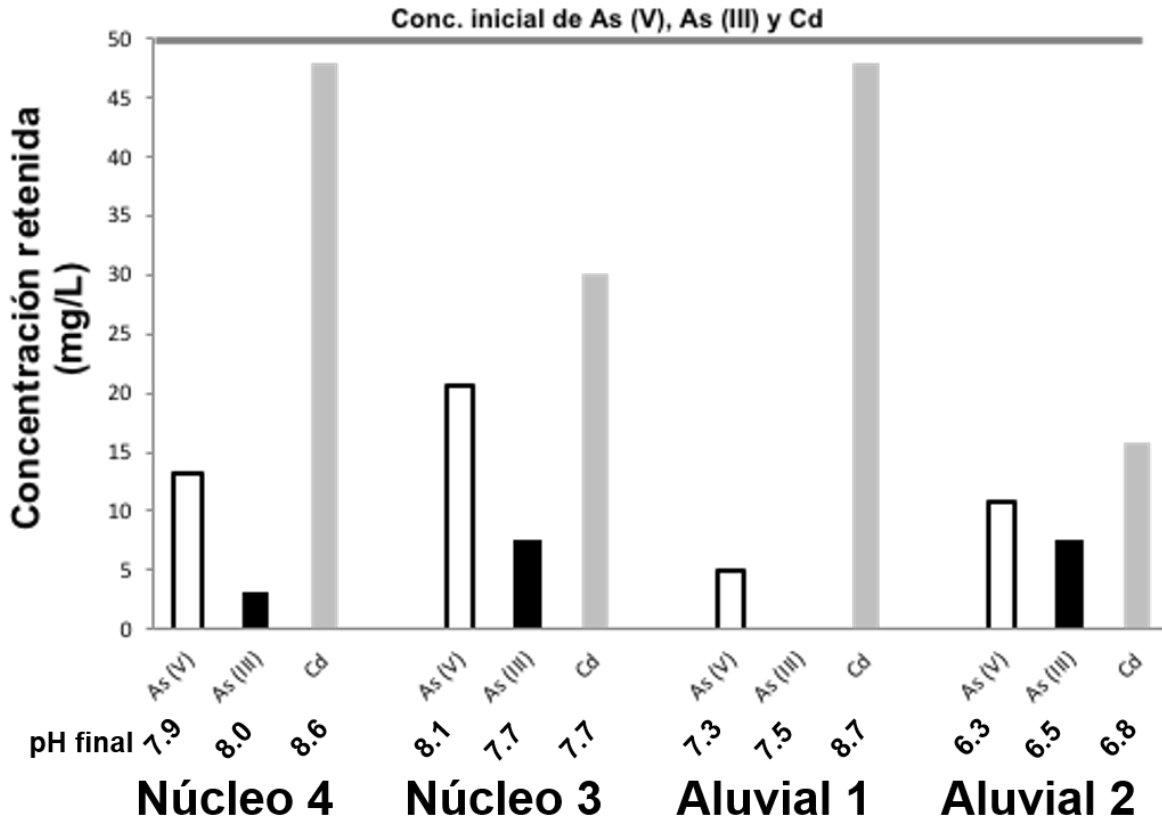
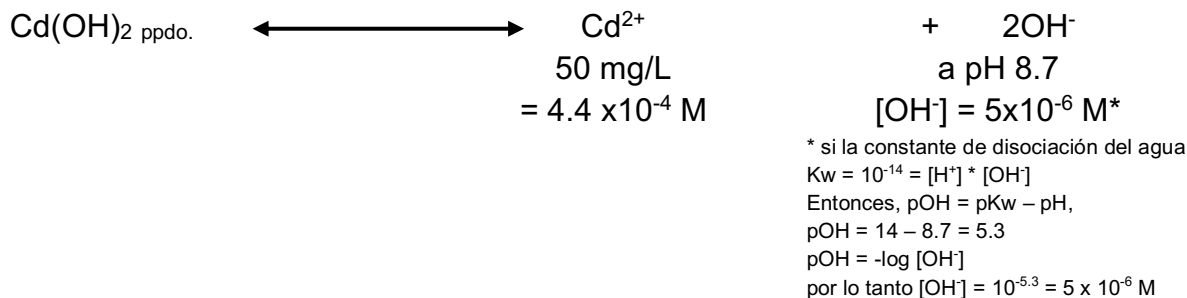


Figura 19. Concentraciones absolutas retenidas por los materiales sorbentes y pH's finales de cada disolución.

