



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO  
POSGRADO DE CIENCIAS DE LA TIERRA  
INSTITUTO DE GEOLOGÍA  
CIENCIAS AMBIENTALES**

**INTERACCIÓN DE CARBONATOS EDÁFICOS CON SOLUCIONES ÁCIDAS  
GENERADOS POR MINERÍA: MECANISMOS DE NEUTRALIZACIÓN E  
INMOVILIZACIÓN DE CONTAMINANTES.**

**TESIS**

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

**PRESENTA:**

**MARIA YAZMIN RIVERA URIA**

**TUTORES: DR. SERGEY SEDOV**

**DR. FRANCISCO MARTÍN ROMERO**  
INSTITUTO DE GEOLOGÍA

**Ciudad de México, marzo del 2020**



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.

## **CODIGO DE ÉTICA**

"Declaro conocer el Código de Ética de la Universidad Nacional Autónoma de México, plasmado en la Legislación Universitaria. Con base en las definiciones de integridad y honestidad ahí especificadas, aseguro mediante mi firma al calce que el presente trabajo es original y enteramente de mi autoría. Todas las citas de, o referencias a, la obra de otros autores aparecen debida y adecuadamente señaladas, así como acreditadas mediante los recursos editoriales convencionales."

## **DEDICATORIA**

**A Jaime y Aimé, mi familia y compañeros por siempre.**

**A mis papás, por su apoyo y amor.**

**A mi hermano, a pesar de las diferencias, siempre juntos.**

## **AGRADECIMIENTOS**

Al Fideicomiso del Río Sonora, por el financiamiento del proyecto de investigación del doctorado.

Al Instituto de Geología y al programa de Posgrado de Ciencias de la Tierra, UNAM, por el apoyo recibido.

Al CONACyT, por la beca otorgada durante mis estudios.

A mis tutores: Dr. Sergey Sedov, por la orientación, consejos, apoyo y el conocimiento transmitido que lograron la culminación del trabajo doctoral. Dr. Francisco Romero, por su apoyo y paciencia, por ayudarme a reforzar y entender todos los conocimientos para la realización de tesis. Gracias a los dos por su confianza y compromiso durante todo este proceso.

A los miembros del jurado: Dr. Rafael del Río Salas, Dr. Francisco Martín Romero, Dra. Diana María Meza Figueroa, Dra. Nadia Valentina Martínez Villegas, Dr. Rene Loredo Portales, por las observaciones y aportaciones recibidas que enriquecieron y mejoraron la calidad del trabajo.

A la Dra. Elizabeth Solleiro Rebolledo, por las revisiones realizadas tanto en la tesis como en los artículos, por el apoyo e interés brindado en todo momento, además de la gran amistad, la sinceridad de sus palabras que siempre me hacen reflexionar para tomar el mejor de los caminos.

A la Dra. Teresa Pi I Puig responsable del laboratorio de difracción de rayos X del Instituto de Geología, LANGEM, por todo el apoyo en los análisis y asesoría para la interpretación mineralógica, por los comentarios realizados que me orientaron durante todo el proyecto de doctorado.

A los químicos Inés Ramos, Fabiola Vega, M. en C, Alicia Santana, y al Dr. Gerardo Martínez por el apoyo técnico en los análisis químicos que se realizaron en el Laboratorio de Geoquímica Ambiental (Instituto de Geología, LANGEM).

A M. en C. Jaime Díaz Ortega responsable del Taller de Laminación de Suelos y Materiales no Consolidados, por el apoyo en las salidas de campo, asesoría en la elaboración de las láminas delgadas de suelos y la orientación en los análisis morfométricos.

Al Ing. Carlos Linares responsable del laboratorio LUP del Instituto de Geofísica, por el apoyo técnico de los análisis realizados en la microsonda electrónica de barrido.

A M. en C. Daniel Ramos, M. en C. Alexander Ziegler y M. en C. Eliuth Romero por la confianza de contribuir con sus trabajos para la realizaron tanto en publicaciones como en congresos, por toda la disposición en trabajar, discutir y despejar mis dudas en todo momento.

A todo el grupo de PALEOSUELOS, los que ya se han ido a continuar sus caminos y los que todavía continúan, GRACIAS por la amistad y los consejos, por todos los momentos de apoyo que me brindaron en los momentos más difíciles, el saber que siempre hay alguien con quien hablar y compartir. ¡Amigos la unión hace la fuerza!.

A la cofradía de los OXISOLES, por darme la bienvenida en el inicio del doctorado, por su amistad sincera, su solidaridad en todo momento, por las reuniones en donde siempre hay diversión y una gran hermandad, ¡gracias!.

# INDICE

	PÁGINA
RESUMEN	
ABSTRACT	
1 INTRODUCCIÓN.	1
2 HIPOTESIS.	5
3 OBJETIVO GENERAL.	5
3.1 OBJETIVO PARTICULARES.	5
4. METODOLOGÍA	7
4.1 RESUMEN METODOLÓGICO	8
5 RESULTADOS	9
5.1 EVALUACIÓN DE EDAFOSEDIMENTOS CARBONATADOS VS CALIZA EN LA NEUTRALIZACIÓN DE UN DRENAJE ÁCIDO DE MINA. CINÉTICAS EN LABORATORIO.	10
5.2 EVALUACIÓN DE LA ESTABILIDAD DE LAS PRECIPITACIONES PRODUCTO DE LA INTERACCIÓN ENTRE EL SOLUCIÓN ACIDA Y EL FLUVISOL CÁLCICO.	26
5.3 CARACTERIZACIÓN DE LOS CAMBIOS MORFOLÓGICOS DE UN FLUVISOL CÁLCICO QUE REACCIONÓ CON UNA SOLUCIÓN ÁCIDA FERRO-CUPRÍFERA PRODUCTO DE UN ACCIDENTE EN CANANEA SONORA.	39
6. CONCLUSIONES.	56
7. BIBLIOGRAFÍA.	60
ANEXO 1.	62

## RESUMEN

Este trabajo presenta los resultados de la capacidad que tienen los carbonatos secundarios (pedogénicos) en el tratamiento de las soluciones ácidas acuosas que se originan en zonas mineras en México. Para esta evaluación primero se realizó un diseño experimental en laboratorio utilizando drenaje ácido, generado por una mina abandonada en Taxco, Guerrero. Para la neutralización se utilizó un edafosedimento carbonatado (carbonato secundario), que fue comparado contra una caliza (carbonato primario). Se realizó una prueba cinética utilizando dos relaciones con 1:2.5 y 1:20 (sólido: líquido). Además, se determinó potencial de neutralización, el cual fue mayor en el carbonato primario. Sin embargo, se demostró que ambos carbonatos fueron eficientes en la neutralización del drenaje ácido, obteniendo valores de pH=7.4-7.7. Ambos tratamientos lograron precipitar efectivamente al Cu, Fe, Ni y Al. En cambio, el Cd y Zn tuvieron una retención parcial pero con valores por debajo de los límites máximos permisibles. Un elemento que se liberó en estos experimentos fue el Mn, proveniente de las fases sólidas. Esto se relaciona a los pH finales de los experimentos.

Como consecuencia del derrame de 40,000 m<sup>3</sup> de una solución ácida ferro-cuprífera en la mina de Buenavista del Cobre en Cananea, Sonora, en 2014, a lo largo del Río Bacanuchi, se tuvo la oportunidad de evaluar el potencial de neutralización de los carbonatos pedogénicos. Se evaluaron dos perfiles de suelos: impactado y no impactado. Ambos perfiles se encuentran en la primera terraza aluvial del río Bacanuchi, donde el perfil impactado se ubica en la margen del río, mientras que el perfil no impactado se ubica a 3 m dentro de la terraza. Se estudió la micromorfología y mineralogía; por otro lado, se determinó el pH, la conductividad eléctrica y se cuantificaron las concentraciones de los elementos como Fe, Cu, Al, Mn, Cd,



As, Cr, Zn, Ni y Pb. Adicionalmente, se realizaron pruebas de geodisponibilidad para conocer la estabilidad de las precipitaciones.

Los resultados indicaron que el perfil no impactado presentó un color pardo claro, un pH básico ( $>7.5$ ) y una conductividad eléctrica baja ( $<107 \mu\text{S/cm}$ ). En el estudio micromorfológico se identificó la presencia de carbonatos primarios y secundarios. La difracción de rayos X mostró la presencia de calcita. En cambio, el perfil impactado presentó un pH ácido ( $<6$ ) y una conductividad eléctrica alta ( $>421 \mu\text{S/cm}$ ). El color del perfil fue rojo amarillento. Las fases minerales identificadas fueron yeso y copiapita. El análisis micromorfológico no detectó la presencia de carbonatos primarios ni secundarios. Además se observaron precipitaciones finas ferruginosas relleno de poros, recubriendo minerales y fragmentos de rocas. Estos materiales finos ferruginosos son los que le proporcionaron el cambio de color a los suelos.

El suelo impactado presentó altas concentraciones de Fe, Cu, Pb, As, Zn, Al y Cr. En cambio, el Ca fue un elemento que disminuyó. Esta disminución se relaciona con la disolución de los carbonatos como consecuencia de la neutralización de la solución ácida tendiendo como producto la formación del yeso.

Finalmente, los resultados de la geodisponibilidad mostraron que los compuestos precipitados se encuentran en fases estables y que difícilmente se liberarán a la fase acuosa al menos de que las condiciones ambientales cambien o un nuevo derrame ocurra.

## ABSTRACT

This paper presents the results of the capacity of secondary carbonates (pedogenetic) in the treatment of aqueous acid solutions that originate in mining areas in Mexico. For this evaluation, an experimental laboratory design was first carried out using acid drainage, generated by an abandoned mine in Taxco, Guerrero. For neutralization a carbonated pedosediment (secondary carbonate) was used, which was compared against a limestone (primary carbonate). A kinetic test was performed using two ratios with 1: 2.5 and 1:20 (solid: liquid). In addition, neutralization potential was determined, which was higher in primary carbonate. However, it was shown that both carbonates were efficient in neutralization of acid drainage, obtaining pH values = 7.4-7.7. Both treatments effectively precipitated Cu, Fe, Ni and Al. On the other hand, Cd and Zn had partial retention but with values below the maximum permissible limits. An element that was released in these experiments was the Mn, coming from the solid phases. This is related to the final pH of the experiments.

As a result of the spill of 40,000 m<sup>3</sup> of an acid solution at the Buenavista del Cobre mine in Cananea, Sonora, in 2014, along the Bacanuchi River, there was an opportunity to evaluate the potential for neutralization of pedogenic carbonates.

Two soils profiles were studied: impacted and not impacted. Both are situated on the first alluvial terrace of the Bacanuchi River. The profile impacted is located on the river bank, while the non-impacted is located 3 meters inside the terrace. A micromorphological and mineralogical characterization was performed, the pH and the electrical conductivity were measured and the concentrations of the elements such as Fe, Cu, Al, Mn, Cd, As, Cr, Zn, Ni and Pb. Additionally, geoavailability tests were performed to determine the stability of the precipitated compounds.

The results indicated that the non-impacted profile presented a light brown color, a basic pH (> 7.5) and a low electrical conductivity (<107  $\mu\text{S} / \text{cm}$ ). The presence of primary and secondary carbonates

was identified in the micromorphological study. X-ray diffraction showed the presence of calcite. In contrast, the impacted profile presented an acidic pH (<6) and a high electrical conductivity (> 421  $\mu\text{S} / \text{cm}$ ). The profile color was yellowish red. The mineral phases identified were gypsum and copiapite. The micromorphological analysis did not detect the presence of primary or secondary carbonates. In addition, fine ferruginous precipitation was observed filling pores, coating minerals and rock fragments. These fine ferruginous materials provided the color change of the soils.

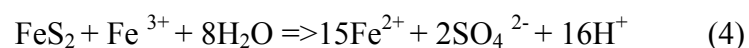
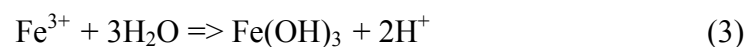
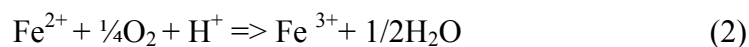
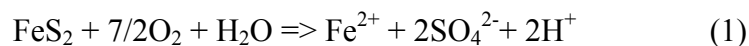
The impacted soil showed high concentrations of Fe, Cu, Pb, As, Zn, Al and Cr. Instead, Ca was an element that decreased. This decrease is related to the dissolution of the carbonates as a result of the neutralization of the acid solution having as a product the formation of gypsum.

Finally, the results of the geoavailability showed that the precipitated compounds are in stable phases and that they will hardly be released to the aqueous phase unless the environmental conditions change, or a new spill occurs.

## 1. INTRODUCCION.

En las zonas mineras, la generación de las soluciones acuosas ácidas (drenajes ácidos de mina o soluciones ácidas por procesos de extracción) es un problema ambiental a nivel mundial. Cuando estas soluciones son vertidas a los diferentes cuerpos de agua (subterránea o superficial) o tienen contacto con los suelos, se contaminan y presentan el riesgo de ser nocivas a los ecosistemas, los organismos (acuáticos y terrestres) y a la salud humana (Johnson y Hallberg, 2005; Simate y Ndlovu, 2014).

La generación de las soluciones acuosas ácidas inicia con procesos químicos que ocurren en presencia de los diferentes sulfuros metálicos como: pirita ( $\text{FeS}_2$ ), mascasita ( $\text{FeS}_2$ ), pirrotita ( $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ ), calcocita ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ), Covelita ( $\text{CuS}$ ), calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ), molibdenita ( $\text{MoS}_2$ ), millerita ( $\text{NiS}$ ), galena ( $\text{PbS}$ ), esfalerita ( $\text{ZnS}$ ), arsenopirita ( $\text{FeAsS}$ ). Las reacciones que explican la generación de estas soluciones se ejemplifican con la pirita. Este mineral es oxidado por el oxígeno formando sulfatos ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) y liberando protones ( $\text{H}^+$ ) dando inicio a la acidez (reacción 1). El  $\text{Fe}^{2+}$  puede ser oxidado a  $\text{Fe}^{3+}$  (reacción 2) e hidrolizarse a  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , liberando más  $\text{H}^+$  y acidez (reacción 3). Adicionalmente, el  $\text{Fe}^{3+}$  puede oxidar a la pirita (reacción 4) y otros sulfuros que estén presentes, potencializando la acidez del medio (Nordstrom y Alpers, 1999).



Las características químicas principales de las soluciones acuosas ácidas son: pH ácido con valores alrededor de 2, alta concentración de  $\text{SO}_4^{2-}$  y alto contenido de elementos potencialmente tóxicos (EPT) como: Fe, Al, As, S, Zn, Cd, Cr, Cu, Pb, Mn, V que se encuentran de forma soluble.

Dada la problemática ambiental que generan las soluciones acuosas ácidas se han creado varios sistemas para su tratamiento. En especial en los últimos 20 años se ha enfocado a los drenajes ácidos de mina. Estos tratamientos se han clasificado como activos y pasivos, cuyo objetivo principal es neutralizar el pH del medio y, como consecuencia, disminuir las concentraciones de los EPT (López-Pamo *et al.*, 2002).

En los tratamientos activos se requiere el uso de reactivos químicos además de una continua operación, mantenimiento y monitoreo, ya que utilizan infraestructura y sistemas de ingeniería, los cuales tienen altos costos de operación. En cambio, los sistemas pasivos se basan en procesos que no necesitan una continua intervención de mantenimiento y operación, ya que utiliza materiales naturales como: suelos, arcillas, rocas, compostas, etc.

En los tratamientos pasivos, el carbonato de calcio ( $\text{CaCO}_3$ ) es uno de los materiales naturales con mayor éxito para neutralizar el pH del medio. Este carbonato interacciona con la acidez, que está en forma de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , como lo expresa de la siguiente reacción química (5) :



Esta reacción promueve el cambio del pH hacia la neutralización, además el carbonato de calcio se disocia y el  $\text{Ca}^{2+}$  libre se une con los  $\text{SO}_4^{2-}$  y como producto se obtiene la precipitación de yeso ( $\text{CaSO}_4$ ).

Existen diferentes tipos de tratamientos pasivos que utilizan a las calizas como la principal fuente para promover la neutralización, como los drenajes anóxicos de caliza, sistemas

sucesivos de producción de alcalinidad, humedales artificiales, barreras reactivas permeables (ver características principales en el anexo 1). Estos sistemas mencionados por la Agencia de Protección al Ambiente (EPA, 2014) tienen éxito en el tratamiento las soluciones acuosas ácidas, pero se ha reportado que las calizas, al producir alcalinidad, con el tiempo empiezan a tener una baja solubilidad y la neutralización de las soluciones disminuye, debido a la precipitación principalmente de Fe y Al en forma de oxi-hidróxidos (Cravotta y Trahan, 1999). Estos elementos inician la precipitación con un pH del medio por arriba de 3 recubriendo las superficies de la caliza y su inactivación.

Por otro lado, se sabe que en la precipitación de los elementos potencialmente tóxicos como Zn y Cd, se necesitan valores de pH por arriba de 7 para poder precipitar en forma de oxi-hidróxido (Kalin *et al.*, 2006). En muchos de los tratamientos con caliza el pH alcanza valores entre 6 y 7 llegando a retener parcialmente a estos elementos; por ejemplo, Clyde *et al.* (2010), reportaron valores de pH de 6.4.-6.9 al tratar drenajes ácidos con calizas-biofiltros y drenajes anóxicos de caliza (ALDs) reteniendo parcialmente al Ni y Zn.

Finalmente, en los sistemas de tratamiento pasivo, los tamaños de partícula a los cuales se tritura la caliza van desde 1 hasta 5 cm aproximadamente y las áreas de superficie específica menores, por lo que la reactividad con las soluciones ácidas disminuye.

Actualmente se han buscado nuevos materiales que puedan tener el mismo efecto que las calizas (llamados carbonatos primarios) pero con una mejor efectividad en la retención de los EPT. Es así que en este trabajo se presenta la opción de utilizar a los carbonatos de calcio de origen secundario también llamados carbonatos pedogénicos, los cuales no han sido estudiados como materiales naturales en la neutralización de soluciones acuosas ácidas.

Existen varios ambientes de formación de los carbonatos primarios como los marinos y los lacustres (Ford y William, 2007), pero los carbonatos en los cuales se centra este trabajo son los carbonatos secundarios que se forman durante la pedogénesis (formación de suelo), bajo condiciones ambientales de estrés hídrico, principalmente (Anadon-Monzon, 1984).

La baja precipitación y acumulación de los carbonatos en los suelos es un proceso muy común que se da en los ambientes áridos y semiáridos (Krasilnikov, *et al.*, 2013), con frecuencia asociados con materiales parentales calcáreos (calizas) o minerales ricos en calcio. Los suelos que presentan estas propiedades son llamados Calcisols, de acuerdo con el sistema de clasificación de la Base de Referencia Mundial de Suelo (WRB, 2014).

La distribución de los suelos con carbonatos secundarios en México es amplia, siendo el cuarto grupo dominante, que ocupa un 10.7% del territorio (INEGI, 2007). Es por ello que este tipo de suelos resulta un elemento atractivo que podría usarse para el tratamiento de las soluciones acuosas ácidas, sobre todo en el norte de México, donde el ambiente predominante es semi-árido y la actividad minera está fuertemente desarrollada. De acuerdo a esto, se plantea en este trabajo la siguiente interrogante de investigación así como los objetivos a desarrollar.

## **2. HIPOTESIS.**

Los suelos que se desarrollan bajo un ambiente terrestre en condiciones ambientales semiáridas pueden contener tanto carbonatos primarios heredados de la roca madre como carbonatos secundarios que se forman por pedogénesis. Los carbonatos secundarios que se encuentran principalmente en tamaños micríticos y que se pueden localizar entre los poros y grietas de los suelos van a tener una mejor capacidad que las calizas para poder neutralizar a las soluciones acuosas ácidas. Como consecuencia de la neutralización se tendrá una mejor eficiencia en la retención de los EPT, que van a co-precipitar a la fase sólida del suelo o del edafosedimento carbonatado.

## **3 OBJETIVO GENERAL**

Conocer la capacidad de los edafosedimentos carbonatados en la neutralización del drenaje ácido de mina y de una solución ácida ferro-cuprífera.

### **3.1 OBJETIVOS PARTICULARES**

- 3.1.1 Evaluar en laboratorio por medio de pruebas cinéticas la interacción entre un edafosedimento carbonatado, caliza y un drenaje ácido de mina procedente del Estado de Taxco.
- 3.1.2 Evaluar la estabilidad de las precipitaciones producto de la interacción entre la solución ácida ferro-cuprífera y un Fluvisol cálcico producto de un accidente de la mina Buenavista del cobre en Cananea Sonora.