Con base en estos resultados, se puede decir que las muestras Núcleo 3a y Núcleo 4b de roca estéril, parecen tener las mejores características para retener Cd^{2+} , As pentavalente y As trivalente, ya que, al contener una matriz de arcillas y aluminosilicatos, un bajo contenido de feldespatos cálcicos, presencia de carbonatos y al menos el 1% de minerales de hierro, pudo promover la neutralización paulatina del carácter ácido de los lixiviados sintéticos. Dichas reacciones de neutralización establecieron un pH neutro-ligeramente básico (de 7.7

a 8.6), en el cual, las superficies de arcilla se habrían cargado negativamente, teniendo la capacidad de atraer cationes metálicos (como Cd^{2+}). Por otro lado, si consideramos los pH's más altos (8.6 y 8.7), tenemos el siguiente equilibrio:



Con lo que, el Producto Iónico (Qs) es:

$$Q_s = [\text{Cd}^{2+}] * [\text{OH}^-]^2 = (4.4 \times 10^{-4}) * (5 \times 10^{-6})^2 = 1.10 \times 10^{-14}.$$

Por lo tanto, si sabemos que $K_{ps\text{Cd(OH)}_2} = 7.2 \times 10^{-15}$ (tomado del sitio https://www.periodni.com/es/constantes_del_producto_de_solubilidad.html), entonces tenemos que:

$$Q_s > K_{ps\text{Cd(OH)}_2}$$

Lo cual indica que tenemos una disolución sobresaturada y por lo tanto el hidróxido de cadmio comenzará a precipitar.

Asimismo, a este pH las fases minerales de hierro presentes en los tepetates pudieron estar cargadas positivamente, lo cual, pudo promover la sorción de especies de As pentavalente (H_2AsO_4^- y HAsO_4^{2-}) y en menor proporción, especies de As trivalente (H_2AsO_3^-). Cabe mencionar que, la especie H_3AsO_3 no pudo ser retenida por estos mecanismos, ya que no tiene carga.

En el caso de las muestras de Material Aluvial (1 y 2), el contenido de una matriz silicatada, y de trazas de CaCO_3 pudo promover la neutralización de los lixiviados ácidos y aumentar el pH en disolución (6.3 a 8.7). Esto pudo promover la precipitación de Cd(OH)_2 y/o la sorción de Cd^{2+} en las fases arcillosas, por los mismos mecanismos que se mencionaron anteriormente. No obstante, al observar que el Material Aluvial 1 puede retener casi el 100% de Cd^{2+} y que el Material Aluvial 2 pudo retener menos del 30 % de Cd^{2+} (Figura 19), se puede concluir que, esto puede deberse al bajo potencial de neutralización del Material Aluvial 2 que se

observó en la Tabla 17. En tales condiciones de pH, los iones de Cd no pudieron comenzar a ser insolubles como $\text{Cd}(\text{OH})_2$. Sin embargo, a este pH las fases arcillosas debieron estar cargadas negativamente con la capacidad de retener una baja proporción de Cd^{2+} .

Contrariamente, debido a la baja presencia de hierro identificado por FRX y DRX en las muestras de material aluvial (Tabla 16 y Tabla 17), se presume que no había fases minerales secundarias de hierro que se pudieran cargar positivamente para que los aniones de As (V) y (III) pudieran ser retenidos. No obstante, la retención de As (pentavalente) observada en Material Aluvial 1, y (penta y trivalente) observada en Material Aluvial 2, puede deberse a que bajo ciertas condiciones, los minerales aluminosilicatados pueden atraer aniones mediante los grupos $\text{Al}(\text{OH})_3$ en superficie. Tal y como se mencionó en el apartado 6.4, existen estudios que reportan la retención de aniones de arsénico, boro y fósforo en arcillas (Ghorbanzadeh et al., 2015; Manning y Goldberg, 1997), las cuales, a pesar de estar cargadas negativamente pueden retener aniones por mecanismos de quimisorción o por remplazo de grupos funcionales y/o de otros aniones previamente sorbidos en ellas.

Sin embargo, para tener evidencias de la ocurrencia de los mecanismos antes mencionados, se tendrían que realizar estudios de superficies como Espectroscopía de Absorción de Estructura Fina de Rayos X (EXAFS) o Espectroscopía de Absorción de Estructura Fina de Rayos X extendida a una superficie (S-EXAFS), lo cual ya no es un alcance del presente trabajo.

9. CONCLUSIONES

Los residuos mineros abandonados en el Distrito Minero San Antonio – El Triunfo se encuentran en un lugar potencialmente riesgoso debido a la cercanía a áreas habitadas y a los sistemas de agua subterránea, los cuales son de gran importancia para la población y para las actividades agrícolas.

Durante este estudio, se pudo observar que a lo largo de 200 años de exposición al ambiente, en estos residuos se logró desarrollar una atenuación natural del arsénico, lo cual se puede resumir en que la precipitación de jarosita durante la oxidación de los sulfuros metálicos, ocasionó que el arsénico liberado por estos desechos, se pudiera retener en sus superficies, ya que a los pH's que establecían las trazas de carbonatos y las reacciones de neutralización con los aluminosilicatos, las superficies de jarosita se encontraban cargadas positivamente. A este pH, además de la neutralización del carácter ácido y de la retención de As observada en estos residuos, se pudo promover la insolubilización de hidróxidos de cadmio y zinc, evitando que se siguieran dispersando en el ambiente.

A pesar de que el grupo de terreros agotados y jales oxidados del DM SA - ET parecen representar una baja amenaza para los alrededores, al comparárseles directamente con las regulaciones nacionales para residuos mineros, el criterio preocupante es su carácter ácido, lo cual representa una amenaza actual para el medio ambiente. Aún más, si se considera que las toneladas de este tipo de residuos, se encuentran dispersas por toda la zona y que muchas veces, están próximas a pozos o norias, o a sitios con agua potable, entonces, dichos residuos deben de ser considerados peligrosos por las concentraciones acuosas geodisponibles que representan un riesgo para los cuerpos de agua en la región. De tal forma, derivado de este estudio se puede concluir que, terreros y jales mineros pueden ser tratados de forma adecuada considerando su alto potencial de generar drenaje ácido y su moderada geodisponibilidad de As, Fe, Cd y Zn.

Por otro lado, las cenizas en las antiguas plantas de fundición, representan un peligro urgente para la región, ya que al poder ser transportadas grandes distancias debido a su forma compacta y deleznable (mediante escorrentías torrenciales y eventos eólicos), y al contener mas del 50 % de arsénico en masa y presentar una

alta geodisponibilidad de As (III), Cd^{2+} y Zn^{2+} , pueden contaminar fácilmente los sedimentos, los suelos, las aguas superficiales de la región. Por lo tanto, estos residuos deben ser considerados tóxicos y peligrosos, y deben de confinarse pronto, de una forma respetuosa de la legislación mexicana para minimizar su interacción con el ambiente circundante.

Hablando de la evaluación de los materiales geológicos como materiales sorbentes para el tratamiento de los lixiviados de los residuos mineros del DM SA-ET, se pudo constatar que las rocas estériles o tepetates provenientes de los núcleos de perforación, presentan características físicas, químicas y mineralógicas favorables, para neutralizar el carácter ácido de los lixiviados mineros, así como para retener el arsénico (penta y trivalente) y los cationes metálicos divalentes como Cd y Zn. Gracias a que estas rocas estériles, contienen una matriz aluminosilicatada, hidróxidos y sulfatos de hierro, y trazas de carbonatos, entonces pueden neutralizar la acidez y retener a los diferentes cationes metálicos mediante mecanismos de precipitación y de sorción en arcillas, y a los diferentes aniones de arsénico, mediante mecanismos de sorción en superficies de hidróxidos de hierro.