3.1.3 Caracterizar y conocer los cambios morfológicos y micromorfológicos de un Fluvisol cálcico que reaccionó con una solución ácida ferro-en Cananea Sonora.

#### **4. METODOLOGÍA.**

La tesis se basa en la presentación de tres artículos científicos publicados. Estos artículos cubren los objetivos particulares establecidos y dan respuesta a la hipótesis planteada. Los trabajos llevan por título:

##### **Artículo 1.**

Rivera-Uria, M. Y., Romero, F., Sedov, S., Solleiro-Rebolledo, E. 2020. Evaluación de edafosedimentos carbonatados Vs caliza en la neutralización de un drenaje ácido de mina. Cinéticas en laboratorio. Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana. 72(1): 1-16.

##### **Artículo 2.**

Rivera-Uria, M. Y., Romero, F. M., Sedov, S., Ramos , D., Solleiro-Rebolledo, E., Díaz-Ortega, J. 2019. Effects of the interaction between an acid solution and pedogenic carbonates: the case of the Buenavista del Cobre Mine, México. Revista Mexicana de Ciencias Geológicas. 36 (3): 308-320..

##### **Artículo 3.**

Rivera-Uria, M. Y., Ziegler-Rivera, F. R. A., Díaz-Ortega, J., Prado-Pano, B., Romero, F. M. 2018. Effect of an acid mine spill on soils in Sonora River Basin: Micromorphological indicators. Spanish Journal of Soil Science. 8(2): 258-274.

#### **4.1 Resumen metodológico.**

La generación de soluciones ácidas acuosas enriquecidas con metales son una problemática ambiental a nivel mundial ya que contaminan los diferentes recursos como agua-suelo además de la biota y al humano. Es por ello que se realizó un diseño metodológico para poder evaluar la neutralización de un drenaje ácido generado por una mina abandonada en Taxco utilizando una caliza *Vs* edafosedimento carbonatado procedente del estado de Sonora. El experimento fue trabajado en laboratorio. El objetivo fue mostrar el potencial del edafosedimento carbonatado en la neutralización del drenaje ácido de mina y compararlo contra la eficiencia de la caliza. Los resultados se presentan en el **artículo 1**.

Por otro lado, en el año del 2014 ocurrió un accidente donde se derramó una solución ácida ferro-cuprífera en la mina de Buenavista del Cobre, Cananea Sonora. Esta solución ácida interactuó con suelos y sedimentos del río Bacanuchi donde se identificó la presencia de carbonatos primarios y secundarios. **En el artículo 2**, se presentan los resultados de las modificaciones químicas, mineralógicas y evaluaciones de estabilidad de las precipitaciones producto de la interacción entre la solución ácida y los suelos carbonatados. De esta manera, se usó como laboratorio natural un accidente de mina para comprobar los resultados obtenidos en las pruebas de laboratorio.

Del estudio de los cambios químicos que tuvieron estos suelos, en el **artículo 3** se presentan los resultados del cambio morfológico y micromorfológico que demuestran la consecuencia de la capacidad de amortiguamiento de los carbonatos para neutralizar una solución ácida, en Cananea, Sonora.

## **5. RESULTADOS.**

## Carbonatos pedogénicos para el tratamiento del drenaje ácido de mina (DAM). Experimentos de laboratorio

### *Pedogenic carbonates for the treatment of acid mine drainage (AMD). Laboratory experiments*

Maria Yazmin **Rivera Uria**<sup>1,\*</sup>, Francisco Martín **Romero**<sup>2</sup>, Sergey **Sedov**<sup>2</sup>, Elizabeth **Solleiro Rebolledo**<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Posgrado en Ciencias de la Tierra, Universidad Nacional Autónoma de México. Ciudad Universitaria, Av. Universidad 3000, Coyoacán, 04520, CDMX, México.

<sup>2</sup> Instituto de Geología, Universidad Nacional Autónoma de México. Ciudad Universitaria, Av. Universidad 3000, Coyoacán, 04520, CDMX, México.

\*Autor para correspondencia: (M. Y. Rivera Uria) [petuzza@gmail.com](mailto:petuzza@gmail.com)

#### Cómo citar este artículo:

Rivera Uria, M.Y., Martín Romero, F., Sedov, S., Solleiro Rebolledo, E., 2020, Carbonatos pedogénicos para el tratamiento del drenaje ácido de mina (DAM). Experimentos de laboratorio: Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana, 72 (1), A250919. <http://dx.doi.org/10.18268/BSGM2020v72n1a250919>

Manuscrito recibido: 28/11/2017  
Manuscrito corregido: 11/10/2018  
Manuscrito aceptado: 20/11/2018

La revisión por pares es responsabilidad de la Universidad Nacional Autónoma de México.

Este es un artículo Open Access bajo la licencia CC BY-NC-SA (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/>)

## RESUMEN

Una de las problemáticas ambientales principales de las zonas mineras es la generación del denominado drenaje ácido de mina (DAM), que tiene un impacto negativo para el ambiente y la salud humana debido a las altas concentraciones de elementos potencialmente tóxicos (EPT). Existen varios tratamientos que utilizan diferentes tipos de rocas para el control de drenaje ácido, entre las cuales la caliza es muy utilizada debido a su excelente potencial de neutralización. Otro material que reúne estas características es el carbonato de origen pedogénico; sin embargo, no hay estudios que valoren su utilidad. Se estudió la efectividad de un edafosedimento carbonatado y una caliza en el tratamiento del DAM de una mina abandonada. Se realizó una caracterización química, mineralógica, geoquímica y micromorfológica de los dos materiales formados de carbonatos de calcio con diferente origen (edafosedimento y caliza.). Se realizaron pruebas en lotes, utilizando edafosedimento carbonatado-DAM con relaciones 1:2.5 y 1:20 (sólido: líquido<sub>ml</sub>), y caliza-DAM con las mismas relaciones. Se midió la cinética del pH y conductividad eléctrica a la primer hora y posteriormente cada 24 hs hasta las 259 hs. Los valores de pH finales en ambos experimentos cambiaron de ácidos a neutros. Por otro lado, la conductividad eléctrica bajó más en los tratamientos con caliza que en el edafosedimento sobre todo en la relación 1:2.5, lo que se atribuye a la presencia de sales. Adicionalmente, los resultados químicos en el DAM después del tratamiento indican una retención del 100% de Cu, Fe, Ni, Al y Cd en la caliza y en el edafosedimento una relación 1:2.5. En cuanto al Zn se logró una retención con valores por debajo de los límites máximos permisibles. Por el contrario, en todos los tratamientos se libera Mn de la fase sólida, y tiende hacia una mayor concentración en el tratamiento con caliza. El edafosedimento carbonatado resultó ser eficiente en la neutralización y precipitación de los EPT y más viable la relación 1:20, ya que la relación 1:2.5 presentó altas concentraciones de Na<sup>+</sup> y Cl<sup>-</sup> que pueden ser problema de salinidad.

**Palabras clave:** DAM, tratamiento pasivo, caliza, carbonatos secundarios, elementos potencialmente tóxicos.

## ABSTRACT

One of the main problems in mining areas is the generation of acid mine drainage (AMD), which has a negative impact on the environment and human health due to the high concentrations of potentially toxic elements. Several treatments exist that use different types of rocks and processes for the control of acid drainage; among them, limestone is an excellent neutralizer. Another neutralizer is carbonate with pedogenic origin; however, there are no studies evaluating its usefulness. The present work aims to evaluate experimentally the capacity of a carbonate pedosediment and a limestone to neutralize and retain the potentially toxic elements (PTE) of acid drainage from an abandoned mine. The study involved a chemical, mineralogical, geochemical, and micromorphological characterization of the two materials formed from calcium carbonates with different origin (pedosediment and limestone), with the aim of conducting batch treatment tests using pedosediment and AMD with ratios of 1:2.5 and 1:20 (solid: liquid<sub>ml</sub>), limestone and AMD with the same ratios. The pH and electrical conductivity of the drainage were measured at the first hour and then every 24 hours until stabilization, which occurred at 259 hours with each neutralizer. The final pH values in both experiments changed from acid to neutral. On the other hand, the electrical conductivity was lower in treatments with limestone than in the pedosediment, especially in the ratio of 1:2.5, possibly associated with a higher salt content. Additionally, the chemical results in the AMD after the tests indicates a high retention of Cu, Fe, Ni, Al and Cd in the limestone and pedosediment relation 1:2.5. Zn retention was achieved up to concentrations below the maximum permissible limits. In contrast, in all treatments Mn is released from the solid phase, with a higher concentration in the limestone. The pedosediment is considered efficient in the neutralization and precipitation of the PTE. Results were better with the ratio 1:20, because 1:2.5 had higher concentrations of Na<sup>+</sup> and Cl<sup>-</sup> that can be a problem of salinity.

**Keywords:** AMD, passive treatment, limestone, secondary carbonates, potentially toxic elements.

## 1. Introducción

Uno de los problemas que se presenta en las zonas mineras a nivel mundial es la generación de drenaje ácido de mina (DAM), ya que puede producir efectos negativos en los ecosistemas, como la contaminación de cuerpos de agua, suelos y afectación de flora y fauna (Valente y Leal, 2009). Los residuos que provienen de las minas de yacimientos metálicos contienen minerales sulfurados residuales como piritita ( $\text{FeS}_2$ ), marcasita ( $\text{FeS}_2$ ) y pirrotita ( $\text{Fe}_x\text{S}_x$ ). Estos minerales al estar expuestos al agua y oxígeno generan lixiviados conocidos como drenaje ácido de mina (DAM) (Morin y Hutt, 1997; Udayabhanu y Prasad, 2010).

El DAM tiene la característica de presentar valores de pH bajos (<3), conductividades eléctricas elevadas (>800 $\mu\text{S}/\text{cm}$ ), altas concentraciones de sulfatos y metales y metaloides disueltos tales como Pb, Zn, Cu, Cd, Cr, Ni, Co, Al, Sb y As, conocidos como Elementos potencialmente tóxicos (“EPT”) (Akcil y Koldas, 2006).

Por las razones antes expuestas se han propuesto diferentes tipos de tratamientos para el control y neutralización del drenaje ácido de mina. En particular, tratamientos pasivos se han desarrollado en los últimos 20 años con el objetivo de contar con tecnologías que involucren procesos físicos, químicos y biológicos, propios de los ambientes naturales, para promover la neutralización y la retención de los EPT (López *et al.*, 2002). Entre los diferentes sistemas de tratamiento están los humedales aerobios, humedales anaerobios, drenajes anóxicos, barreras reactivas permeables, sistemas sucesivos de producción alcalina, fitotecnologías, reactores bioquímicos, entre otros (Taylor *et al.*, 2005; U.S. EPA, 2014).

Uno de los materiales más utilizados, en los sistemas de tratamiento pasivo, es la roca caliza. Diversos estudios comprueban que es un excelente material para la neutralización de los drenajes ácidos y retención de EPT (U.S. EPA, 1998; Romero *et al.*, 2011; Corrales-Pérez y Romero, 2013).

La caliza (conformada de carbonato de calcio, principalmente) reacciona con un medio ácido y

empieza a disolverse liberando  $\text{Ca}^{2+}$  y bicarbonatos ( $\text{HCO}_3^-$ ). Por lo tanto, el pH del medio sube hasta llegar a valores neutros y muchos de los metales que se encuentran disponibles como  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ , pasan a la fase sólida por precipitación y/o sorción, y como consecuencia bajan las concentraciones del medio acuoso.

Sin embargo, varios autores comentan que la “vida útil” de la caliza se puede ver limitada por la precipitación de los Fe-oxi-hidróxidos y de yeso, que forman costras que recubren la caliza y la inactivan, limitando el proceso de neutralización (Santomartino y Webb, 2007; Offeddu *et al.*, 2015). Si bien está documentado el potencial de la caliza y sus limitantes, los denominados carbonatos pedogénicos o carbonatos secundarios que se desarrollan en ambientes terrestres, especialmente en los sistemas edáficos, no han sido estudiados.

Estos carbonatos se forman por dos procesos principales, el primero denominado descarbonatación-carbonatación. La descarbonatación inicia cuando el  $\text{CO}_2$  disuelto en agua forma ácido carbónico que disuelve los carbonatos primarios (calizas, por ejemplo), produciendo bicarbonatos de calcio, los cuales precipitan posteriormente en forma de carbonatos en el suelo (Baird, 2001; Gisbert e Ibáñez, 2008; Boul *et al.*, 2011). En el segundo proceso los carbonatos se forman por disolución de minerales primarios ricos en  $\text{Ca}^{+2}$  como las plagioclasas. Siguiendo un camino similar a la descarbonatación anterior, hay formación de ácido carbónico en el suelo que va disolviendo las plagioclasas liberando un  $\text{H}^+$  y captando  $\text{Ca}^{2+}$ . Se forman así los bicarbonatos cálcicos y, si las condiciones en el sistema presentan altas tasas de evaporación, como consecuencia precipitan los carbonatos secundarios en los suelos.

La precipitación y acumulación de los carbonatos en los suelos es un proceso pedogenético muy común que se da en los ambientes áridos y semiáridos (Krasilnikov *et al.*, 2013).

En las regiones ubicadas al norte de México, donde la actividad minera se encuentra más desarrollada, no se observan afloramientos de rocas calizas. Sin embargo, los carbonatos secundarios

son muy abundantes en los suelos y edafosedimentos de estas zonas, como en el caso del estado de Sonora. Estos carbonatos pueden proponerse como una nueva alternativa para los tratamientos de los drenajes ácidos de mina.

En este trabajo se presentan los resultados experimentales de pruebas en lote del uso y efectividad de los carbonatos secundarios de una secuencia edafosedimentaria, como barrera pasiva para la neutralización del drenaje ácido de mina.

Se planteó la hipótesis de que los carbonatos presentes en el edafosedimento tienen la misma capacidad de neutralizar al DAM que la caliza, que actualmente se usa de manera eficiente en la neutralización del DAM de Taxco, Guerrero, por lo que se realizaron pruebas con ambos tipos de carbonatos para comparar su eficiencia en el control del drenaje ácido de minas.

## 2. Metodología

### 2.1. MUESTREO Y CARACTERIZACIÓN DEL EDAFOSEDIMENTO CARBONATADO, CALIZA Y EL DRENAJE ÁCIDO DE MINA

Se colectaron tres tipos de muestras: 1-materiales edafosedimentarios carbonatados (Figura 1A) ubicados al norte del estado de Sonora (N31°02'26.3'', W112°03'15.2'', 548 msnm), 2- la roca caliza (Figura 1B) y 3-drenaje ácido de mina (Figura 1C) en Taxco, Guerrero (N18°31'53'' y O99°35'37'', 1412 msnm).

El edafosedimento carbonatado está compuesto por los siguientes horizontes: C-2Bgk1-2Bgk2-3C-4Bk-5Bgk-5BCk-5Ck-6Bk-7Bg. Se colectó 1 kg de cada horizonte y posteriormente se mezclaron todos los horizontes para obtener una muestra compuesta (CS). Por otro lado, se recolectaron 2 kg de caliza (CT). Tanto la caliza como el edafosedimento se molieron y tamizaron a malla 200 (diámetro = 0.074mm).

A las dos muestras se les determinó pH, con un equipo Denver Instrument Ultrabasic, y conductividad eléctrica, con equipo Oakton 700, para lo cual se preparó una mezcla con agua

destilada en una relación 1:20 y agitación de 1h. También se realizaron pruebas de potencial de neutralización (PN) conforme al protocolo de prueba de la NOM-141 (Semarnat, 2003), por triplicado.

La composición química se determinó por fluorescencia de rayos X (FRX) con el equipo Thermo Scientific Niton LX31. Se identificó la mineralogía por medio de la difracción de rayos X (DRX) con el equipo Shimadzu XRD-6000. Para la identificación de las fases mineralógicas se utilizó el programa High Score Plus, posteriormente se realizó un análisis semicuantitativo (semicuant) por medio del Reference Intensity Ratio (RIR), basado en la relación de altura de pico relativo neto de la línea más fuerte de la fase y de la línea más fuerte del corindón.

Adicionalmente se tomaron muestras inalteradas para la elaboración de láminas delgadas de los horizontes: 2Bgk, 4Bk y 5Bgk del edafosedimento y de la caliza para estudios micromorfológicos. Las muestras se secaron y se impregnaron con resina Poliéster, posteriormente se realizaron cortes hasta obtener una lámina delgada con un grosor de aproximadamente 30 micras. Las láminas fueron observadas y descritas con ayuda de un microscopio petrográfico Olympus BX 51 y una cámara Cool Snap.

Con respecto al drenaje ácido de mina (DAM), se midió en laboratorio su pH y su conductividad eléctrica (CE). Posteriormente, el DAM se filtró con papel de nitrocelulosa con diámetro de 0.45 µm para los análisis químicos. Para la cuantificación de metales y metaloides solubles se utilizó un equipo ICP-OES Perkin Elmer modelo 8300DV. Para la cuantificación de los cationes y aniones mayoritarios se empleó cromatografía iónica con el equipo Metrohm 883 Basic IC Plus.

### 2.2. PRUEBA DE NEUTRALIZACIÓN CARBONATOS-DRENAJE ÁCIDO

Se realizaron pruebas en lotes en laboratorio donde se utilizaron dos tipos de relaciones (sólido: líquido) tanto para la caliza (CT) como para el edafosedimento carbonatado (CS), con una



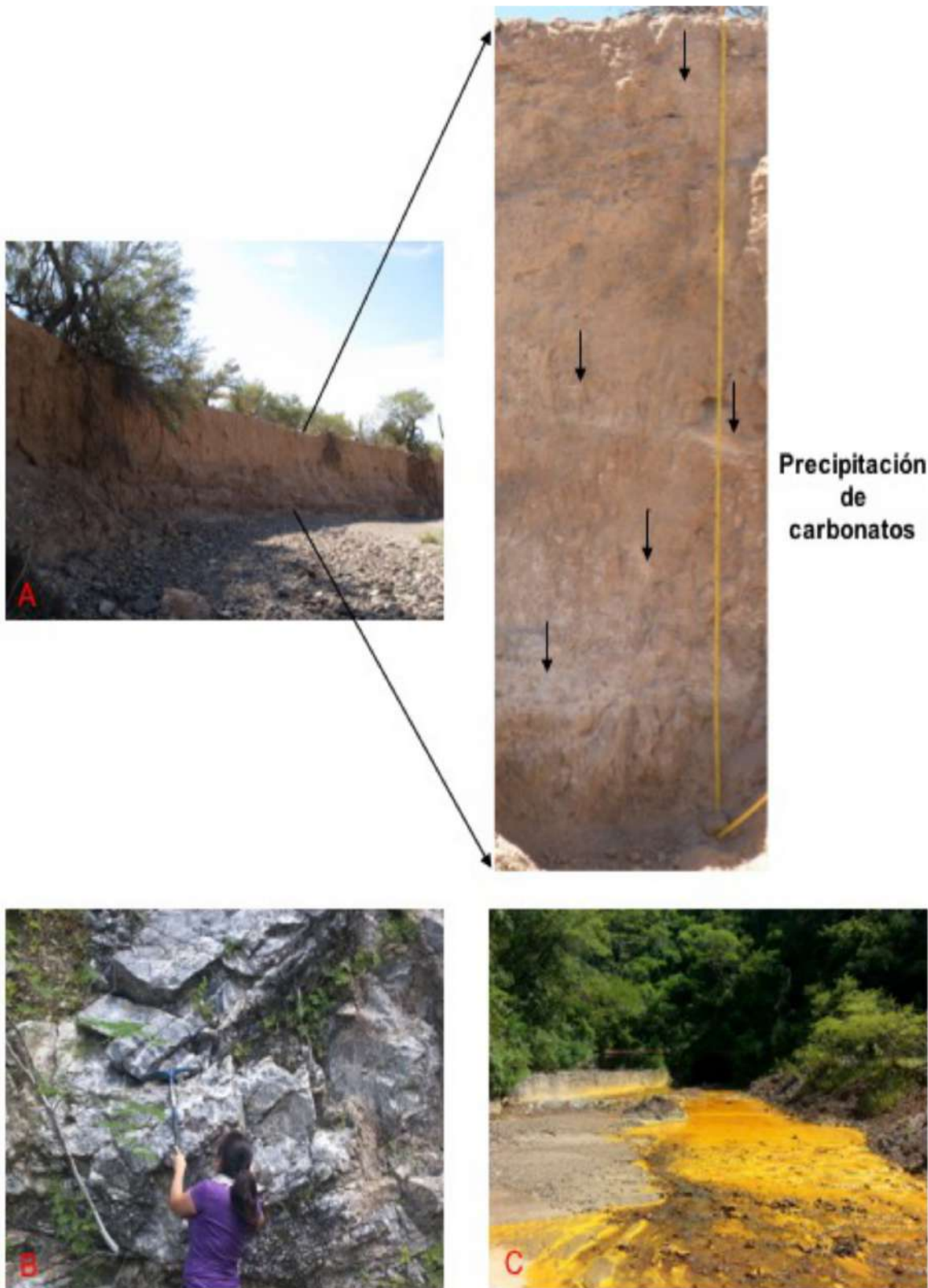


Figura 1 A- El perfil la Cantera, identificando las diferentes profundidades de precipitación de los carbonatos secundarios, en el estado de Sonora. B- Toma de muestra de caliza. C- Drenaje ácido saliendo por el Socavón de la mina subterránea, Taxco, Guerrero.



relación de 1:20, en la que se pesaron 1.5 g de sólido y 30 ml de líquido, y una relación 1:2.5, en la que se pesaron 12 g de sólido y 30 ml de líquido. Se hicieron tres repeticiones para cada prueba. Se midió el pH y la CE cuando se mezclaron las muestras. Posteriormente, todos los tratamientos se agitaron utilizando un agitador automático Thermo Scientific Max 2000 a 200 rpm. Se tomó lectura de los mismos parámetros a la primer hora y a las 18hs, y después cada 24hs hasta las 259 hs, cuando el pH y la conductividad eléctrica se estabilizaron.