Por otro lado, a pesar de que en las pruebas de retención no se utilizaron lixiviados derivados de los residuos mineros, sino disoluciones sintéticas con los EPT y pH's de mayor preocupación, se puede concluir que, los tepetates de las exploraciones mineras podrían neutralizar un drenaje ácido con un contenido medio de arsénico (de hasta $20 \text{ mg}_{\text{As(V)}/\text{L}}$ y $7 \text{ mg}_{\text{As(III)}/\text{L}}$) y un contenido considerable de cationes metálicos, como Cd^{2+} y Zn (hasta 40 mg/L , en total).

Finalmente, una última ventaja intrínseca de estos materiales que también debe de considerarse, es su gran abundancia y pronta disponibilidad, ya que como se mencionó anteriormente, los proyectos de explotación de minerales en esta zona, están pendientes de autorización por las autoridades ambientales y próximos a realizarse, por lo que un estudio como este, podría ser tomado como criterio para destinar las miles de toneladas de tepetates generadas durante la explotación, a ser utilizadas como materiales con potencial de remediación tanto para los actuales residuos mineros existentes en la zona, como para los futuros residuos generados por la siguiente explotación minera.

10. Referencias

- Akcil, A., & Koldas, S. (2006). Acid Mine Drainage (AMD): causes, treatment and case studies. *Journal of Cleaner Production*, 14(12-13), 1139-1145.
- American Standards Tests for Materials, Shake extraction of solid waste with water, Method D 3987-85, ASTM, PA, USA.
- Asta, M. P., Cama, J., Martínez, M., & Giménez, J. (2009). Arsenic removal by goethite and jarosite in acidic conditions and its environmental implications. *Journal of Hazardous Materials*, 171(1-3), 965-972.
- Balintova, M., & Petrilakova, A. (2011). Study of pH influence on selective precipitation of heavy metals from acid mine drainage. *Chem. Eng. Trans*, 25, 345-350.
- Bothe, J. V., & Brown, P. W. (1999). Arsenic immobilization by calcium arsenate formation. *Environmental Science & Technology*, 33(21), 3806-3811.
- Bundschuh, J., Litter, M. I., Parvez, F., Román-Ross, G., Nicolli, H. B., Jean, J. S., & Cuevas, A. G. (2012). One century of arsenic exposure in Latin America: A review of history and occurrence from 14 countries. *Science of the Total Environment*, 429, 2-35.
- Carrillo, A. (1996) Environmental Geochemistry of the San Antonio-El Triunfo mining area, Baja California Sur, México: Laramie. Wyoming USA. University of Wyoming, Department of Geology and Geophysics. Ph. D. 186 p.
- Carrillo, A., & Drever, J. I. (1998a). Environmental assessment of the potential for arsenic leaching into groundwater from mine wastes in Baja California Sur, Mexico. *Geofísica Internacional*, 37(1), 35–39.
- Carrillo, A., & Drever, J. I. (1998b). Adsorption of arsenic by natural aquifer material in the San Antonio-El Triunfo mining area, Baja California, Mexico. *Environmental Geology*, 35(4), 251-257.
- Carrillo-Chávez, A., Drever, J. I., & Martínez, M. (2000). Arsenic content and groundwater geochemistry of the San Antonio-El Triunfo, Carrizal and Los Planes aquifers in southernmost Baja California, Mexico. *Environmental Geology*, 39(11), 1295-1303.

- Chakraborty, S., Wolthers, M., Chatterjee, D., & Charlet, L. (2007). Adsorption of arsenite and arsenate onto muscovite and biotite mica. *Journal of Colloid and Interface Science*, 309(2), 392-401.
- Chutia, P., Kato, S., Kojima, T., & Satokawa, S. (2009). Arsenic adsorption from aqueous solution on synthetic zeolites. *Journal of Hazardous Materials*, 162(1), 440-447.
- Colín-Torres, C. G., Murillo-Jiménez, J. M., Del Razo, L. M., Sánchez-Peña, L. C., Becerra-Rueda, O. F., & Marmolejo-Rodríguez, A. J. (2014). Urinary arsenic levels influenced by abandoned mine tailings in the Southernmost Baja California Peninsula, Mexico. *Environmental geochemistry and health*, 36(5), 845-854.
- Cowan, C. E., Zachara, J. M., & Resch, C. T. (1990). Solution ion effects on the surface exchange of selenite on calcite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54(8), 2223-2234.
- Diagboya, P. N., Olu-Owolabi, B. I., & Adebawale, K. O. (2015). Effects of time, soil organic matter, and iron oxides on the relative retention and redistribution of lead, cadmium, and copper on soils. *Environmental Science and Pollution Research*, 22(13), 10331-10339.
- Dzombak, D. A. (1990). *Surface complexation modeling: hydrous ferric oxide*. John Wiley & Sons.
- Evangelou, V. P. (1995) Pyrite oxidation and its control: solution chemistry, surface chemistry, acid mine drainage (AMD), molecular oxidation mechanisms, microbial role, kinetics, control, ameliorates and limitations, microencapsulation. Lexington, University of Kentucky, Boca Raton CRC Press.
- Förstner, U., & Wittmann, G. T. (2012). *Metal pollution in the aquatic environment*. Springer Science & Business Media.
- Frost, R. R., & Griffin, R. A. (1977). Effect of pH on Adsorption of Arsenic and Selenium from Landfill Leachate by Clay Minerals 1. *Soil Science Society of America Journal*, 41(1), 53-57.
- Fu, F., & Wang, Q. (2011). Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review. *Journal of environmental management*, 92(3), 407-418.

- Ghorbanzadeh, N., Jung, W., Halajnia, A., Lakzian, A., Kabra, A. N., & Jeon, B. H. (2015). Removal of arsenate and arsenite from aqueous solution by adsorption on clay minerals. *Geosystem Engineering*, 18(6), 302-311.
- Giménez, J., Martínez, M., de Pablo, J., Rovira, M., & Duro, L. (2007). Arsenic sorption onto natural hematite, magnetite, and goethite. *Journal of hazardous materials*, 141(3), 575-580.
- Genç-Fuhrman, H., Tjell, J. C., & McConchie, D. (2004). Adsorption of arsenic from water using activated neutralized red mud. *Environmental Science & Technology*, 38(8), 2428-2434.
- Genty, T., Bussière, B., Potvin, R., Benzaazoua, M., & Zagury, G. J. (2012). Dissolution of calcitic marble and dolomitic rock in high iron concentrated acid mine drainage: application to anoxic limestone drains. *Environmental Earth Sciences*, 66(8), 2387-2401.
- Goldani, E., Moro, C. C., & Maia, S. M. (2013). A study employing different clays for Fe and Mn removal in the treatment of acid mine drainage. *Water, Air, & Soil Pollution*, 224(1), 1401.
- Gutiérrez-Camínero, L., Weber, B., Wurl, J., & Carrera-Muñoz, M. (2015). Tracing toxic elements sources using lead isotopes: an example from the San Antonio–El Triunfo mining district, Baja California Sur, México. *Applied Geochemistry*, 59, 23-32.
- Iakovleva, E., Mäkilä, E., Salonen, J., Sitarz, M., Wang, S., & Sillanpää, M. (2015). Acid mine drainage (AMD) treatment: Neutralization and toxic elements removal with unmodified and modified limestone. *Ecological Engineering*, 81, 30-40.
- Instituto Geológico de México. Exploración en la península de Baja California. Por la comisión exploradora del pacífico. Boletín número 39. (1922).
- Jiang, W., Lv, J., Luo, L., Yang, K., Lin, Y., Hu, F., ... & Zhang, S. (2013). Arsenate and cadmium co-adsorption and co-precipitation on goethite. *Journal of hazardous materials*, 262, 55-63.
- Johnson, C. A. (1986). The regulation of trace element concentrations in river and estuarine waters contaminated with acid mine drainage: The adsorption of Cu and