Finalmente todas las muestras se filtraron con una membrana de nitrocelulosa con diámetro de 0.45  $\mu\text{m}$  y se refrigeraron para la medición de las concentraciones solubles de metales y metaloides con ICP-OES Perkin Elmer modelo 8300DV. Los cationes y aniones mayoritarios se midieron por cromatografía iónica, utilizando un equipo Metrohm 883 Basic IC Plus.

Las concentraciones de los EPT de la fase líquida de todos los tratamientos se compararon entre sí y con los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales (NOM-001-SEMARNAT-1996 y la NOM-127-SSA1-1994).

Finalmente las muestras sólidas de ambos tratamientos (CT y CS) fueron analizadas para la identificación de los minerales secundarios que se formaron. Se identificaron por difracción de rayos X, se utilizó un equipo Shimadzu XRD-6000 y un programa High Score Plus. Posteriormente con el mismo programa se realizó un análisis semicuantitativo por medio del RIR (Reference Intensity Ratio).

### 3. Resultados y Discusiones

#### 3.1. CARACTERIZACIÓN DEL EDAFOSEDIMENTO Y CALIZA

La Tabla 1 muestra la composición química elemental del edafosedimento (CS) y de la caliza (CT), determinados por FRX. Los elementos predominantes en CT son: Ca=42.65%,

Fe=0.17%, Mn=1292.7 mg/kg, Ni=118.41 mg/kg. En CS los elementos predominantes son: Ca=11.9%, Fe=1.4% y Mn=694.6 mg/kg.

Los resultados de pH y conductividad eléctrica (CE) mostraron que CT presentó un  $\text{pH}_{\text{promedio}}=8.2$  y una  $\text{CE}_{\text{promedio}}=0.67$  mS/cm, y CS tiene un  $\text{pH}_{\text{promedio}}=9.36$  y una  $\text{CE}_{\text{promedio}}=1.94$  mS/cm. El potencial de neutralización (PN) de CT fue mayor, con una concentración  $\text{PN}_{\text{promedio}}=1937.6$   $\text{kg}_{\text{CaCO}_3}/\text{Ton}$ , mientras que CS fue más bajo con  $\text{PN}_{\text{promedio}}=526.2$   $\text{kg}_{\text{CaCO}_3}/\text{Ton}$ .

En la Tabla 2 se encuentran los resultados de la difracción de rayos X. Se identificó una fase única en CT compuesta de calcita ( $\text{CaCO}_3$ ), que se conformó con el RIR, que reportó el 100%. Por el contrario, en CS se identificaron varios minerales: cuarzo ( $\text{SiO}_2$ ), calcita ( $\text{CaCO}_3$ ), illita ( $(\text{K},\text{H}_3\text{O})(\text{Al},\text{Mg},\text{Fe})_2(\text{SiAl})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})$ ), actinolita ( $(\text{Ca}_2(\text{Mg},\text{Fe}^{2+})_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$ ), feldespato sódico ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ) y moscovita ( $\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$ ). El resultado semi-cuantitativo RIR mostró una predominancia de cuarzo con 24%, illita 16%, calcita 15%, muscovita 11%, feldespatos sódicos 9%, caolinita 5% y actinolita 1%.

Por otro lado, en el estudio micromorfológico se observó que CT tiene una textura fina carbonatada dominando el tamaño micrítico, en cuya matriz se observan foraminíferos plantónicos formados por carbonatos biogénicos, como se

Tabla 1. Resultados químicos del edafosedimento carbonatado (CS) y caliza (CT).

Muestra	Caliza	Edafosedimento Carbonatado
pH	8.2	9.3
CE mS/cm	0.67	1.94
PN kg $\text{CaCO}_3/\text{Ton}$ jal	1038.6	535.6
Fe %	1.7 $\pm$ 0.01	1.4 $\pm$ 0.01
Ca %	42.65 $\pm$ 0.1	11.9 $\pm$ 0.06
Pb mg/kg	<LD	19.5 $\pm$ 2.7
Zn mg/kg	44.7 $\pm$ 12.8	46.6 $\pm$ 5.8
Cu mg/kg	<LD	59.3 $\pm$ 0.2
Ni mg/kg	118.41 $\pm$ 0.3	<LD
Mn mg/kg	1292.7 $\pm$ 102	694.6 $\pm$ 38.9
Cr mg/kg	29.7 $\pm$ 2.4	52.1 $\pm$ 9.5

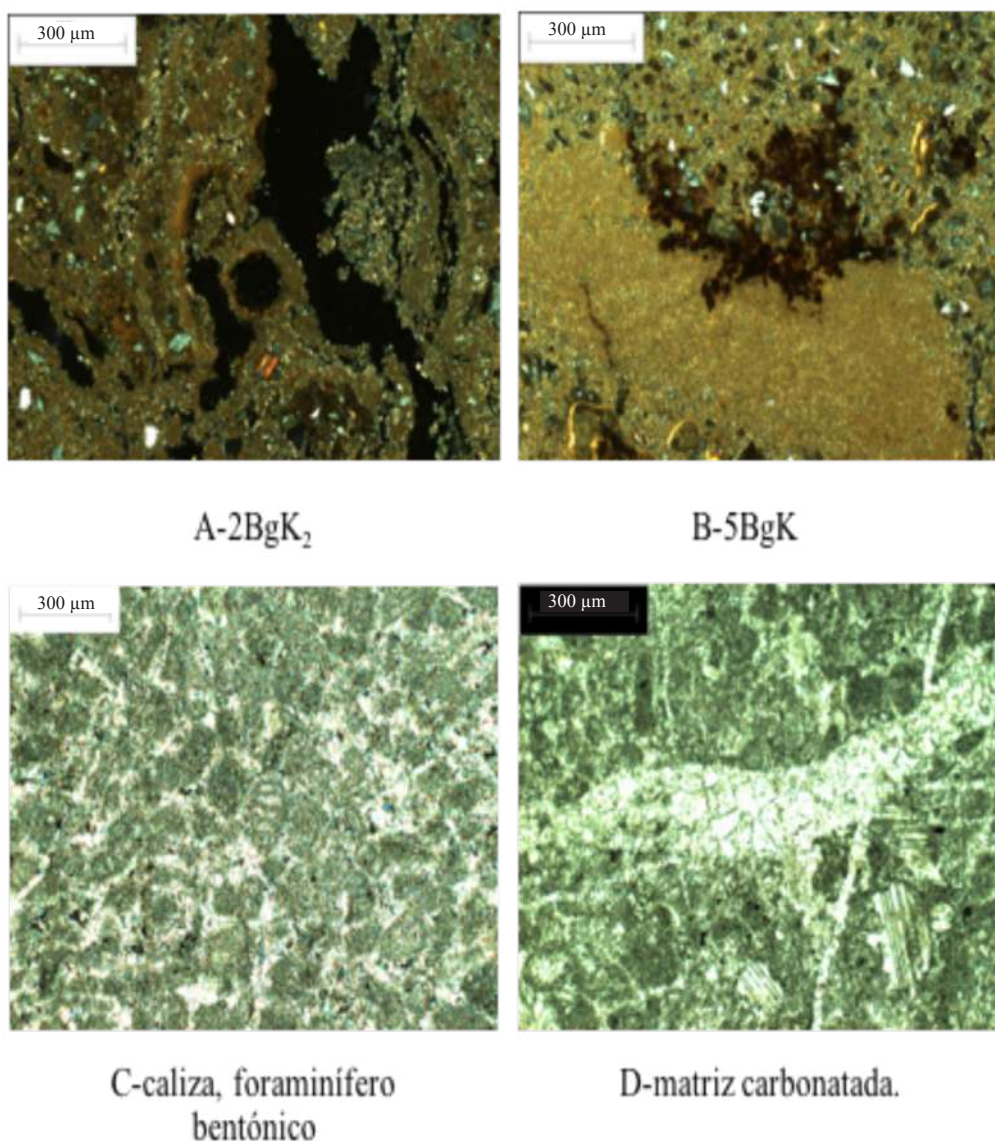
<LD: por debajo del límite de detección.

observa en la Figura 2C. También se identificaron fracturas rellenas de carbonatos de tamaño esparítico, que se observan en la Figura 2D.

El material que constituye CS está compuesto por horizontes tipo Bk, que presentan una estructura en bloques subangulares. En la Figura 2A se observa la presencia de los carbonatos secundarios en forma de micrita, los cuales están situados principalmente en los poros, estando algunos de los agregados completamente

carbonatados. La Figura 2B muestra zonas enriquecidas con material fino compuesto de arcilla y hierro, lo que le confiere una coloración pardo-rojiza.

La mineralogía está dominada por cuarzo y plagioclasas de tamaño arena, con una baja proporción de ferromagnesianos y un intemperismo intermedio. Se observan, también, fragmentos de suelo redondeados y re-trabajados, asociados a una pedogénesis anterior.



**Figura 2** Microfotografías del perfil la Cantera. A- Carbonatos de tamaño micrítico ubicados en poros y matriz de suelo. B- Hidróxidos de Fe en matriz fina carbonatada. La caliza: C- Foraminíferos; D- Matriz completamente carbonatada.

A través de los estudios químicos y mineralógicos se identificaron y cuantificaron los carbonatos presentes en los dos tipos de muestras. Se demostró que la caliza tiene el doble de potencial de neutralización y con el estudio semicuantitativo RIR se corroboró que la muestra está conformada al 100% de calcita, además de reconocer que el origen de estos carbonatos está asociado a los ambientes marinos.

En el edafosedimento se identificó que, además de carbonatos, éste presenta varios tipos de minerales en mayor predominancia, como el cuarzo, todo ello basado en el resultado del semicuantitativo RIR, que cuantificó que solo tiene el 15% de calcita. El potencial de neutralización indicó que el edafosedimento tiene menor contenido de carbonatos, a lo que se interpreta que predominan otro tipo de minerales. El origen de estos carbonatos está asociado a un ambiente terrestre, específicamente ambientes semi-áridos

donde hay una mayor evaporación en el medio para la precipitación de los carbonatos.

**3.2. CARACTERIZACIÓN QUÍMICA DEL DRENAJE ÁCIDO DE MINA (DAM)**

Los resultados se encuentran en la Tabla 3, que muestra la caracterización realizada al DAM antes de las pruebas. El color del líquido es anaranjado-rojizo, atribuido a la oxidación del Fe, el pH es ácido pH=2.3, y la conductividad eléctrica CE=6 mS/cm, la cual se considera elevada. Los cationes mayoritarios predominantes son Mg<sup>2+</sup>=297.7 mg/L y Ca<sup>2+</sup>=269.3 mg/L, y en menor concentración Na<sup>+</sup>=14.5 mg/L y K<sup>+</sup>=93.2 mg/L. Los aniones determinados fueron SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>=5503.1 mg/L, Cl<sup>-</sup>=12.7 mg/L, F<sup>-</sup>=9.9 mg/L y NO<sub>3</sub><sup>-</sup>=4.3 mg/L.

Los elementos potencialmente tóxicos que se identificaron en orden descendiente

Tabla 2. Difracción de rayos X y análisis semicuantitativo (RIR) de caliza, edafosedimento, CS 1:20 y CT 1:20.

Muestra	Fases Identificadas	Fichas	Semicuant (RIR) %
Caliza	Calcita	ICSD 98 004 0107	100
Edafosedimento carbonatado	Cuarzo	ICSD 98 008 3849	24
	Caolinita	ICSD 98 003 1135	5
	Illita	ICSD 98 016 6962	16
	Calcita	ICSD 98 002 8827	15
	Actinolita	ICSD 98 002 4900	1
	Feldespato Na	ICSD 98 008 8899	9
	Muscovita	ICSD 98 018 0081	11
Tratamiento CT 1:20	Calcita	ICSD 98 004 0107	86
	Yeso	ICSD 98 002 7875	14
Tratamiento CS 1:20	Cuarzo	ICSD 98 008 3849	18
	Caolinita	ICSD 98 003 1135	3
	Illita	ICSD 98 016 6962	15
	Calcita	ICSD 98 002 8827	9
	Actinolita	ICSD 98 002 4900	2
	Yeso	ICSD 98 002 7221	35
	Anortita sed.	ICSD 98 003 0124	17

CS Edafosedimento, CT caliza.

de concentración fueron: Zn=243.55 mg/L, Fe=221.94 mg/L, Al=65.24 mg/L, Si=15.57 mg/L, Cu=10.21 mg/L, Cd=3.048 mg/L, Sr=0.76 mg/L, Ni=0.22 mg/L. El único elemento que se encontró por debajo de los límites de detección fue el Mn.

Los resultados concuerdan con las características químicas que determinan a un drenaje ácido de mina: pH ácido, CE elevada, altas concentraciones de elementos potencialmente tóxicos y sulfatos. Estos resultados se compararon con cinco tipos de DAM de México que fueron estudiados por Romero *et al.* (2008), encontrado que este drenaje ácido (que proviene de Taxco) tiene la mayor concentración de sulfatos y de acidez.

**3.3. PRUEBAS EN LOTE PARA EL TRATAMIENTO DEL DAM**

Los resultados de la cinética del pH en las pruebas en lote se observan en la Figura 3A y 3B. La neutralización del DAM con CT relación 1:2.5 incrementó el pH a la primera hora de contacto, con un valor  $pH_{promedio} = 6.0$ ; a las 18hs no tuvo un cambio significativo, con  $pH_{promedio} = 6.2$ .

Sin embargo, a las 65 hs el pH incrementó considerablemente, con un valor  $pH_{promedio} = 7.0$ . A partir de este tiempo de agitación el aumento fue paulatino hasta obtener un valor final de  $pH_{promedio} = 7.3$ . En el caso de CS, el pH a la primera hora de contacto fue de  $pH_{promedio} = 6.4$ . A las 18hs no se registró un cambio significativo, con  $pH_{promedio} = 6.7$ . No obstante, a las 41hs el valor registrado fue de  $pH_{promedio} = 7.3$ . Posterior a este tiempo inició la estabilización de este parámetro, que obtuvo un valor final de  $pH_{promedio} = 7.6$ .

En la neutralización del DAM con CT relación 1:20 se observó un incremento considerable del pH a la primera hora de agitación, con  $pH_{promedio} = 5.8$ . A las 18hs se registró un valor de  $pH_{promedio} = 6.4$ . A las 41hs no hubo cambio significativo, con valor de  $pH_{promedio} = 6.8$ . Después de este tiempo, el pH inició la estabilización, con un valor final de  $pH_{promedio} = 7.5$ . El tratamiento CS tuvo valores semejantes a CT. A la primera hora de agitación el pH subió a  $pH_{promedio} = 5.9$ . Posteriormente, a las 18hs no se observó un aumento del parámetro; pero a las 41hs el  $pH_{promedio} = 6.9$ . A partir de esta hora, el incremento fue paulatino hasta alcanzar un valor final de  $pH_{promedio} = 7.5$ .

**Tabla 3. Resultados químicos de aniones, cationes y elementos potencialmente tóxicos del drenaje ácido de mina (DAM) y de las pruebas de neutralización con caliza (CT) y edafosedimento carbonatado (CS).**

	mS/cm		mg/L								
	CE	pH	Cd	Cu	Fe	Mn	Ni	Sr	Zn	Al	Si
LD	--	--	0.003	0.002	0.002	0.002	0.003	0.002	0.003	0.004	0.003
DAM	6	2.2	3.048	10.21	221.94	<LD	0.22	0.76	243.55	65.24	15.57
CT 1:2.5	3.3±0.05	7.4±0.0.5	<LD	<LD	<LD	10.0±1.5	<LD	2.2±0.2	8.9±8.4	<LD	1.8±0.08
CT 1:20	3.3±0.2	7.5±0.1	0.1±0.0	<LD	<LD	54.8±6.4	<LD	1.8±0.6	6.5±2.3	<LD	1.7±0.6
CS 1:2.5	6.2±0.9	7.7±0.2	<LD	<LD	<LD	3.8±0.4	<LD	9.2±1.3	0.5±0.09	<LD	5.2±0.09
CS 1:20	4.0±0.2	7.4±0.05	0.1±0.08	<LD	<LD	43.4±13	<LD	5.0±0.9	8.3±7.9	<LD	2.8±0.7
Cationes y Aniones mg/L											
		Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	F-	Cl-	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>		
LD		0.12	0.12	0.47	0.1	0.039	0.028	0.012	0.095		
DAM		14.5	93.2	269.3	297.7	9.9	12.7	4.3	5503.1		
CT 1:2.5		19.6±2.9	40.4±40.6	487.3±2.7	306.6±1	3.4±0.1	37.8±29.9	26.8±22	2805.9±91.4		
CT 1:20		25.0±3.5	13.1±2	506.6±9.7	325.9±14	6.2±0.3	24.5±28.4	15.9±18	3068±122		
CS 1:2.5		886.4±75	88.7±100	531.4±35	299.4±25	4.1±0.3	1269±409	267.2±73	3970.8±746		
CS 1:20		213.0±12	25.0±1	493.8±9.3	333.5±8	3.7±2.5	94.4±62.9	91.4±10	3805.9±778		

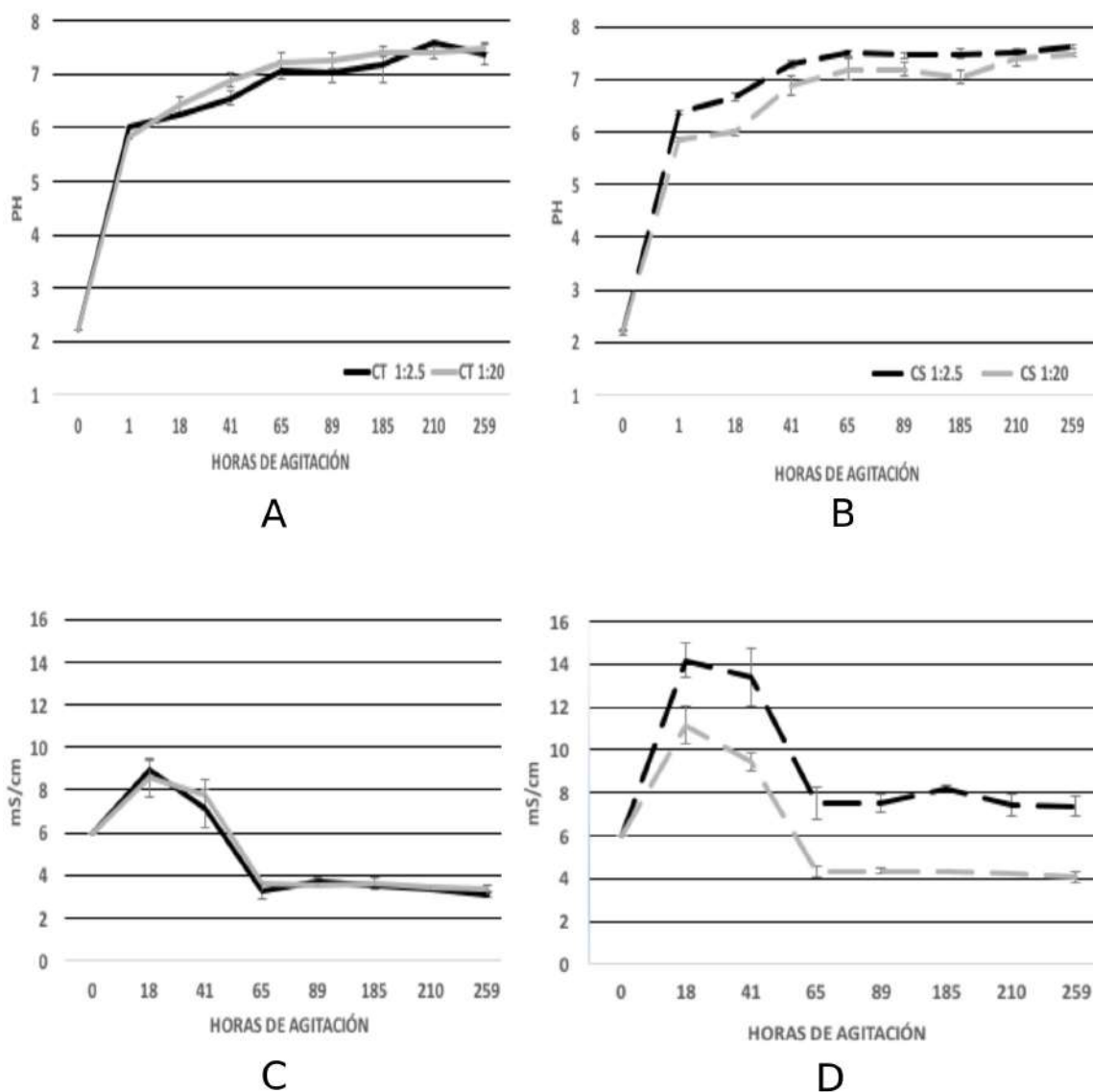
Nota: CT (caliza), CS (edafosedimento carbonatado), <LD (por debajo del límite de detección), LD (límite de detección).