- Zn on amorphous Fe oxyhydroxides. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 50(11), 2433-2438.
- Johnson, D. B. (2003). Chemical and microbiological characteristics of mineral spoils and drainage waters at abandoned coal and metal mines. *Water, Air and Soil Pollution: Focus*, 3(1), 47-66.
- Johnson, D. B., & Hallberg, K. B. (2005). Acid mine drainage remediation options: a review. *Science of the total environment*, 338(1-2), 3-14.
- Karlsson, S., Allard, B., & Håkansson, K. (1988). Characterization of suspended solids in a stream receiving acid mine effluents, Bersbo, Sweden. *Applied geochemistry*, 3(3), 345-356.
- Klute, A. (1986). *Methods of Soil Analysis: Physical and Mineralogical Methods Part 5. Soil Science Society of America Book Series*, Second Edition.
- Kwon, J. S., Yun, S. T., Lee, J. H., Kim, S. O., & Jo, H. Y. (2010). Removal of divalent heavy metals (Cd, Cu, Pb, and Zn) and arsenic (III) from aqueous solutions using scoria: kinetics and equilibria of sorption. *Journal of Hazardous Materials*, 174(1-3), 307-313.
- Kolling, M. (2000). Comparison of different methods for redox potential determination in natural waters. *Redox Fundamentals, Processes and Applications*. Springer, New York, 42-54.
- Labastida, I., Armienta, M. A., Lara-Castro, R. H., Aguayo, A., Cruz, O., & Ceniceros, N. (2013). Treatment of mining acidic leachates with indigenous limestone, Zimapan Mexico. *Journal of hazardous materials*, 262, 1187-1195.
- Lawrence, R. W., & Wang, Y. (1996). Determination of neutralization potential for acid rock drainage prediction: Ottawa, Ontario, Canadian Centre for Mineral and Energy Technology, MEND Project 1(13):89-92.
- Lee, G., Bigham, J. M., & Faure, G. (2002). Removal of trace metals by coprecipitation with Fe, Al and Mn from natural waters contaminated with acid mine drainage in the Ducktown Mining District, Tennessee. *Applied Geochemistry*, 17(5), 569-581.

- Lenoble, V., Laclautre, C., Deluchat, V., Serpaud, B., & Bollinger, J. C. (2005). Arsenic removal by adsorption on iron (III) phosphate. *Journal of hazardous materials*, 123(1-3), 262-268.
- León-de Luz, J. L., Medel-Narváez, A., & Domínguez-Cadena, R. (2015). Floristic diversity and notes on the vegetation of Bahía Magdalena area, Baja California Sur, México. *Botanical Sciences*, 93(3), 579-600.
- lii, C. A. C., & Trahan, M. K. (1999). Limestone drains to increase pH and remove dissolved metals from acidic mine drainage. *Applied geochemistry*, 14(5), 581-606.
- Litter, M. I., Alarcón-Herrera M. T., Arenas, J. M., Armienta, M. A., Avilés, M., Cáceres, R. E., Cipriani, H. N., Cornejo, L., Díaz, L. E., Cirelli-Fernández, A., Farfán, E. M., Garrido, S., Lorenzo, L., Morgada, M. E., Olmos-Márquez, M. A., Pérez-Carrera, A. (2012). Small-scale and household methods to remove arsenic from water for drinking purposes in Latin America. *Science of the Total Environment*, 429, 107-122.
- Long, E. R., Macdonald, D. D., Smith, S. L., & Calder, F. D. (1995). Incidence of adverse biological effects within ranges of chemical concentrations in marine and estuarine sediments. *Environmental management*, 19(1), 81-97.
- Mahuli, S., Agnihotri, R., Chauk, S., Ghosh-Dastidar, A., & Fan, L. S. (1997). Mechanism of arsenic sorption by hydrated lime. *Environmental Science & Technology*, 31(11), 3226-3231.
- Manning, B. A., & Goldberg, S. (1997). Adsorption and stability of arsenic (III) at the clay mineral- water interface. *Environmental science & technology*, 31(7), 2005-2011.
- Marmolejo-Rodríguez, A. J., Sánchez-Martínez, M. A., Martín-Romero-Guadarrama, J. A., Sánchez-González, A., & Magallanes-Ordóñez, V. R. (2011). Migration of As, Hg, Pb, and Zn in arroyo sediments from a semiarid coastal system influenced by the abandoned gold mining district at El Triunfo, Baja California Sur, Mexico. *Journal of Environmental Monitoring*, 13(8), 2182-2189.
- Martín-Romero, F., 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(2), 191-203.
- Martínez-Jardines, L. G., Martín-Romero, F., Gutiérrez-Ruíz, R. M. E., & Ceniceros-Gómez, A. E. (2012). Evaluación de la remoción de arsénico y cadmio de soluciones acuosas utilizando sedimentos riolíticos naturales y desechos metalúrgicos. *Revista internacional de contaminación ambiental*, 28(3), 237-249.
- Martínez-Villegas, N., Briones-Gallardo, R., Ramos-Leal, J. A., Ávalos-Borja, M., Castañón-Sandoval, A. D., Razo-Flores, E., & Villalobos, M. (2013). Arsenic mobility controlled by solid calcium arsenates: A case study in Mexico showcasing a potentially widespread environmental problem. *Environmental Pollution*, 176, 114-122.
- Myneni, S. C., 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(19-20), 3285-3300.
- McBride, M. B. (1980). Chemisorption of Cd^{2+} on calcite surfaces¹. *Soil Science Society of America Journal*, 44(1), 26-28.
- Naranjo-Pulido, A., Martín-Romero-Schmidt, H., Méndez-Rodríguez, L., Acosta-Vargas, B., & Ortega-Rubio, A. (2002). Soil arsenic contamination in the Cape Region, B. C. S., Mexico. *Journal of Environmental Biology*, 23(4), 347-352.
- Nava-Sánchez, H. E. (1992). *Sedimentología de la cuenca San Juan de Los Planes, Baja California Sur, México* (Master dissertation, Instituto Politécnico Nacional. Centro Interdisciplinario de Ciencias Marinas).
- Offeddu, F. G., Cama, J., Soler, J. M., Dávila, G., McDowell, A., Craciunescu, T., & Tiseanu, I. (2015). Processes affecting the efficiency of limestone in passive treatments for AMD: Column experiments. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3(1), 304-316.
- Orbock, E. J.C., Long, S., & Gormely, L., (2011). Pediment Gold Corporation San Antonio Gold Project Baja California Sur, Mexico NI 43-101 Technical Report: technical report prepared by AMEC E&C Services Inc. on behalf of Pediment Gold