El contacto entre los dos tipos de sedimentos y el DAM promovió la disolución de la calcita presente y el incremento de la alcalinidad registrado con el monitoreo del pH. Este cambio produjo la liberación de  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{H}_2\text{CO}_3^-$ , según lo propuesto por Cravotta y Kay (1999) en las siguientes ecuaciones:



$\text{CaCO}_3 (\text{s}) + \text{H}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{Ca}^{2+} + 2\text{HCO}_3^- \quad (2)$   
 Los protones ( $\text{H}^+$ ) que dan la acidez del DAM son consumidos por los carbonatos formando ácido carbónico ( $\text{H}_2\text{CO}_3^-$ ) lo que favoreció el incremento del pH. Como los valores finales de pH tanto de CT como de CS en ambas relaciones fueron por arriba de 7 se considera que continuó la disolución de los carbonatos hasta alcanzar



**Figura 3** Gráficas que representan el cambio de pH y conductividad eléctrica durante el tiempo de agitación de los diferentes tratamientos. A- pH del edafosedimento carbonatado. B- Conductividad eléctrica del edafosedimento carbonatado. C- pH de la caliza. D- Conductividad eléctrica de la caliza.

la neutralización total. Asta-Andrés *et al.* (2011) comenta que en el proceso de neutralización del DAM utilizando carbonatos, obtener un pH final de alrededor de 7 como se observa en la Figura 4A es considerado una neutralización efectiva, ya que para que esto ocurra se debió producir la reacción 2, liberando  $\text{Ca}^{2+}$  y bicarbonatos ( $2\text{HCO}_3^-$ ).

Los resultados de las cinéticas de la conductividad eléctrica se encuentran en la Figura 3C y 3D. En la relación 1:2.5, en CT a las 18 hs de agitación registró un aumento de este parámetro respecto al valor inicial del DAM de  $\text{CE}_{\text{promedio}} = 8.9 \text{ mS/cm}$ . La concentración decreció considerablemente a las 65hs, con  $\text{CE}_{\text{promedio}} = 3.29 \text{ mS/cm}$ . Posterior a este tiempo, inició la estabilización, y alcanzó un valor final de  $\text{CE}_{\text{promedio}} = 3.09 \text{ mS/cm}$ .

Por el contrario, CS obtuvo el valor más alto a las 18hs con  $\text{CE}_{\text{promedio}} = 14.19 \text{ mS/cm}$ , y decreció muy poco a las 41hs a  $\text{CE}_{\text{promedio}} = 13.39 \text{ mS/cm}$ . A partir de las 65hs se inició la estabilización de la conductividad, con un valor final de  $\text{CE}_{\text{promedio}} = 7.3 \text{ mS/cm}$ .

En la relación 1:20 del tratamiento CT a las 18hs la conductividad eléctrica dio un valor de  $\text{CE}_{\text{promedio}} = 8.5 \text{ mS/cm}$ . Este parámetro cambió a las 41hs, con  $\text{CE}_{\text{promedio}} = 7.7 \text{ mS/cm}$ . A las 65hs la conductividad bajó considerablemente e inició la estabilización, y obtuvo un valor final de  $\text{CE}_{\text{promedio}} = 3.3 \text{ mS/cm}$ . En CS la conductividad eléctrica aumentó a las 18hs con  $\text{CE}_{\text{promedio}} = 11.15 \text{ mS/cm}$ , siendo mayor que en CT. A las 41 hs disminuyó, con  $\text{CE}_{\text{promedio}} = 9.43 \text{ mS/cm}$ . De igual manera que en CT, a las 65 hs empezó la estabilización del parámetro, y su valor final fue de  $\text{CE}_{\text{promedio}} = 4.05 \text{ mS/cm}$ .

Las 18 hs fue la única hora en la que en todos los tratamientos se elevó la conductividad eléctrica, esto se atribuye a la liberación de  $\text{Ca}^{2+}$  a la fase acuosa que, junto con los sulfatos y protones se convierten en iones en solución con mayor capacidad de conducir la electricidad. Conforme se va neutralizando el DAM se consume el  $\text{Ca}^{2+}$  y los sulfatos y la conductividad decrece excepto en CS relación 1:2.5. Durante las pruebas la conductividad siempre se mantuvo elevada en este

tratamiento, que finalmente tuvo un valor mayor respecto al DAM (Figura 4B). Este comportamiento se atribuye a la presencia de sales, lo que se discutirá más adelante.

Los resultados de los aniones y cationes mayoritarios se encuentran en la Tabla 3. En la relación 1:2.5 los aniones más indicativos fueron los sulfatos ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) y los cloruros ( $\text{Cl}^-$ ). La concentración de  $\text{SO}_4^{2-}$  bajó al final de las pruebas en lote en los dos tipos de materiales, siendo más efectivo en CT con  $\text{SO}_4^{2-}{}_{\text{promedio}} = 2805.9 \text{ mg/L}$ , seguido de CS con  $\text{SO}_4^{2-}{}_{\text{promedio}} = 3970.8 \text{ mg/L}$ . Por el contrario, los  $\text{Cl}^-$  mostraron una línea diferente. Aumentó la concentración final de CS con  $\text{Cl}^-{}_{\text{promedio}} = 268.8 \text{ mg/L}$  (1:2.5), y CT presentó un valor final  $\text{Cl}^-{}_{\text{promedio}} = 37.8 \text{ mg/L}$ .

En cuanto a los cationes mayoritarios el calcio ( $\text{Ca}^{2+}$ ) y el sodio ( $\text{Na}^+$ ) presentaron resultados más significativos. El  $\text{Ca}^{2+}$  aumentó su concentración final de las pruebas en lote respecto al DAM, donde CT tuvo una concentración de  $\text{Ca}^{2+}{}_{\text{promedio}} = 487.3 \text{ mg/L}$  y CS de  $\text{Ca}^{2+}{}_{\text{promedio}} = 531.4 \text{ mg/L}$ . En cuanto al  $\text{Na}^+$ , CT no mantuvo cambios significativos al final con  $\text{Na}^+{}_{\text{promedio}} = 19.6 \text{ mg/L}$ . Por el contrario, este catión incrementó en CS con  $\text{Na}^+{}_{\text{promedio}} = 886.4 \text{ mg/L}$ .

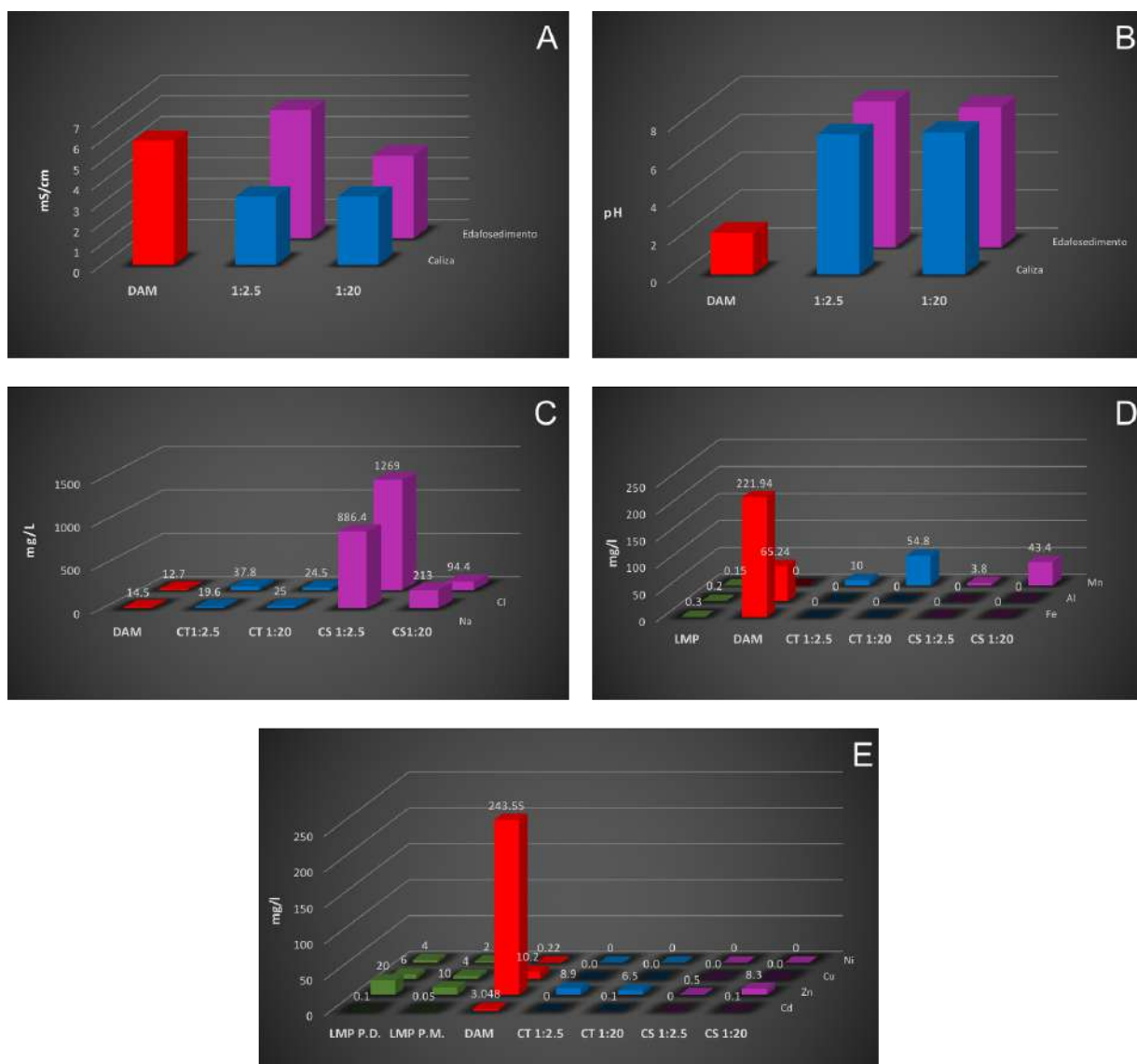
Los resultados finales de los aniones mayoritarios de la relación 1:20 indicaron que los  $\text{SO}_4^{2-}$  bajaron en CT, con  $\text{SO}_4^{2-}{}_{\text{promedio}} = 3068.1 \text{ mg/L}$ . De igual forma, en CS el valor fue de  $\text{SO}_4^{2-}{}_{\text{promedio}} = 3805.9 \text{ mg/L}$ . Por otro lado, los  $\text{Cl}^-$  mostraron diferencias. Este anión incrementó ligeramente en CT con  $\text{Cl}^-{}_{\text{promedio}} = 24.5 \text{ mg/L}$ , siendo mayor en CS con  $\text{Cl}^-{}_{\text{promedio}} = 94.4 \text{ mg/L}$ .

De los cationes mayoritarios analizados, el calcio ( $\text{Ca}^{2+}$ ) y el sodio ( $\text{Na}^+$ ) fueron los elementos que mostraron cambios considerables al final de las pruebas. El  $\text{Ca}^{2+}$  aumentó su concentración final respecto a la que presentaba el DAM, en CT presentó  $\text{Ca}^{2+}{}_{\text{promedio}} = 506.6 \text{ mg/L}$ , y lo mismo en CS, con  $\text{Ca}^{2+}{}_{\text{promedio}} = 493.8 \text{ mg/L}$ . El  $\text{Na}^+$  se incrementó considerablemente solo en CS con  $\text{Na}^+{}_{\text{promedio}} = 213 \text{ mg/L}$ , mientras que en CT no tuvo un incremento significativo, presentado un valor de  $\text{Na}^+{}_{\text{promedio}} = 25 \text{ mg/L}$ .

El Na<sup>+</sup> y Cl<sup>-</sup> en los dos tipos de sedimentos mostraron diferente tendencia. Las concentraciones finales de las pruebas en lote fueron altas en CS relación 1:2.5. El incremento final del catión y anión, junto con una conductividad eléctrica elevada, indica la presencia de sales en forma de NaCl (véase Figura 4C). CS es un edafosedimento que en su caracterización química inicial presentó

un pH muy básico y una alta conductividad eléctrica; estas dos propiedades químicas se atribuyen a la presencia de sales en los suelos. Las sales presentes en CS al entrar en contacto con el DAM se solubilizaron y como consecuencia la conductividad eléctrica no bajó en las pruebas.

Adicionalmente, la presencia de Na<sup>+</sup> en la solución al final de las pruebas fue considerada



**Figura 4** Resultados de la caracterización química. A- pH del drenaje ácido de mina (DAM), edafosedimento y caliza. B- Conductividad eléctrica de drenaje ácido de mina (DAM), edafosedimento y caliza. C- Comparación de los valores iniciales de sodio y cloruros del DAM con los resultados de las pruebas en lote de CS y CT. D- Comparación de los valores iniciales de cadmio, manganeso y zinc del DAM con los resultados de las pruebas en lote de CS y CT. E- Comparativa de los elementos potencialmente tóxicos y los límites máximos permisibles.

abundante en CS relación 1:2.5, por lo que fue necesario calcular el índice RAS (Relación de Adsorción de Sodio). Este índice calcula la concentración relativa en las aguas de  $\text{Na}^+$  respecto a  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$  e indica la probabilidad de que las aguas, al ser utilizadas para regar en los suelos, formen sales. Se obtuvo que el líquido tratado (1:2.5) presenta un  $\text{RAS}=8.13$ ; se considera que el uso posible del líquido tiene una alta probabilidad de formar sales en contacto con el suelo. Por el contrario, la relación 1:20 presenta un  $\text{RAS}=1.8$  valor que indica baja probabilidad de formar sales.

Por otro lado, el aumento del  $\text{Ca}^{2+}$  está vinculado a la disolución de los carbonatos de CT y CS en ambas relaciones. Los productos de las reacciones 1 y 2 indican que al disolverse el carbonato se libera  $\text{Ca}^{2+}$  hacia la fase líquida, esto concuerda con los resultados finales, donde las concentraciones del  $\text{Ca}^{2+}$  al final fueron mayores.

Por el contrario, la concentración de  $\text{SO}_4^{2-}$  disminuyó en los dos tipos de sedimentos. Esto se explica con la formación de nuevas fases sólidas y el proceso de precipitación dentro de la neutralización del DAM, donde muchos de los cationes y aniones forman nuevos minerales. La constante disolución del carbonato de calcio dentro de un ambiente ácido promueve la liberación de  $\text{Ca}^{2+}$  que, junto con las altas concentraciones de  $\text{SO}_4^{2-}$  del DAM original, saturan el medio y se produce la precipitación del yeso ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) como se muestra en la ecuación 3:



Los resultados del análisis de difracción de rayos X que se encuentran en la Tabla 2 corrobora la identificación del yeso en los dos tipos de sedimentos, mineral que originalmente no se encuentra en CT y CS. Santomartino y Webb (2007) describen que durante la neutralización del DAM varios tipos de minerales, como el caso del yeso, pueden precipitar cuando hay alta concentración de  $\text{SO}_4^{2-}$  ( $>2000$  mg/L). El resultado semicuantitativo (RIR) indica que en CT el yeso tiene un 14% y para CS un 35%. De igual forma, en ambos tratamientos la calcita todavía se identifica pero en un porcentaje

bajo, ello interpretado como una pérdida por su disolución.

El análisis RIR (Reference Intensity Ratio) es un análisis que se basa en la relación del pico más alto de la fase identificada y el pico del corindón; ambos se comparan con la intensidad de los picos en cada fase identificada. Se considera un análisis semicuantitativo que presenta cálculos porcentuales. Los resultados mostraron que CS tuvo mayor porcentaje de formación de yeso que CT, interpretado por la alta intensidad en el pico del yeso. A pesar de que es un cálculo porcentual, se puede interpretar indirectamente que CS tuvo una capacidad mayor de interacción con el DAM. Finalmente, la difracción de rayos X no mostró claramente la formación de otros minerales, pero se sabe que muchos cationes pueden a precipitar en forma de óxidos e hidróxidos de baja cristalinidad (Offeddu *et al.*, 2015) que son difíciles de identificar con este método.

En cuanto a los resultados químicos de los elementos potencialmente tóxicos (EPT) que se muestran en la Tabla 3, estos indican que en la relación 1:2.5, tanto CT como CS, elementos como cadmio (Cd), cobre (Cu), hierro (Fe), níquel (Ni) y aluminio (Al) precipitaron al 100%. En cambio el zinc (Zn) precipitó parcialmente; en CT presentó un valor de  $\text{Zn}_{\text{promedio}}=8.9$  mg/L y en CS  $\text{Zn}_{\text{promedio}}=0.5$  mg/L. El comportamiento del manganeso (Mn) fue diferente, liberándose hacia la fase líquida con un valor final en CT de  $\text{Mn}_{\text{promedio}}=10.0$  mg/L y en CS con  $\text{Mn}_{\text{promedio}}=3.8$  mg/L.

En los resultados de EPT en la relación 1:20 se observa que tanto en CT como en CS los siguientes elementos: Cu, Fe, Ni y Al precipitaron al 100%. Solo el Cd presentó una baja concentración,  $\text{Cd}_{\text{promedio}}=0.1$  mg/L en ambos sedimentos. Otro elemento que todavía se encontró en la fase líquida fue el Zn, con una concentración en CT de  $\text{Zn}_{\text{promedio}}=6.5$  mg/L y en CS un valor de  $\text{Zn}_{\text{promedio}}=8.3$  mg/L. El caso del manganeso (Mn) fue similar al de la relación pasada; se liberó durante las pruebas en lote, en



CT presentó un valor de  $Mn_{\text{promedio}} = 54.75 \text{ mg/L}$  y en CS  $Mn_{\text{promedio}} = 43.43 \text{ mg/L}$ .

El incremento del pH fue un parámetro importante en los procesos de neutralización-precipitación de los EPT. La disolución de los carbonatos durante la interacción con el DAM promovió el incremento del pH. Al darse este incremento, se propició la precipitación de la mayoría de los elementos disueltos. Los resultados indican que durante el tratamiento del DAM con CS y CT el fenómeno geoquímico que controló la movilidad de metales como Fe, Al, Cu, Ni y Cd y Zn fue la precipitación, aunque también hubo otros procesos como las condiciones redox y los procesos de sorción que intervinieron en su control.

Ha sido reportado que la precipitación de los metales trivalentes, como  $Fe^{3+}$  y  $Al^{3+}$ , se da a partir de pH igual a 3 (Hammarstrom *et al.*, 2003; Kalin *et al.*, 2006), lo mismo que el metal divalente con  $Cu^{2+}$  precipita a partir de pH 5, lo que los convirtió en los primeros cationes removidos al 100% del DAM, al reaccionar a la primera hora de contacto con los dos tipos de carbonatos. Otros metales divalentes, como  $Ni^{2+}$  y  $Cd^{2+}$ , precipitaron a un pH cercano a 8 (Tack *et al.*, 1996); estas condiciones se alcanzaron primero en CS a las 65 hs (1:2.5) y 210 hs (1:20), posteriormente en CT a las 185 hs (1:20) y a las 210 hs (1:2.5); al final de las pruebas se obtuvo la precipitación del 100% de estos elementos.

Por otro lado, el  $Zn^{2+}$  fue el único elemento que precipitó entre un 90–95% en todos los tratamientos. Para una eficiencia total de remoción de Zn se necesitan valores de pH por arriba de 9 (Kalin *et al.*, 2006), lo que explica que en estas pruebas el  $Zn^{2+}$  todavía se encontró en forma disuelta.

En cuanto al  $Mn^{2+}$ , éste se liberó de la fase sólida tanto en CS como en CT. La fluorescencia de rayos X (Tabla 1) mostró que ambos tipos de sedimentos tuvieron este elemento en diferentes concentraciones. El  $Mn^{2+}$ , al hacer interacción con el DAM, inició su solubilización hacia las fases líquidas. Como los valores del pH final de las soluciones son inferiores a lo que el  $Mn^{2+}$  necesita

para poder precipitar ( $pH \geq 9$ ), la mayor parte de este elemento permaneció en forma disuelta, en especial en los tratamientos con caliza (Figura 4D).

### 3.4. LÍMITES MÁXIMOS PERMISIBLES

Como es de interés en este trabajo conocer la eficiencia de los carbonatos pedogénicos en el tratamiento del DAM, se compararon los resultados obtenidos de las pruebas en lote con los límites máximos permisibles (LMP) de la NOM-001-SEMARNAT-1996, que establece los LMP de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales.

La comparativa entre los EPT y los LMP se muestra en la Figura 4E. El Ni y el Cu son elementos que no presentaron problemas de contaminación después de las pruebas, ya que los resultados demuestran que las concentraciones se encontraron por debajo de los límites de detección, por lo que ninguna de las relaciones de CT y CS exceden los LMP.

La precipitación Cd resultó efectiva en la relación 1:2.5 de CT y CS, por lo que no excede los LMP. Por el contrario, hay concentraciones disueltas en la relación 1:20, que se compararon con los LMP con un valor de promedio diario (PD) de 0.05 mg/L y un promedio mensual (PM) de 0.1 mg/L. Se considera que esta relación se encuentra dentro del parámetro mensual normal, por lo que se concluye que su uso no genera un problema de contaminación.

Los LMP del Zn contemplan un valor de PD de 10 mg/L y un PM de 20 mg/L. Los resultados en ambas relaciones de CT y CS presentaron concentraciones disueltas pero se encuentran por debajo de los LMP. Por lo que el Zn no presenta problema de contaminación.

Por otro lado, Fe, Al y Mn son elementos considerados nocivos para la salud humana, pero no están contemplados por la NOM-001-SEMARNAT-1996. Sin embargo, aparecen en la NOM-127-SSA1-1994, que establece los LMP para la calidad de agua, uso y consumo humano. Los tratamientos de CT y CS de ambas relaciones presentaron buena capacidad en precipitar Fe y

Al, por lo que no rebasan los LMP de la NOM-127 que establece valores no mayores a  $Fe=0.3$  mg/L y  $Al=0.2$  mg/L.

El Mn es un elemento liberado en estas pruebas, se compararon los resultados con los LMP que sugieren un valor de  $Mn=0.15$  mg/L. Como ambas relaciones de CT y CS en este estudio mostraron valores superiores de los LMP, sobre todo en CT, se considera necesario un tratamiento adicional como la oxidación-filtración, intercambio iónico, etc., antes de su uso de acuerdo a la norma (NOM-127). Pero, puesto que todo ellos son considerados procesos activos de alto costo, se sugieren tratamientos pasivos adicionales como los humedales anaerobios para el control del Mn (López *et al.*, 2002).

#### 4. Conclusiones

A partir de los resultados obtenidos se llegan las siguientes conclusiones:

- La capacidad de neutralizar el drenaje ácido de mina fue efectiva tanto en el edafosedimento como en la caliza.
- El edafosedimento tuvo la misma capacidad que la caliza para precipitar los mismos elementos potencialmente tóxicos.
- El tratamiento CS relación 1.2:5 tiene mayor probabilidad de formar sales por los altos contenidos de  $Na^+$ .
- Por ello, la relación 1:20 resulta ser la más viable en el tratamiento del DAM; primero porque no hay problemas de salinidad y segundo porque se tiene la misma efectividad al tratar mayor volumen de líquido.

Se considera necesario continuar con pruebas por medio de columnas para conocer los tiempos útiles del edafosedimento y evaluar el control del Mn que se libera durante las pruebas.

#### Agradecimientos

Este trabajo agradece la valiosa contribución y colaboración de las siguientes personas: Dra. Teresa Pi I Puig del al laboratorio de Difracción de Rayos X por el apoyo en las difracciones de rayos X; a los técnicos Fabiola Vega, Inés Ramos y Gerardo Martínez del laboratorio de Geoquímica Ambiental por el apoyo en campo y trabajo de laboratorio. Estos Laboratorios pertenecen al Laboratorio Nacional de Geoquímica y Mineralogía (LANGEM), Instituto de Geología, UNAM. También se agradece el apoyo al técnico Jaime Díaz del taller de Laminación de Suelos por el asesoramiento en la elaboración e interpretación de las láminas delgadas.

#### Referencias

- Akcil, A., Koldas, S., 2006, Acid mine drainage (AMD): causes, treatment and case studies: *Journal of Cleaner Production*, 14, 1139–1145. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2004.09.006>
- Asta Andrés, M.P., Acero Salazar, P., Auqué Sanz, L.F., Gimeno Serrano, M.J., Gómez Jiménez, J.B., 2011, Procesos geoquímicos en aguas ácidas por meteorización de sulfuros: *Boletín Geológico y Minero*, 2, 259–272.
- Baird, C., 2001, *Química ambiental*: Barcelona, Editorial Reverté, 593 p.
- Boul, S. W., Southard, R. J., Graham, R. C., McDaniel, P. A., 2011, *Soil genesis and classification*: Hoboken, Wiley-Blackwell, 531 p. <https://doi.org/10.1002/9780470960622>
- Corrales-Pérez, D., Romero, F. M., 2013, Evaluación de la peligrosidad de jales de zonas mineras de Nicaragua y México y alternativas de solución: *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana*, 65(3), 427–446. <https://doi.org/10.18268/bsgm2013v65n3a1>

- Cravotta III, C. A., Kay, T. M., 1999, Limestone drains to increase pH and remove dissolved metals from acidic mine drainage: *Applied Geochemistry*, 14(5), 581–606. [https://doi.org/10.1016/s0883-2927\(98\)00066-3](https://doi.org/10.1016/s0883-2927(98)00066-3)
- Gisbert, B. J., Ibáñez, A. S., 2008, Génesis de Suelos: Valencia, Universidad Politécnica de Valencia, Departamento de Producción Vegetal, 221 p.
- Hammarstrom, J. M., Sibrell, P. L., Belkin, H. E., 2003, Characterization of limestone reacted with acid-mine drainage in a pulsed limestone bed treatment system at the Friendship Hill National Historical site, Pennsylvania, USA: *Applied Geochemistry*, 18(11), 1705-1721. [https://doi.org/10.1016/s0883-2927\(03\)00105-7](https://doi.org/10.1016/s0883-2927(03)00105-7)
- Kalin, M., Fyson, A., Wheeler, W. N., 2006, The chemistry of conventional and alternative treatment systems for the neutralization of acid mine drainage: *Science of the Total Environment*, 366, 395-408. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2005.11.015>
- Krasilnikov, P., Gutiérrez-Castorena, M. C., Ahrens, R. J., Cruz-Gaistardo, C. O., Sedov, S., Solleiro-Rebolledo, E., 2013, *The Soils of Mexico: World Soils Book Series*, Springer. New York, NY, USA. 181 p. <https://doi.org/10.1007/978-94-007-5660-1>
- López, P. E., Aduvire, O., Barenitto, D., 2002, Tratamientos pasivos de drenajes ácidos de mina: estado actual y perspectivas de futuro: *Boletín Geológico y Minero*, 1, 3-21.
- Morin, K. A., Hutt, N. M., 1997, *Environmental Geochemistry of minesite drainage: Practical theory and case studies*: MDAG Publishing, 45-62.
- 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. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2014.10.013>
- Romero, F. M., Armienta, M. A., Gutierrez, M. E., Villaseñor G., 2008, Factores geológicos y climáticos que determinan la peligrosidad y el impacto ambiental de los jales mineros: *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 2, 43-54.
- Romero, F. M., Núñez, L., Gutiérrez, M. E., Armienta, M. A., Ceniceros-Gómez, A. E., 2011, Evaluation of the potential of indigenous calcareous shale for neutralization and removal of arsenic and heavy metals from acid mine drainage in the Taxco mining area, Mexico: *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 60(2), 191-203. <https://doi.org/10.1007/s00244-010-9544-z>
- Santomartino, S., Webb, J. A., 2007, Estimating the longevity of limestone drains in treating acid mine drainage containing high concentrations of iron: *Applied Geochemistry*, 22(11), 2344-2361. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2007.04.020>
- Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT), 1996, Norma Oficial Mexicana que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales (NOM-001-SERMARNAT-1996): México, Diario Oficial de la Federación, 24 de diciembre de 1996.
- Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT), 2003, Norma Oficial Mexicana que establece el procedimiento para caracterizar los jales, así como las especificaciones y criterios para la caracterización y preparación del sitio, proyecto, construcción, operación y post-operación de presas de jales (NOM-141-SEMARNAT-2003): México, Diario Oficial de la Federación, 17 de septiembre de 2003.
- Secretaría de Salud ambiental (SSA) 1994, Norma Oficial Mexicana que establece “Salud ambiental, agua para uso y consumo humano límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización” (NOM-127-SSA1-1994): México, 22 de noviembre del 2000.

- Tack, F. M., Callewaert, W. J. J., Verloo, M. G., 1996, Metal solubility as a function of pH in a contaminated, dredged sediment affected by oxidation: *Environmental Pollution*, 91(2), 199-208. [https://doi.org/10.1016/0269-7491\(95\)00049-6](https://doi.org/10.1016/0269-7491(95)00049-6)
- Taylor, J., Pape, S., Murphy, N., 2005, A summary of passive and active treatment technologies for acid and metalliferous drainage (AMD). Fifth Australian Workshop on acid drainage: Australia, Earth Systems, 49 p.
- Udayabhanu, S. G., Prasad, B., 2010, Studies on environmental impact of acid mine drainage generation and its treatment: an appraisal: *Indian Journal of Environmental Protection*, 30 (11), 953-957.
- United States Environmental Protection Agency (U. S. EPA), 1998, Permeable reactive barrier technologies for contaminant remediation: Washington DC, U. S. Environmental Protection Agency, 102 p.
- United States Environmental Protection Agency (U. S. EPA), 2014, Reference Guide to treatment technologies for mining-influenced water: Washington DC, U.S. Environmental Protection Agency, Office of Superfund Remediation and Technology Innovation, 94 p.
- Valente, T. M., Leal-Gómez., 2009, Occurrence, properties and pollution potential of environmental minerals in acid mine drainage: *Science of the Total Environment*, 407(3), 1135-1152. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.09.050>

# Effects of the interaction between an acid solution and pedogenic carbonates: the case of the Buenavista del Cobre Mine, Mexico

María Yazmin Rivera-Uria<sup>1,\*</sup>, Francisco Martín Romero<sup>2</sup>, Sergey Sedov<sup>2</sup>, Daniel Ramos<sup>1</sup>, Elizabeth Solleiro-Rebolledo<sup>2</sup>, Jaime Díaz-Ortega<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Posgrado en Ciencias de la Tierra, Instituto de Geología, Universidad Nacional Autónoma de México, UNAM, C.U., C.P. 04510, Ciudad de México, Mexico.

<sup>2</sup> Instituto de Geología, Universidad Nacional Autónoma de México, UNAM, C.U., C.P. 04510, Ciudad de México, Mexico.

\* petuzza@gmail.com

## ABSTRACT

The main purpose of this work was to study and understand the interaction that occurred between an acid solution spilled from Buenavista del Cobre Mine and the soils located in the Bacanuchi River area. The question put forward in this work was: if the soils of the area were able to cushion the impact of the acid solution?. Two soil profiles were examined: Profile 8A, was located on the riverbank and was affected by the spill, whilst Profile 8B, located on the first terrace of the river valley, remained intact. Both soils profiles were chemically characterized. An additional three surface samples (0–30 cm) were taken for geoavailability tests (RBI, SB2, belonging to Profile 8B, and SB3, belonging to Profile 8A). Two further samples, representing typical unaltered soils of profiles 8A and 8B, were taken for their micromorphological study. The results showed a difference between the two profiles, with profile 8A having more acidic pH, greater electrical conductivity, and higher concentrations of Fe, Pb, Cu and As than profile 8B. The geoavailability test showed that the elements enriched in SB3 were stable and not available to the aqueous phase. The soils of Bacanuchi River contain carbonates, which interacted with the acid solution and stabilized the potentially toxic elements presents in the spilled acid solution. This interaction with carbonates promoted a new minerals formation such as gypsum and copiapite. So, the release of contaminants from soil to surface and ground waters is improbable, unless the redox conditions change or a new spill occurs releasing the potentially toxic elements (PTE) to the environment. In this work we show the importance of pedogenic carbonates in soils of arid and semi-arid environments; these carbonates represent a natural geochemical barrier, that can prevent the migration of PTEs in mining areas.

Key words: soils; secondary carbonates; acid solution; potentially toxic elements.

## RESUMEN

*El objetivo principal de este trabajo es estudiar y comprender la interacción que se produjo entre una solución ácida, derramada de la mina Buenavista del Cobre, y los suelos ubicados en el área del río Bacanuchi. La pregunta de investigación fue: ¿los suelos en el área fueron capaces de amortiguar el impacto del paso de la solución ácida?. Dos perfiles de suelo fueron estudiados y caracterizados químicamente. El perfil afectado, 8A, se encuentra en la ribera del río y el perfil no afectado, 8B, ubicado en la primera terraza del río. Además, se tomaron tres muestras superficiales (0–30 cm) RBI, SB2 (que pertenecen a 8B) y SB3 (que pertenece a 8A), para las pruebas de geodisponibilidad. Finalmente, se tomaron dos muestras inalteradas de los perfiles 8A y 8B para su estudio micromorfológico. Los resultados mostraron una diferencia entre los dos perfiles. El perfil 8A presentó un pH ácido, una conductividad eléctrica mayor y altas concentraciones de Fe, Pb, Cu y As en comparación con 8B. La geodisponibilidad mostró que los elementos enriquecidos de SB3 eran suficientemente estables y no estaban libres en la fase acuosa. La interacción con carbonatos presentes en los suelos formó nuevos minerales tales como yeso y copiapita. Los suelos del río Bacanuchi presentan carbonatos, los cuales interactuaron y estabilizaron a los elementos tóxicos presentes en la solución ácida. De acuerdo a los resultados obtenidos de geodisponibilidad, sería muy difícil que los elementos potencialmente tóxicos (EPT) se liberen a la fase acuosa; al menos, que las condiciones redox cambien o un nuevo derrame ocurra provocando la liberación de los EPT al ambiente. En este trabajo se muestra la importancia de los carbonatos pedogénicos en suelos de ambientes áridos y semiáridos; estos carbonatos representan una barrera geoquímica natural que puede prevenir la migración de los EPT en áreas mineras.*

Palabras clave: suelos; carbonatos secundarios; elementos potencialmente tóxicos; solución ácida.

## INTRODUCTION

Acid mine drainage (AMD), and its associated technical issues, is globally recognized as the most serious environmental problem related to the mining industry. AMD includes solutions characterized by low pH and high concentrations of heavy metals and other toxic elements that are generally persistent, non-degradable, and can severely contaminate the surface, including soils, and the groundwater (Akcil and Koldas, 2006; Islam and Park, 2012; Macias *et al.*, 2012). AMD generation is one of the main reasons for human-induced transformations in the soils of mining districts (Volke *et al.*, 2005; Arocena *et al.*, 2012).

In Mexico, the largest Cu deposits are located in the Cananea mining district in the state of Sonora. Production from this mining district accounts for 400000 tons of Cu per year (Valencia *et al.*, 2006). In this context, the Buenavista del Cobre Mine is considered to be the fourth most important mine in the world.

In 1984-1985 in the Cananea district, high concentrations of potentially toxic elements were reported from the surface water and sediments. Their presence was related to the dumping and infiltration of acid solutions from the mines into the riverbeds of the Bacanuchi and Sonora Rivers (Gómez *et al.*, 1990; Gómez *et al.*, 1993). These wastes promoted high levels of ions such as Cu, Pb, Zn, Mn and  $\text{SO}_4^{2-}$ , that exceeded the maximum permissible limits and these concentrations can cause health problems to the inhabitants who live near the river.

On 6 August 2014, about 40000 m<sup>3</sup> of technical acid solution, for copper extraction, were spilled from the Tinajas 1 Dam, of the Buenavista del Cobre copper mine, into the Tinajas stream (17.6 km), the Bacanuchi River (64 km) and the Sonora River (190 km). Gutierrez-Ruiz y Romero (2015) mention that The Comisión Nacional del Agua (CONAGUA) reported the potentially toxic elements (PTE) concentrations in the acid solution as: Fe = 1080 mg/L, Al = 461 mg/L, Cu = 114 mg/L, Mn = 98 mg/L, Zn = 51 mg/L, As = 42.7 mg/L, Ni = 11 mg/L, Cd = 7.8 mg/L, Pb = 2.5 mg/L, and Cr = 1.5 mg/L (Gutierrez and Romero, 2015). The private laboratory ABC Analytic (2014) also reported high concentrations of PTEs (Al, As, Ba, Cd, Cu, Cr, Fe, Mn, Hg, Ni, Pb, Sb, and Zn) in surface and groundwater samples obtained from the Sonora River basin after the spill. Three months later, all the PTEs concentrations were below the maximum permissible limits set by the Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994 (Mexican Official Norm NOM-127-SSA1-1994; ABC Analytic Report, 2014). The concentrations of Fe, Al, and Mn were high, but their concentrations were considered to be natural and associated with the clay fraction ( $\leq 0.45 \mu\text{m}$ ).

Additionally, Rivera-Uria *et al.* (2018) studied the micromorphology of the soils affected by the spill. These authors identified changes in color, acid pH and the precipitation of ferruginous material associated with the formation of gypsum. The micromorphometric quantification of this precipitation showed an increase associated with the effect of the acid solution from the mine. Herein, the working hypothesis is that carbonates present in the soils and sediments of the Bacanuchi River and its environment had the capacity to neutralize the spilled acidic waters. As a consequence, the heavy metals present in the acid solution were immobilized by different mechanisms, mainly precipitation, thus decreasing their concentrations in the solution.

There are quite few studies of contamination caused by the catastrophic mine spills of the scale comparable with that of Buenavista del Cobre mine in 2014. The investigations of these events focused on the metal concentrations in water and suspended sediments as a consequence of spills from acid mine drainage such as the case of the Gold King mine, New Mexico (Rodríguez-Freire, 2016) and de Zarza mine, Spain (Olias *et al.*, 2019). However, the role of the soil mantle

and particularly of the soil components in the area affected by the spills were not investigated. Therefore, little is known about the interaction of a technical acid solution with different types of soils.

This paper considers the interactions of the acid solution released into the Bacanuchi River in the Cananea mining district during an operational collector leaching failure in August 2014 with the soils and surface sediments of the river valley. The purpose of the study was to determine the physicochemical changes in Bacanuchi River soils and sediments that were influenced by the interaction with the acid solution, and the mechanism of immobilization of PTEs from that solution.

## MATERIAL AND METHODS

### Environmental setting of the study area

The study area was located in the valley of the Bacanuchi River, a tributary of the Sonora River (Figure 1). The geology of the region includes a Proterozoic basement, overlain by Mesozoic plutonic, volcanic and sedimentary rocks (Anderson and Silver, 1979), with porphyry intrusions. During the Cretacic, magmatic activity produced the emplaced of magmatic/hydrothermal Cu-Mo and related deposits.

These deposits have been mined for several centuries, but such activities intensified since middle of the 20th century (Bracamonte *et al.*, 1997). One of the biggest and most important mining districts is Cananea, where the Buenavista del Cobre Mine is located. Here, the porphyry-related mineralization of Cu-Mo-W is most abundant (Valencia *et al.*, 2007), and accounting for 7,140 Mt of ore at 0.42 % Cu and 0.008 % Mo (Singer *et al.*, 2005). Additionally, Zn-Pb-Cu skarns and high-grade sulfide and Fe oxide deposits are present (Meinert, 1982).

The basin of the Sonora River has an area of 3,0913 km<sup>2</sup>. The Bacanuchi River is located in the northern part of this basin, and extends for 64 km, forming a tributary that flows into the Sonora River. The climate of this region is semi-dry to dry. Predominant soils are Regosols and Leptosols, less common are Phaeozems, Calcisols, and Fluvisols.