- Corp., http://www.argonautgold.com/_resources/projects/San_Antonio_NI_43-101_Technical_Report_June_20_2011.pdf
- Pamo, E. L., Aduvire, O., & Barettino, D. (2002). Tratamientos pasivos de drenajes ácidos de mina: estado actual y perspectivas de futuro. *Boletín Geológico y minero*, 113(1), 3-21.
- Posada-Ayala, I. H. (2011). Geoquímica ambiental del distrito minero San Antonio, sedimentos de los arroyos de la cuenca de San Juan de Los Planes y plataforma continental de Bahía La Ventana, BCS, México: La Paz, B. C. S., México. Tesis de Maestría en Manejo de Recursos Marinos, IPN, Centro Interdisciplinario de Ciencias Marinas 210 p.
- Prol-Ledesma, R. M., Canet, C., Torres-Vera, M. A., Forrest, M. J., & Armienta, M. A. (2004). Vent fluid chemistry in Bahía Concepción coastal submarine hydrothermal system, Baja California Sur, Mexico. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 137(4), 311-328.
- Puigdomenech, I. (2004). MEDUSA and HYDRA software for chemical equilibrium calculations. *Royal Institute of Technology*, Sweden. Disponible en <https://www.kth.se/che/medusa/downloads-1.386254>.
- Schaaf, P., Böhnel, H., & Pérez-Venzor, J. A. (2000). Pre-Miocene palaeogeography of the Los Cabos block, Baja California sur: *Geochronological and palaeomagnetic constraints*. *Tectonophysics*, 318(1), 53-69.
- Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT), 2004, Norma Oficial Mexicana (NOM-141-SEMARNAT) 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 pos-operación de presas de jales, Diario Oficial de la Federación, 14 enero de 2004. México
- Servicio Geológico Mexicano (SGM), 1996, Carta Geológico-Minera, San Antonio F12-B13, escala 1:50,000: Pachuca, Hidalgo, México, 1 mapa con texto.
- Servicio Geológico Mexicano (SGM), 2000, Carta Geológico-Minera, San Juan de Los Planes F12-B14, escala 1:50,000: Pachuca, Hidalgo, México, 1 mapa con texto.