### Fieldwork and sample collection

Samples of the acid solution and the sediment (SED1) from the Tinaja 1 Dam were collected 10 weeks after the August discharge event (on 23 October 2014). The acid solution was stored in a bottle composed of high-density polyethylene, having been filtered through with a 0.45  $\mu\text{m}$  nitrocellulose membrane, and was chilled until the analysis.

The sediment, obtained from the deepest area of the Tinaja 1 Dam, was collected using a handled bottle. The liquid was discarded and the solid was preserved in a polyethylene bag.

Soil and sediment samples were collected along the first terrace of the Bacanuchi River. As reported by Rivera-Uria *et al.* (2018), one of the main observations made in the fieldwork was a change in soil color, whereby a yellow-orange color appeared on the surface of the soil profiles, which was not present in the natural (unaffected) surrounding soils. This was the first criterion used to distinguish between affected and unaffected sediments and soils as a guide in the sampling procedure.

Profile 8A and the sample SB3 were considered to represent affected soil, while the profile 8B and samples SB2 and RB1 were considered to be unaffected. The samples were taken from the river bank 8A and 8B (1.5 m from 8A, on the first river terrace) and from the center of the river channel RB1 (Figure 2a). At locations 8A and 8B, two profiles were dug to a depth of 70 and 100 cm, respectively. Samples from these profiles were taken every 10 cm. Additional surface samples (0-30 cm)



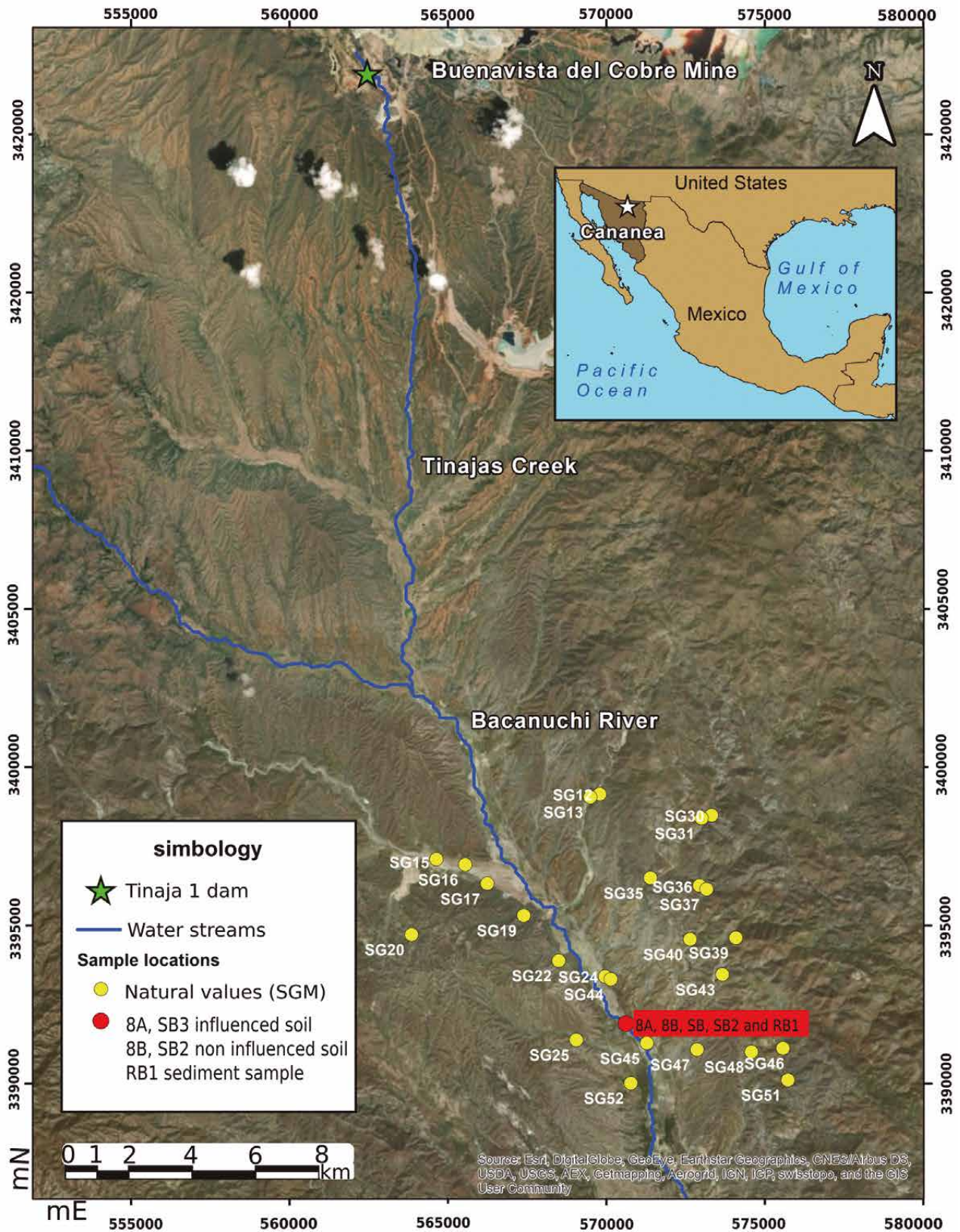


Figure 1. Study area: location Buenavista del Cobre Mine, profiles 8A, 8B, SB2, SB3, RB1. Points of the natural values according to SGM (2007). Location of the Tinaja 1 dam. Source: ESRI, DigitalGlobe (2015) [Satellite Imagery]. Software: ArcGIS [GIS software]. Version 10.2 Redlands, CA: Environmental Systems Research Institute, Inc., 2014.

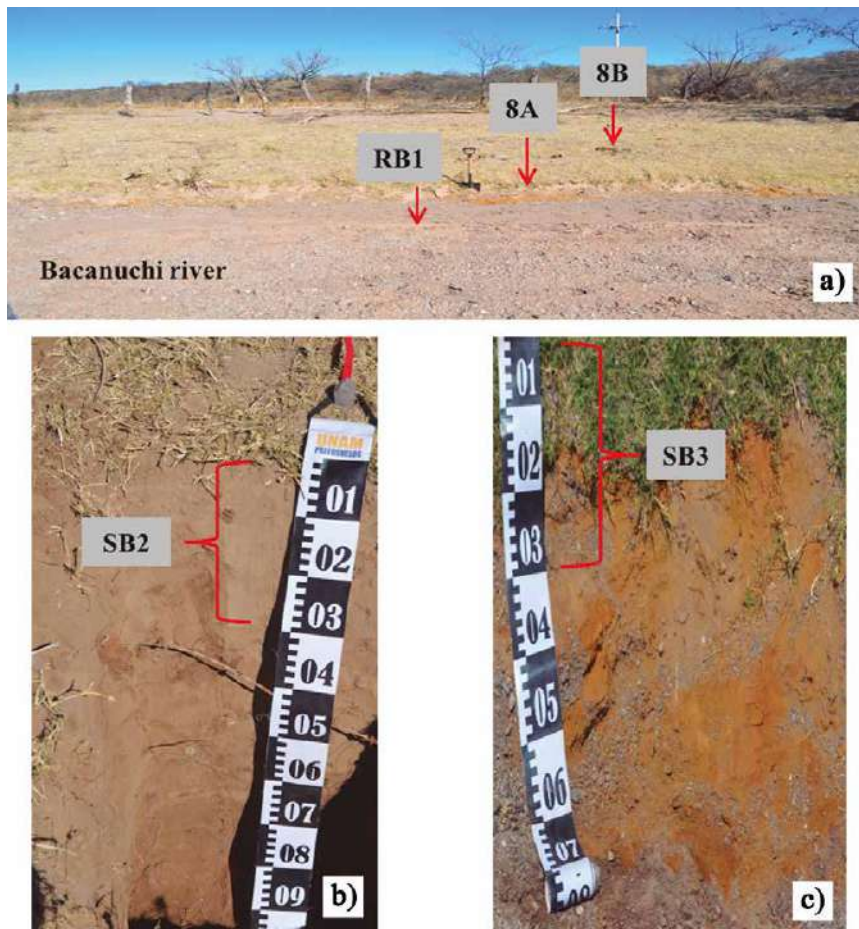


Figure 2. a) Landscape, Bacanuchi River and samples sites. b) Profile 8B and SB2 sample. c) Profile 8A and SB3 sample. Scale in cm.

were obtained from locations 8B and 8A, labeled SB2 (Figure 2b) and SB3 (Figure 2c), respectively. SB3 displayed the most contrasting colors, while SB2 showed similar colors to the soils in the neighboring areas.

#### Microscopic techniques

To produce fine thin-sections, two samples with original structure were taken from SB2 and SB3, air dried and subsequently impregnated with polyester resin. After their hardening, the blocks were cut to a thickness of 30  $\mu\text{m}$ . Each thin-section was covered with glass coverslip. For the micromorphological analysis, an Olympus BX50 petrographic microscope was used.

In Addition, an elementary analysis was carried out on polished surfaces obtained from the two blocks of soil impregnated with resin. These were polished with diamond abrasives of 1 and then 0.5  $\mu\text{m}$ , and then coated with graphite. For this analysis, a JEOL JXA-8900R scanning electron microscopy (SEM), equipped with energy dispersive X ray spectroscopy (EDS) was used. The results presented are in percentage weight.

#### Geochemical characterization

The soil and sediment samples were dried at room temperature and then sieved so as separate out the coarse fraction (> 2 mm). Subsequently, the < 2mm fraction was prepared for laboratory analysis.

The pH and electrical conductivity (EC) were determined directly from sample acid solution. For the soil and sediment, in a 1:5 mixture of soil:solution using ultrapure water; this was shaken for 1 h. The measure

of pH was determined using a calibrated pH-meter (Denver Instrument Ultrabasic) and the EC was measured using Oakton 700 equipment.

The concentrations of the PTEs (Al, As, Cd, Cr, Mn, Ni, Pb, and Zn) in the acid solution were determined by inductively-coupled plasma optical emission spectroscopy (ICP-OES) using Perkin Elmer Model 8300DV equipment with a cyclonic spray chamber. The concentrations of the major ions ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ) were determined by ionic chromatography using a Metrohm 883 Basic IC Plus.

The Fe speciation was determined by spectrophotometry for complexes of  $\text{Fe}^{2+}$ , using 1,10-phenanthroline. Total  $\text{Fe}^{3+}$  was determined to be the difference between the total Fe reduced by hydroxylamine and  $\text{Fe}^{2+}$ .

For the soils and sediments, the concentrations of the major elements and trace elements were determined by X-ray fluorescence. A Rigaku Primus II ZSX with pressed sample pellets was used for the major ion determination, and a portable Thermo Scientific Niton FXL 959 was used for trace element determination.

For the mineralogical identification of the soils and sediments, X-ray diffraction (XRD) was employed, using an Empyrean diffractometer with Cu X-ray radiation was used. Prior to this analysis, the samples were ground and homogenized with an agate mortar.

#### Geoavailability test and sequential extraction for determining the geochemical distribution of selected elements

Geoavailability is the susceptibility and availability of a resident mineral phase(s) to alteration and weathering reactions (Smith and Huyck, 1999). The geoavailability of the soil and sediment samples was



estimated by soluble extraction in equilibrium with CO<sub>2</sub> at pH = 5.5, with agitation for 18 h at a ratio of 1:20 of soil:extractant, according to Norma Oficial Mexicana NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004 (Mexican Official Norm NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004). The extractant was filtered through a 0.45 µm nitrocellulose membrane, then refrigerated at 4 °C until analysis.

Trace element analysis was performed by ICP-OES. The major elements analysis was performed using ionic chromatography with an 883 Basic IC Plus Metrohm.

Prior to the sequential extraction, X-Ray Fluorescence (XRF) was used to determine the relative importance of the analyzed elements in the whole affected and unaffected samples (SED1, SB2 and SB3). Based on this pre-analysis, the elements selected for sequential extraction were As, Cu, Fe, Pb, Mn, and Zn.

For this analysis, the samples were dried at 40 °C for 72 h, then sieved to separate out the coarse fraction (> 2 mm). Subsequently the samples were ground in an agate mortar and homogenized.

For the extraction procedure, 1 g of sample was weighed in a centrifuge tube with a flat bottom (polypropylene, 50 mL). The sample was heated in a digestion system using an Environmental Express HotBlock to control the temperature. Between each successive extraction, separation was stimulated by centrifuging for 30 min at 5 °C in a Centurion Scientific Ltd Model Pro-Research. The supernatant was removed using a Pasteur pipette, and preserved in a refrigerator at 4 °C until analysis by ICP-OES. The only exception was for residual 2 (R2) (VII), which was analyzed by XRF using a portable Thermo Scientific Niton FXL 959. The extraction process for the samples is shown in the Table 1.

**RESULTS**

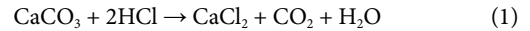
**Characterization of the acid solution, sediments, and soils**

The acid solution had a reddish-yellow color (Munsell Color, 2013). The sediment (SED1) from the base of the dam also had a reddish yellow color and a clayey texture.

The affected soil from profile 8A comprised a 70 cm-thick AC horizon, with a sandy texture. It had a very friable granular-subangular blocky structure and did not show any reaction with 10 % hydrochloric acid (HCl), this latter qualitative result indicated an absence of CaCO<sub>3</sub>.

The surface of the profile had a reddish-yellow color. After cleaning of the first 10 cm, this color changed into pale brown. The soil was classified in the field as a calcic Regosol.

The unaffected soil of the profile 8B contained A and AC horizons. The A horizon (0–10 cm) had a light brown color and a very friable granular structure, with very fine roots. The reaction with 10 % hydrochloric acid (HCl) was positive. The AC horizon (10–100 cm) was also light brown in color and had a loose sandy texture. The structure was poorly developed, and it was possible to observe alluvial layering. Soil material reacted with 10 % hydrochloric acid (HCl). The positive reactions in the two horizons indicated the presence of CaCO<sub>3</sub>, the effervescence being from released CO<sub>2</sub> as demonstrated by the following reaction:



Based on these properties, profile 8B was classified as a calcic Fluvisol.

Sample RB1 from the riverbed had a coarse texture with large amounts of gravel and sand, and was mainly brown in color. There was no evidence of the reddish-yellow coloration associated with the spill. This sample showed a strong reaction with 10 % hydrochloric acid (HCl), confirming the presence of carbonates. Sample SB2 was sandy, had a light brown color, and a positive reaction with 10 % hydrochloric acid (HCl). In contrast, sample SB3 had a reddish-yellow color and a negative reaction to the 10 % hydrochloric acid (HCl), similar to the profile 8A.

The acid solution had a pH of 2.3 and an EC of 5910 µS/cm (Table 2) with the highest chemical concentrations ranked as: SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> > Fe<sup>3+</sup> > Al > Cu > Mg > Mn > Ca > Zn; and lowest concentrations as: Cl > F > Na > K > Ni > Cd > As > Pb > Cr.

The sediment sample from Tinaja 1 (SED1) had chemicals properties similar to the acid solution, with a low pH value (2.9), high CE (5911 µS/cm) and relatively high concentrations of PTEs (Fe = 9.3 % w/w, As = 165 mg/kg, Cu = 1292 mg/kg, Pb = 140 mg/kg, Mn = 1192 mg/kg and Zn = 551 mg/kg). The mineralogical assemblage identified by XRD included quartz, muscovite, labradorite, montmorillonite, alunite, anhydrite, jarosite, goethite, hematite, and birnessite (Table 3).

Profile 8A (affected soil) had acidic pH values, ranging from 4.5

Table 1. Procedure for sequential extraction used in this study.

Geochemical fraction	Extractable agents and conditions	Reference
Exchangeable (I)	8mL de 1 M NaOAc, pH= 8.2, orbital shaking 250 rpm, 60 min.	(Tessier et al., 1979)
Acid soluble (II) (Bound to carbonate)	The residue from (I) was leached with 8 mL of buffer solution 1 M of CH <sub>3</sub> COO/ CH <sub>3</sub> COOH, pH=5 with orbital shaking 250 rpm for 5 h.	(Tessier et al., 1979)
Easily reducible (III) (Bound to Fe poorly crystalline)	The residue from (II) was leached with 20 mL of 0.25 M de NH <sub>2</sub> OH-HCl/ 0.25 HCl 50°C for 30 min.	(Chao and Zhou, 1983)
Moderately reducible (IV) (Bound to crystalline Fe and Mn oxides)	The residue from (III) was leached with 20 mL of 0.25 M NH <sub>2</sub> OH-HCl and 25 % de acetic acid with heating to 96 °C with occasional agitation for 6 h.	(Tessier et al., 1979)
Moderately and poorly oxidizable (V) (Bound to refractory organic compounds and sulfides)	To the residue from (IV) was added 3 mL 0.02 M de HNO <sub>3</sub> and 5 mL 30 % H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> adjusted to pH = 2 with heating to 85 °C for 2 h with occasionally agitation. After that, 3 mL 30 % H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> was added and the sample was heated for 3 h. Finally, after cooling was added 5 mL of 3.2 M NH <sub>4</sub> OAc in 20 % de HNO <sub>3</sub> for 30 min. The sample was completed to 20 mL with ultrapure water.	(Gupta and Cheng, 1975)
Residual 1 (VI) (aqua regia extractable HNO <sub>3</sub> /HCl)	The residue from (V) was leached with 3mL HCl 37 % and 9 mL HNO <sub>3</sub> 70 % and heat by microwave at 180 °C for 10 min. The extractable was filtrate with qualitative filter 5 and it was diluted to 50 mL	(US EPA, 1994)
Residual 2 (R2) (VII) Mineral lattices. Strongly bounded to silicates (R2)	The residue from (VI) was dried at 105 °C for 24 h.	(US EPA, 2007)

Table 2. Comparison of geochemical characterization of acid solution spilled in this study and data reported by ABC Lab. (2014).

Parameter	Concentration determined in this study (mg/L)	Concentration determined by ABC Lab., 2014 (mg/L)
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	5888.70	ND
Fe <sup>3+</sup>	1016.70	1080.00
Fe <sup>2+</sup>	12.00	ND
Al	392.80	461.00
Cu	320.80	114.00
Mg <sup>2+</sup>	184.00	ND
Mn	163.49	98.10
Ca <sup>2+</sup>	83.40	ND
Zn	72.19	51.00
Cl <sup>-</sup>	36.8	ND
F <sup>-</sup>	10.90	ND
Na <sup>+</sup>	9.22	ND
K <sup>+</sup>	3.66	ND
Ni	1.90	11.00
Cd	1.00	7.76
As	0.88	42.70
Pb	0.31	2.50
Cr	0.20	1.54

ND: no determined.

to 6.7, and a variable EC, ranging from 421 to 2390  $\mu\text{S}/\text{cm}$  (Figure 3a and 3b). This profile also showed high concentrations of Fe from 4.07 to 6.4 % w/w (Figure 3c), Cu from 149 to 1387 mg/kg (Figure 3d), Pb from 53 to 69 mg/kg (Figure 3e), As from 30 to 120 mg/kg (Figure 3f), and Zn from 108 to 425 mg/kg (Figure 3g).

Sample SB3 (affected) had a pH of 5.6, and the EC was 1257  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ; moreover, they had high concentrations of Fe = 5.7 % w/w, Al = 8.5 % w/w, As = 58 mg/kg, Cu = 647 mg/kg, Cr = 161 mg/kg, Pb = 85 mg/kg, and Zn = 343 mg/kg.

The minerals identified by X ray diffraction were plagioclase, quartz, potassium feldspar, and phyllosilicates (peaks at 10 Å and 14 Å), but the most important detected neoformed minerals were gypsum and traces of copiapite (Table 3).

Profile 8B (unaffected), located just 1.5 m from 8A, showed quite a different composition. The pH was more basic, ranging from 7.9 to 8.4, and the EC was much lower (54–107  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ). The chemical composition included low contents of Fe from 3.6 to 4.8 % w/w, Pb from 37 to 55 mg/kg, Cu from 63 to 112 mg/kg, and As from 24 to 30 mg/kg. In contrast, this profile had a high concentrations of Ca from 16856 to 34424.7 mg/kg (Figure 3h).

The samples SB2 and RB1 (unaffected) were more basic with pH values of 8.8 and 9.1, respectively, and EC values of 49.4 and 50.9  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , respectively. SB2 had low concentrations of Fe = 4.4 % w/w, Al = 7.7 % w/w, Pb = 81 mg/kg, As = 34 mg/kg, Cu = 100 mg/kg, Cr = 81 mg/kg, and Zn = 180 mg/kg. Similarly, RB1 also contained low concentrations of Fe = 3.8 % w/w, Al = 7.7 % w/w, Pb = 51 mg/kg, As = 25 mg/kg, Cu = 118 mg/kg, Cr = 85 mg/kg, and Zn = 160 mg/kg.