- Shaheen, S. M., Tsadilas, C. D., & Rinklebe, J. (2013). A review of the distribution coefficients of trace elements in soils: Influence of sorption system, element characteristics, and soil colloidal properties. *Advances in Colloid and Interface Science*, 201, 43-56.
- Shumilin, E., Mirlean, N., Choumilina, K., & Ostrooumov, M. (2015). Increasing arsenic mobility in the fine fraction of the dry stream sediments of the semi-arid San Antonio gold mining district (Baja California peninsula, Mexico). *Environmental Earth Sciences*, 73(8), 4689-4700.
- Simate, G. S., & Ndlovu, S. (2014). Acid mine drainage: Challenges and opportunities. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2(3), 1785-1803.
- Skousen, J., Zipper, C. E., Rose, A., Ziemkiewicz, P. F., Nairn, R., McDonald, L. M., & Kleinmann, R. L. (2017). Review of passive systems for acid mine drainage treatment. *Mine Water and the Environment*, 36(1), 133-153.
- Stipp, S. L., & Hochella Jr, M. F. (1991). Structure and bonding environments at the calcite surface as observed with X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and low energy electron diffraction (LEED). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55(6), 1723-1736.
- Torres, E., Lozano, A., Macías, F., Gomez-Arias, A., Castillo, J., & Ayora, C. (2018). Passive elimination of sulfate and metals from acid mine drainage using combined limestone and barium carbonate systems. *Journal of Cleaner Production*, 182, 114-123.
- Tripathy, D. P. (2014). Prevention and treatment of acid mine drainage: An overview. In *Recent Trends in Modelling of Environmental Contaminants* (pp. 95-117). Springer, New Delhi.
- US-EPA (2000) Method 6010. Inductively Coupled Plasma – Atomic Emission Spectrometry. Test Methods for Evaluating Solid Waste. Physical/Chemical Methods. <http://www.epa.gov/sites/production/files/2015-07/documents/epa-6010c.pdf>.
- US-EPA (2000) Method 9045C. pH in Liquid and Soil. Physical/Chemical Methods. https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-06/documents/9045_1crf.pdf

US-EPA (2007) Method 6200 Field portable X-ray Fluorescence Spectrometry for the determination of elemental concentrations in soil and sediment. Test Methods for Evaluating Solid Waste. Physical/Chemical Methods.

<http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/sw846/pdfs/6200.pdf>.

US-EPA (2009) National Primary Drinking Water Regulation. List of Contaminants and their Maximum Contaminant Levels.

<http://www.epa.gov/ogwdw/consumer/pdf/mcl.pdf>.

Van Cappellen, P., Charlet, L., Stumm, W., & Wersin, P. (1993). A surface complexation model of the carbonate mineral-aqueous solution interface. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57(15), 3505-3518.

Volke-Sepúlveda T, Velasco-Trejo JA, De la Rosa-Pérez DA(2005) *Suelos contaminados por metales y metaloides: muestreo y alternativas para su remediación*. Instituto Nacional de Ecología (INE-SEMARNAT), 141p.

Wang, J., Wang, T., Burken, J. G., Chusuei, C. C., Ban, H., Ladwig, K., & Huang, C. P. (2008). Adsorption of arsenic (V) onto fly ash: A speciation-based approach. *Chemosphere*, 72(3), 381-388.

World Health Organization (2004) Guidelines for drinking-water quality: recommendations (Vol. 1). World Health Organization.

Wurl, J., Méndez-Rodríguez, L., & Acosta-Vargas, B. (2014). Arsenic content in groundwater from the southern part of the San Antonio-El Triunfo mining district, Baja California Sur, Mexico. *Journal of hydrology*, 518, 447-459.

Younger, P. L. (2009). Groundwater in the environment: an introduction. John Wiley & Sons, 336 p.

Zamora-Martínez, O., Martín-Romero, F., & Lozano-Santa-Cruz, R. (2008). Evaluación del desempeño de un analizador portátil de Fluorescencia de Rayos X en la determinación de la composición elemental de residuos mineros. *Reunion Anual de la Union Geofísica Mexicana, Puerto Vallarta, Jalisco, México*. *Geos*, 28(2).