The mineralogical analysis of both samples revealed similar minerals: intermediate plagioclase, quartz, potassium feldspar, phyllosilicates ( $\approx 10$  Å, 14 Å), and the presence of calcite (Table 3).

The values of the major and trace elements from sample SB3 along with those published by the Servicio Geológico Mexicano (2007), which analyzed samples from 25 locations around the area, in order

to determine whether SB3 had above background level values are presented in the Figure 1. The comparison of the results showed high concentrations of the major elements Al, Fe, K, Na and Mg (Figure 4a) and trace elements: As, Cu, Cr, Zn and Pb (Figure 4b).

### Microscopic characterization of soil materials

The micromorphological study in the sample SB3 (affected soil) displayed a subangular blocky structure, with evidence of microlaminations, which were mainly presented in the fine fraction (silt and clay). Carbonates were not identified, but a very fine material with reddish-brown coloration was found surrounding the pores and minerals (Figure 5a).

By SEM-EDS analysis was identified Fe (88 % w/w), S (7.1 %), Al (1.7 %), Ca (0.6 %), and other elements (2.1 %) (see Figures 5b and 5c). The minerals detected here included: titanomagnetite (Fe<sup>2+</sup>(Fe<sup>3+</sup>Ti)<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) with Fe (84.2 %), Ti (10 %), Si, (2.1 %), Ni (1.4 %), Ca (0.1 %), and other elements (2.2 %); barite (BaSO<sub>4</sub>) with Ba (50.5 %), Ti (23 %), S (13.2 %), Si (6.2 %), Al (1.8 %), Fe (2.6 %), Ca (0.9 %), and other elements (1.8 %); illite ((K, H<sub>3</sub>O) Al<sub>2</sub>(Si<sub>3</sub>Al) O<sub>10</sub>(H<sub>2</sub>O, OH)<sub>2</sub>) with Fe (32.1 %), Si (35.4 %), Al (16.5 %), K (6.6 %), Mg (5.05 %), Mn (1.8 %), Ca (0.7 %) and other elements (1.4 %). It is important to note that the Ca concentration was relatively much lower that of the unaffected soil (SB3).

The micromorphological study showed samples with a subangular blocky structure with granular areas and displayed fragments of fine carbonates in SB2 (unaffected; Figure 5d), as well as root fragments in varying degrees of degradation. Small areas of microlamination were also observed. The minerals, such as plagioclase and quartz, were mainly rounded with the coatings of Fe oxy-hydroxides and clay.

SEM-EDS analysis indicated high concentrations (% w/w) of Ca (46 %), Si (24.7 %), Al (17.1 %), Fe (4.6 %), K (3.2 %), and other elements (4.2 %) in the matrix of the soil (see Figure 5e and 5f). Minerals with high concentrations of Ca (98.8 %) and low concentrations of Mg (0.026 %), Al (0.137 %), Si (0.032 %), (0.26 %), Cr (172 %), and Mn (0.540 %) were also identified.

### Geoavailability test

Following agitation, the pH in samples RB1 and SB2 fell from 9.1 and 8.8, respectively, to 7.7; thus, maintaining their basic characters. The EC increased from 50.9 and 49.4 mS/cm to 79.1 and 68.3 mS/cm, respectively.

The elements occurring in concentrations above the natural background values in sample SB3 (Al, As, Cr, Pb, and Zn) had fallen below

Table 3. Chemical and XRD Results.

Sample	HCl 10 %	pH	CE mS/cm	color	X Ray Diffraction
RB1	positive	9.1	50.9	7.5 YR 6/6	Intermediate plagioclase, quartz, potassium feldspar, phyllosilicates ( $\approx 10$ Å, 14 Å) and calcite.
SB2	positive	8.8	49.4	7.5 YR 6/3	Intermediate plagioclase, quartz, potassium feldspar, phyllosilicates ( $\approx 10$ Å, 14 Å) and calcite.
SB3	negative	5.6	1257.0	7.5 YR 6/6	Intermediate plagioclase, quartz, potassium feldspar, phyllosilicates ( $\approx 10$ Å, 14 Å), gypsum and copiapite.
SED1	negative	2.9	5911.0	7.5 YR 6/5	Quartz, muscovite, labradorite, montmorillonite, alunite, anhydrite, jarosite, goethite, hematite and birnessite.

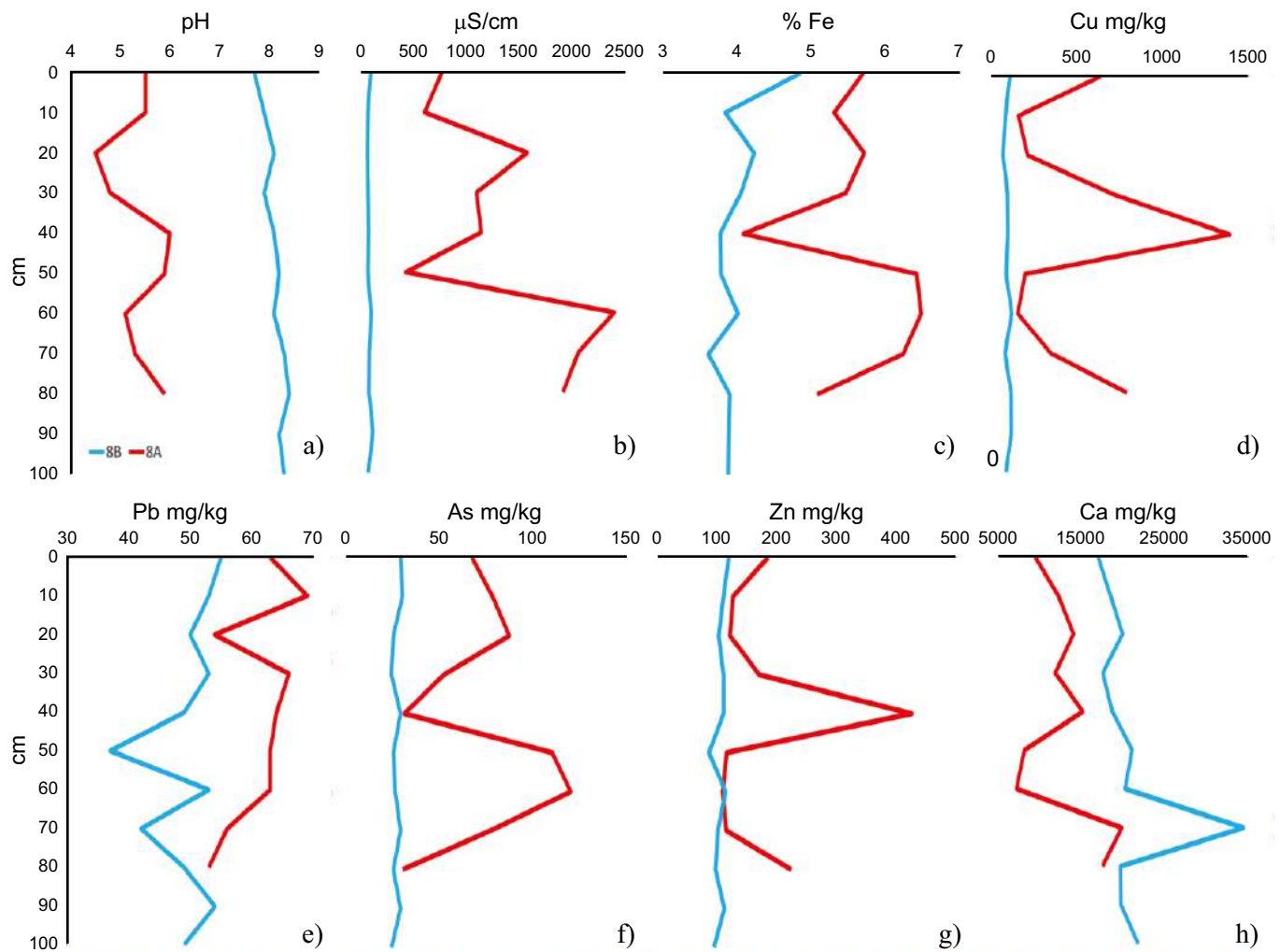


Figure 3. Chemical results of profiles 8A and 8B. Fe in % w/w.

the detection limit, suggesting stability to the solid phases. The Fe concentration was 0.009 mg/l, which was lower than that found in the RB1 and SB2 samples. Similarly, the Cu concentration of 0.007 mg/l was the same as in the sample SB2 but lower than in RB1. By contrast, the concentration of  $\text{SO}_4^{2-}$  remained high in SB3 (6.34 mmol/L), compared to the other two samples 0.01 mmol/L (Table 4).

Finally, sample SEDT1 from the Tinaja 1 dam, showed the highest concentrations of Al (233.58 mg/L), Cd (0.318 mg/L), Fe (69.73 mg/L), Mn (40 mg/L), Ni (0.757 mg/L), and Zn (16.58 mg/L), indicating that all these elements had passed to the aqueous phase. In contrast, As, Cr and Pb were below the detection limit, and were thus not released to the aqueous phase during or after the test (see Table 4).

#### Geochemical distribution of selected elements

The distribution of the main elements associated with the acid solution from the spill in the geochemical fractions of soil and sediment samples is shown in Figure 6. The samples that were affected by the acid solution had a potentially high mobility of As (exchangeable, acid-soluble, oxidizable and easily and moderately reducible) in the range of 29.75–38.25 %; whereas, in the unaffected samples, the value was 16.34 % (Figure 6a). For the affected samples the potential mobility of Cu was in the range of 67.62–61.89 %, and was mainly associated with the moderately reducible, acid soluble and exchangeable fraction,

whereas in the unaffected samples, the mobilized fraction was only 22.21 % (Figure 6b).

For influenced samples, the potentially mobilized Fe was in the range of 23.22–38.25 %, while in the uninfluenced samples it was 15.89 %. The main differences occurred in the readily reducible fraction, which SB2 was 5.7 % less than in SB3, and in the presence of acid-soluble Fe of 0.61–4.03 % (Figure 6c).

For the affected samples, potentially high mobility of Mn was in the range of 36.73–71.69 %, while in the unaffected samples, it was 76.17 % (Figure 6e).

In the affected samples, potentially high mobility of Zn was in the range of 42.78–37.30 %, mainly associated with the moderately reducible, acid-soluble and exchangeable fraction, compared to 40.62 % in the unaffected samples (Figure 6f).

## DISCUSSION

### Geochemical characterization of spilled acid solution

The acid solution spilled in and around the Bacanuchi and Sonora Rivers showed similar concentrations of Fe and Al to those ABC Analytic report in 2014. In this solution, the sulfate anion was the most significant (5888.7 mg/L). The acid solution had a low pH of 2.3 a high

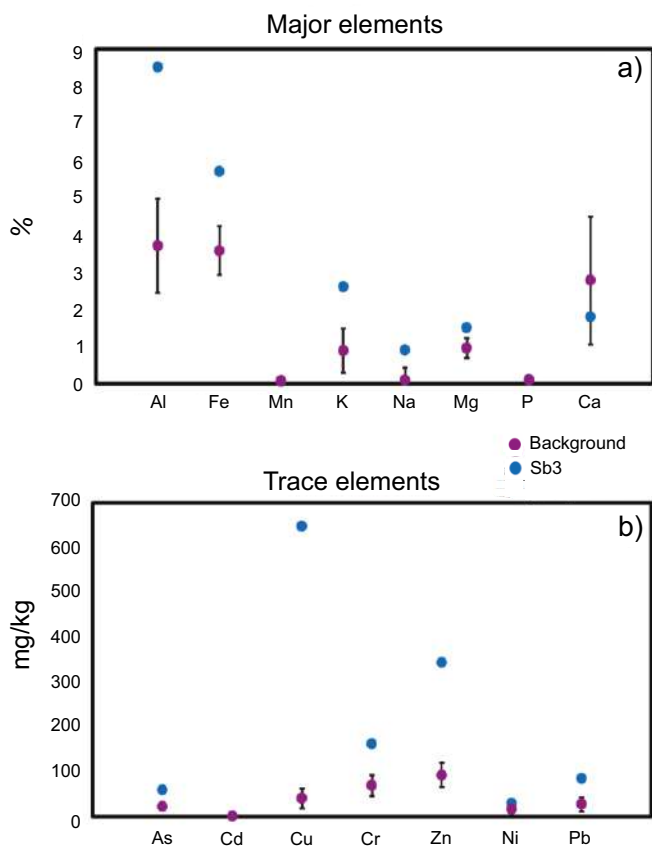


Figure 4. Average and standard deviation of the points of background values opposite impacted soil sample SB3. a) major elements (% w/w), b) trace elements.

EC values of 5910  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , similar to the composition of the AMD.

A change in the composition of the original acid solution, sampled 10 weeks after the event, was observed, including a decrease in the concentrations of Ni, Cd, As, Pb, and Cr. This can be attributed to the natural reactions of these elements producing precipitation, which was reported as the immobilization of Ni, Cd, As, and Pb in the presence of Fe and sulfate (jarosites, Fe oxides) by Zhixun *et al.* (1997), Lee and Sanders (2003) and Romero *et al.* (2010). We speculate that most of these reactions occur in the soils of the river basin affected by the spill and are manifested by the change of morphological, physical and chemical characteristics of profiles discussed below.

#### Physicochemical differences between the properties in the of affected and unaffected soils

The color is one of the most obvious differences between the affected and unaffected soils. Profile 8A, which was considered to be the most altered, exhibited orange colors in contrast to the light brown of the profile 8B (unaffected) profile; however, this difference is only qualitative, and should be viewed as only a preliminary criterion.

Profile 8A was acidic and had relatively very high EC with elevated concentrations of Fe, As, Cu, Pb and Zn and the micromorphology study indicated presence of fines precipitations of Fe coating minerals and infilling the pores. These fine precipitations are associated with concentrations of sulfur, according to the SEM study. On the contrary, the profile 8B had much lower concentrations of these mentioned elements and a lower electrical conductivity, while the pH was more basic.

Similar tendency of the downstream decrease of metal (Cu, Pb, Zn) concentrations was observed in the other contaminated semiarid catch-

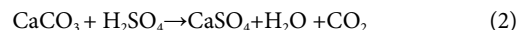
ment area - Animas River valley (New Mexico), affected by the Gold King Mine spill (Rodríguez-Freire 2016). The authors also explained this phenomenon by co-precipitation of metals with the neo-formed iron oxides and jarosite, however they did not consider the possible role of soil components, especially carbonates, in this process. Similarly, another spill of acid mine drainage in the Zarza mine, Spain identified the decrease of toxic elements such as Fe, Cr, Pb and As along the Odiel river, suggesting processes of precipitation/co-precipitation and sorption by the sediments from the river (Olias *et al.*, 2019).

We assume that precipitation/co-precipitation processes responsible for decrease of dissolved forms of metal contaminants are to large extent provoked and controlled by the reaction between acid solution of the spill and carbonates present in the soils of the affected valley.

#### Chemical reaction between pedogenic carbonates and acid solution

Limestone ( $\text{CaCO}_3$ ) is used as passive treatments for AMD and acid solutions, because it has a strong neutralizing effect, thereby promoting the precipitation of the PTEs (López *et al.*, 2002; Simate and Ndlovu, 2014). The limestone neutralizing effect has been proven in laboratory experiments via various methods. Offedu *et al.* (2015) neutralized synthetic acid leachates using limestone, demonstrating that the interaction between the limestone and the leachates promoted limestone dissolution, increased pH, the precipitated Fe and Al as oxyhydroxides, and the formed gypsum. Corrales and Romero (2013) precipitated Fe, Al, Si, As, and Cu from AMD from a silver mine in Taxco, Mexico. Their results also showed an increase in pH (from 2.6 to 7) and gypsum formation. In pedogenic carbonates, Rivera-Uria *et al.* (2018), demonstrated (using a column test) that the interaction of secondary carbonates and the acid solution promoted the precipitation of PTEs and the formation of secondary minerals, such as gypsum and jarosite.

The acid solution from the Buenavista del Cobre Mine was characterized by low pH, high EC, high sulfate, and high concentrations of PTEs. Thus providing an opportunity to show the effect of the carbonates on the precipitation of the PTEs in the natural environment. Profile 8A contained carbonates, as did profile 8B and sample RB1; however, contact with the acid solution caused changes in the soil. Interaction between the (basic) carbonates and the acid solution promoted the dissolution of the carbonates and increase in the pH of the solution, as represented in reaction (2). The micromorphology and XRD provided further evidence of the absence of carbonates (calcite) in sample SB3 (Table 3). On the other hand, the high concentrations of  $\text{SO}_4^{2-}$  (from sulfuric acid) in the acid solution and the Ca liberated from calcite, promote the precipitation of gypsum, which was identified by XRD.



Copiapite was another mineral identified by XRD; however, it was only found in low concentrations. The copiapite group contains hydrated double sulfate of trivalent metals (Fe, Al) and divalent metals (Mg, Fe, Zn) and can precipitate by the hydrolysis of the  $\text{Fe}^{3+}$ . Chemically it is represented as  $\text{AFe}^{3+}(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ , where  $\text{A} = \text{Mg}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Al}^{3+}$  or  $\text{Fe}^{3+}$  (Rull *et al.*, 2014).

On the other hand, during the carbonate dissolution (reaction 2) the immediate chemical effect was an increase in pH of the solution and the precipitation of metals. The strong link between metal solubility and the pH of the medium is well known, especially in oxidizing environments (Tack *et al.*, 1996). Kalin *et al.* (2006) document that Fe and Al precipitate at  $\text{pH} > 3$ , and Cu at  $\text{pH} > 5$ . The pH also promotes the adsorption and co-precipitation of As, Cr, Pb, and Zn (Cravotta and Kay, 1999). Sample SB3 displayed elevated concentrations of Al, Fe, As, Cu, Cr, Pb, and Zn that were related to the change in pH and subsequent precipitation.

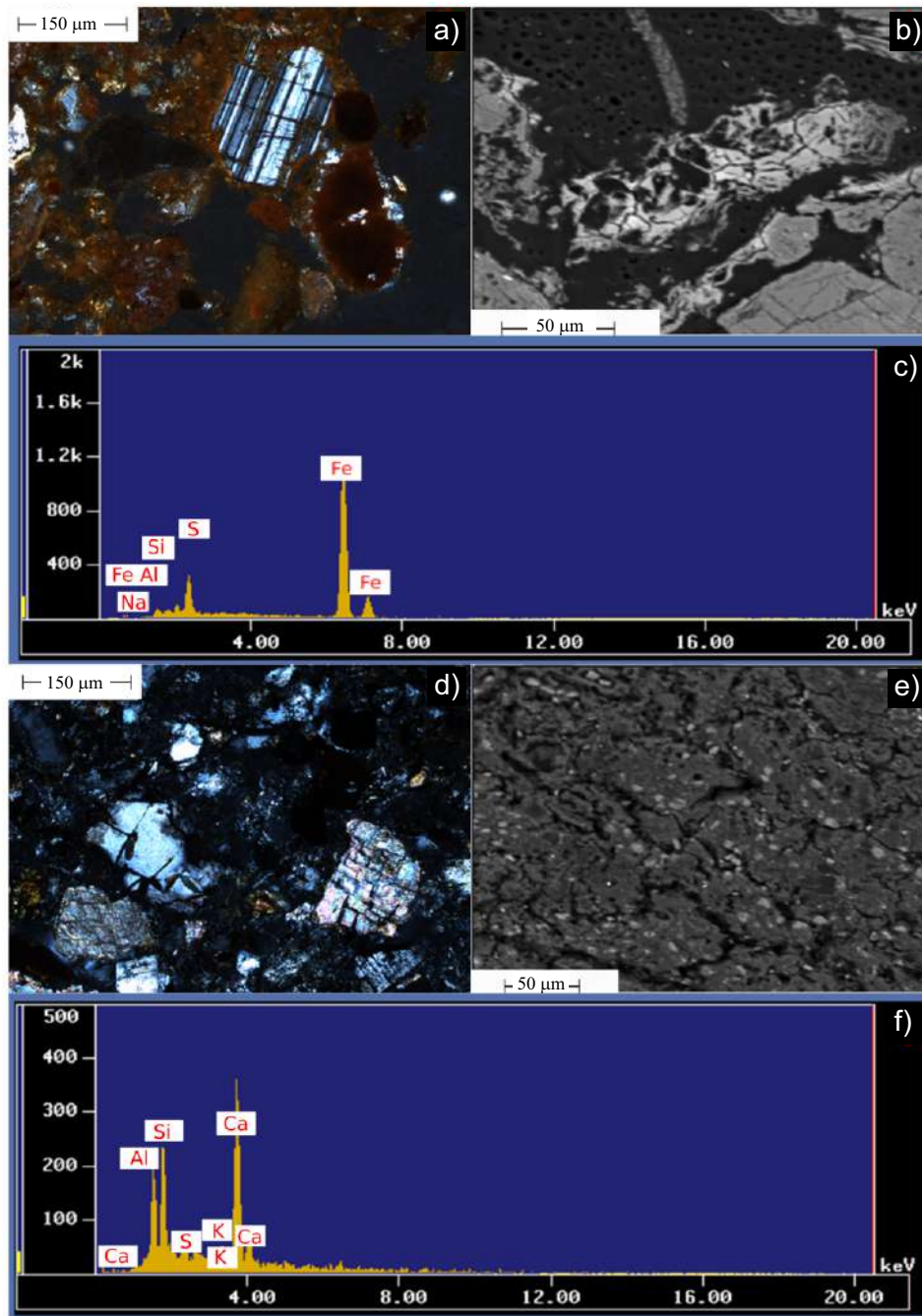


Figure 5. a) SB3, plagioclase coated with fines precipitations rich in Fe related to the acidic solution, photograph. b) SB3, fine precipitation in pore, SEM-EDS image of a fine precipitation in a pore. c) SB3, identifying the elements Fe, S, Al, Si with SEM-EDS. d) SB2, soil matrix rich in carbonates. e) SB2, fine matrix rich in calcium, SEM-EDS image. f) SB2, identifying the elements Ca, with SEM-EDS.

#### Retention of contaminants in soils: limitations and possibilities of future mobilization

The test of geoavailability confirmed that all the elements with above background values were stable and not released to the environment (Table 4). This confirms the results obtained by Gutierrez-Ruiz and Romero (2015), which showed that the concentrations of toxic elements were below the maximum allowable limits for drinking water (NOM-127) in the waters of the Bacanuchi River. The elements became stable under oxidizing chemical conditions and the pH buffering capacity,

conditioned by the presence of carbonates in the soils and sediments close to the river. A change in the chemical conditions, however – perhaps from an influx of reducing agents or a change in environmental pH due to a new spill – would result in a future release of PTEs.

A similar case occurred in 1998 in the Aznalcóllar mine in Spain. The mine spilled 450000 m<sup>3</sup> of mud and acid waters. Soils that were impacted contained carbonates. When the sludge had contact with the soil, it was observed that the penetration of the mud was very limited by the presence of the carbonates. The interaction caused the



Table 4. Results of Geo-availability.

	SED1 (mg/L)	RSD %	RB1 (mg/L)	RSD %	SB2 (mg/L)	RSD %	SB3 (mg/L)	RSD %	Detection limit (mg/L)
As	<DL	ND	<DL	ND	<DL	ND	<DL	ND	0.026
Al	233.58	2.0	0.191	6.0	0.217	3.8	<DL	ND	0.004
Ba	0.003	0.4	0.033	8.5	0.033	2.0	0.034	2.5	0.002
Cd	0.318	3.4	<DL	ND	<DL	ND	<DL	ND	0.003
Cr	<DL	ND	<DL	ND	<DL	ND	<DL	ND	0.002
Cu	0.002	0.4	0.010	2.6	0.007	6.4	0.007	8.5	0.002
Fe	69.732	2.5	0.105	2.0	0.109	3.4	0.009	33.5	0.002
Mn	40.007	0.9	0.013	1.2	0.014	1.8	0.078	2.7	0.002
Ni	0.757	2.9	<DL	ND	<DL	ND	<DL	ND	0.002
Pb	<DL	ND	<DL	ND	<DL	ND	<DL	ND	0.007
Zn	16.58	2.5	0.015	8.9	0.006	8.9	<DL	ND	0.003
<i>Sulphate</i>									
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> mmol/l	2156.4	8.0	0.01	5.3	0.01	5.0	6.34	7.0	0.009

<LD: below of limit detection; ND: no determined.

carbonates to neutralize the acidity and the rapid precipitation of Fe, Ca and sulfate forming the gypsum (Dorransoro *et al.*, 2002). However, over the years (12 years of study) it was shown that sludge exposed to environmental conditions began to oxidize again and generate acid drainage interacting with carbonates. The resource of soil carbonates was finally exhausted and re-dissolution of many elements such as Ca, Cu, and Zn took place, releasing them towards the liquid phases (Madejon *et al.*, 2018).

As mentioned above, in 2015 the spill of a DAM occurred in the Animas River (US). The river was hit by high concentrations of PTEs such as Fe, Zn, Cu and Pb and low pH water. Downstream the concentrations of these elements were low, that was attributed to the association with metal-bearing jarosite and oxy-hydroxides of Fe. However, the authors suppose that the stability of jarosite can be affected and precipitated metals can be solubilized if biogeochemical changes occur and released the PTEs (Rodríguez-Ferire *et al.*, 2016).

In the sequential extraction, the identification and quantification of metals in the geochemical fraction of the soils were determined using reagents with increasing aggressiveness – a common approach for distinguishing species of trace elements according to their physico-chemical mobility and potential bioavailability (Violante *et al.*, 2010). In this study, it was found that, in samples affected by the acid solution (SED1, SB3), the mobility of As increased in the moderately reducible and oxidized fraction (35.15 and 3.10 %, respectively) compared to the unaffected samples.

The Cu mobility increased from 22.21 % in unaffected samples (SB2) to 61.86 % in the affected sample (SB3), with a significant contribution in the exchangeable, acid-soluble and oxidized fraction, which can be attributed to the retention of Cu from the acid solution by CaCO<sub>3</sub> that occurred through the precipitation of hydroxide or hydroxycarbonate and organic matter (Rodríguez-Rubio *et al.*, 2003; Singh, 1971).

The mobile concentration of Fe grew from 15.89 % in the unaffected samples to 23.22 % in the affected samples, mainly in the easily and moderately reducible fraction, which can be attributed to the formation of the poorly-crystalline Fe oxy-hydroxides that coated the soil particles, and can be identified by micromorphology and SEM-EDS. There is no evidence that the mobility of Pb, Mn, or Zn can be affected by interaction with the acid solution in the soils surrounding the Bacanuchi River.

## CONCLUSIONS

The accidental discharge of the acid solution in the fall of 2014 led to leachate flowing into the Bacanuchi River. The soils in the area show evidence that they were able to cushion the impact, mainly via the interaction of minerals such as calcite with the acid solution, resulting in pH changes and the precipitation of the dissolved elements, forming new mineral products. As far as carbonates (both inherited from geological materials and neoformed/pedogenic) are common in the soils and surface sediments formed under conditions of water deficit, we conclude that the effect of mine spill neutralization and metal retention in the soil mantle should be expected in the arid and semiarid regions worldwide.

The results of sequential extraction provided evidence that the As, Cu, and Fe from the acid solution were incorporated into the soil in the geochemical fraction. This incorporation was stable, and leading to the formation of minerals with low solubility, as shown in the geoavailability test. These results confirm that all PTE were precipitated as very stable phases.

These phases were stabilized under the actual prevailing oxidizing environmental conditions; however, their stability could be at risk if the environmental conditions were to change as the result of a new spill that promoted changes in pH or water saturation over longer intervals, generating reduced soil environment (change Eh and pH). As a consequence, metallic contaminants trapped earlier by the soil material could be released.

The phenomenon of neutralization and metal retention from the spills by soils is supposed to have high spatial variability both in vertical (soil profile) and lateral (soil toposquences) direction. To document the latter denser sampling of the same soil horizons in the horizontal direction is needed. The first studies of that kind in the Cananea area are already in process (Romero-Lazaro *et al.*, 2019).

## ACKNOWLEDGEMENTS

We appreciate the support of Fabiola Vega, Ines Ramos and Gerardo Martinez (Laboratorio de Geoquímica Ambiental) for their technical assistance in the laboratory, and to Teresa Pi I Puig for supporting the X ray diffraction analysis (Laboratorio de Difracción de Rayos X).

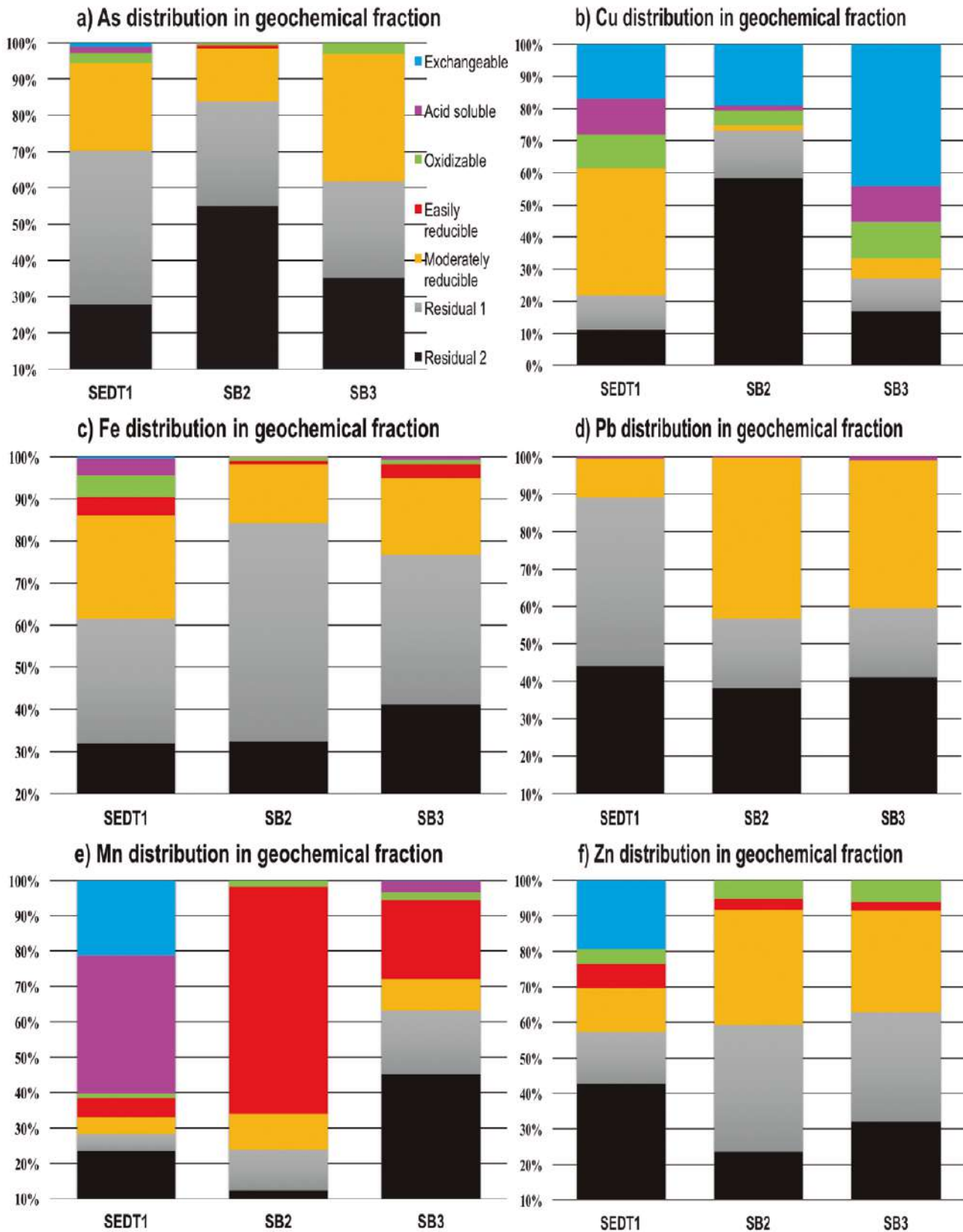


Figure 6. Distribution of main elements in geochemical fraction of samples impacted (SB3 and SEDT1) and non-impacted (SB2).

These laboratories belong to the Laboratorio Nacional de Geoquímica y Mineralogía (LANGEM) of the Instituto de Geología, Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM). Finally, thanks to Carlos Linares of the LUP laboratory of Instituto de Geofísica, UNAM for technical support in the SEM-EDS analysis.

## REFERENCES

- ABC-Analitic, 2014, Informe de resultados del muestreo y análisis de agua, sedimentos y biota de los ríos Bacanuchi y Sonora contaminados por la fuga proveniente de la mina Buenavista del Cobre, hasta el 18 de Septiembre de 2014, <http://www.fideicomisariosonora.gob.mx/docs/DPAAA%20INFORME%20DE%20RESULTADOS%20HASTA%20EL%2018092014%20v1.pdf>, consulta: 31 de diciembre de 2015.
- Akcil, A., Koldas, S., 2006, Acid mine drainage (AMD): causes, treatment and cases studies: *Journal of Cleaner Production*, 14, 1139-1145.
- Anderson, T.H., Silver, L.T., 1979, The role of the Mojave-Sonora megashear in the tectonic evolution of northern Sonora, en: Anderson T.H. y Roldán-Quintana J. (eds.), *Geology of northern Sonora: Pennsylvania, Geological Society of America, Field Trip 27 Guidebook: University of Pittsburgh*, 59-69.
- Arocena, J.M., Van-Mourick, J.M., Faz-Cano, A., 2012, Granular soil structure indicates reclamation of degraded to productive soils: a case study in southeast Spain: *Canadian Journal of Soil Science*, 92, 243-251.
- Bracamonte, A., Lara, B., Borbon, M., 1997, El desarrollo de la industria minera sonorense: el retorno a la producción de metales preciosos: *Región y Sociedad*, III, 39-75.
- Chao, T.T., Zhou, L., 1983, Extraction techniques for selective dissolution of amorphous iron oxides from soils and sediments: *Soil Science Society of America Journal*, 47, 225-232.
- Cravotta III, C.A., Kay, M.T., 1999, Limestone drains to increase pH and remove dissolved metals from acidic mine drainage: *Applied Geochemistry*, 14, 581-606.
- Corrales, P.D., Romero, F.M., 2013, Evaluación de la peligrosidad de jales de zonas mineras de Nicaragua y México y alternativas de solución: *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana*, 65(3), 427-446.
- Dorronsoro, C., Martín F., Ortiz, I., García, I., Simón, M., Fernández, E., Aguilar, J., Fernández, J., 2002, Migration and trace elements from pyrite tailings in carbonate soils: *Journal of Environmental Quality*, 31, 829-835.
- Gómez, A.A., Yocupicio, A.M.T., Ortega, R.P., 1990, Niveles y distribución de metales pesados en el río Sonora y su afluente el río Bacanuchi, Sonora, Hermosillo (resumen), *in 4º Simposio Binacional de Geohidrología: Cd. Juárez Chihuahua, Ecologica 1(2)*, 10-20.
- Gómez, A.A., Yocupicio, A.M.T., Ortega, R.P. 1993, Concentraciones de Cu, Fe, Mn, Pb, y Zn en los sedimentos del río Sonora y de su afluente el Río Bacanuchi, Sonora, México, *in XXI Congreso Mexicano de Química Pura y Aplicada*, 1986: Oaxaca, México: Departamento de Geología, Universidad de Sonora, 10(1), 49-62.
- Gupta, S.K., Cheng, K.Y., 1975, Partitioning of trace metals in selective chemical fraction of nearshore sediments: *Environmental Technology Letter*, 10, 129-158.
- Gutierrez-Ruiz M.E., Romero, F. M., 2015, Valoración ambiental de la Cuenca del Río Sonora, asociado al derrame del 06 de Agosto del 2014 de Buena Vista del Cobre, *in Memorias, Trabajos Técnicos, XXXI Convención Internacional de Minería: Acapulco Gro, AIMMGM A.C. México*, 604-616.
- Kalin, M., Fyson, A., Wheeler, W.N., 2006, The chemistry of conventional and alternative treatment systems for the neutralization of acid mine drainage: *Science of the Total Environment*, 366, 295-408.
- Islam, M.N., Park, J., 2012, Remediation of PAHs contaminated soil by extraction using subcritical water: *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 18, 1689-1693.
- López, P.E., Aduviere, O., Baretino, D., 2002, Tratamientos pasivos de drenajes ácidos de mina: estado actual y perspectivas de futuro: *Boletín Geológico y Minero*, 113(1), 3-21.
- Macías, F., Caraballo, A.M., Nieto, J.M., Rötting, S.T., Ayora, C., 2012, Natural pretreatment and passive remediation of highly polluted acid mine drainage: *Journal of Environment Management*, 104, 93-100.
- Madejón, P., Domínguez, M.T., Madejón, E., Cabrera, F., Marañón, T., Murillo, J.M., 2018, Soil-plant relationships and contamination by trace elements: A review of twenty years of experimentation and monitoring after the Aznalcóllar (SW Spain) mine accident: *Science of the total Environment*, 625, 50-63.
- Meinert, L.D., 1982, Skarn, manto, and breccia pipe formation in sedimentary rocks of the Cananea mining district, Sonora, Mexico: *Economic Geology*, 77, 919-949.
- Lee, M., Saunderson, J., 2003, Effects of pH on Metals precipitation and sorption: Field bioremediation and geochemical modeling approaches: *Vadose Zone Journal*, 2, 177-185.
- Munsell Color, 2013 *Munsell Soil Color Book: Grand Rapids USA: X-Rite*.
- Norma Oficial Mexicana (NOM-127-SSA1-1994), 2000, Salud ambiental. Agua para uso y consumo humano. Límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización: México, Secretaría de Salud, 71 pp.
- Norma Oficial Mexicana (NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004), 2007, Que establece criterios para determinar las concentraciones de remediación de suelos contaminados por arsénico, bario, berilio, cadmio, cromo hexavalente, mercurio, níquel, plata, plomo, selenio, talio y/o vanadio: México, Diario Oficial de la Federación. Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales, 69 pp.
- Offedu, 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
- SGM (Servicio Geológico Mexicano) 2007, Reporte de análisis geoquímicos. Paquetes digitales, escala: 1:50,000, H12 B63.
- Oliás, M., Cánovas, C.R., Basallote, M.D., Macías, F., Pérez-López, R., Moreno-González, R., Millan-Berrero, R., Nieto, J. M., 2019, Causes and impact of a mine water spill an acidic pit lake (Iberian Pyrite Belt): *Environmental Pollution*, 250, 127-136.
- Rivera-Uria, M.Y., Ziegler-Rivera, F.R.A., Díaz-Ortega, J., Prado-Pano, B., Martín-Romero, F., 2018, Effect of an acid mine spill on soils in Sonora River Basin: micromorphological indicators: *Spanish Journal of Soil Science*, 8(2), 1-18.
- Rodríguez-Rubio P., Morillo, E., Madrid, L., Undabeytia, T., Maqueda, C., 2003, Retention of copper by calcareous soil and its textural fractions: influence of amendment with two agroindustrial residues: *European Journal Soil Science*, 54(2), 401-409.
- Rodríguez-Freire L., Avasarala, S., Abdul-Mehdi S. A., Agnew, D., Hoover, J.H., Artyushkova, K., Latta D.E., Peterson, E.J., Lewis, J., Crossey, L.J., Brearley, A.J., Cerrato J.M., 2016, Post gold king mine spill investigation of metal stability in water and sediments of the animas river watershed: *Environmental Science and Technology*, 50, 11539-11548.
- Romero, F.M., Prol-Ledesma, R.M., Canet, C., Núñez-Alvarez, L., Pérez-Vázquez, R., 2010, Acid drainage at the inactive Santa Lucia mine, western cubas: Natural attenuation of arsenic, barium and lead, and geochemical behavior of rare earth elements: *Applied Geochemistry*, 25, 716-727.
- Romero-Lazarro, E., Ramos, D., Romero, F.M., Sedov, S., 2019, Análisis de parámetros indirectos como guía para determinar contaminación residual en suelos de zonas mineras: *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 35(2), 371-386.
- Rull, F., Guerrero, J., Venegas, G., Gázquez F, Medina, J., 2014, Spectroscopic raman study of sulphate precipitation sequence in Rio Tinto mining district (SW Spain): *Environmental Science and Pollution Research*, 21, 6783-6792.
- Simate, G.S., Ndlovu, S., 2014, Acid mine drainage: challenges and opportunities: *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2, 1785-1803.
- Smith, K.S., Huyck, H.L.O., 1999, An overview of abundance, relative mobility, bioavailability, and human toxicity of metals, *in Plumlee G.S., Logsdon M.J. (eds), The Environmental Geochemistry of mineral deposits, Part A: Society of Economic Geologist, Review in Economic Geology*, 6, 29-70.
- Singer, D.A., Berger, V.I., Moring, B.C., 2005, Porphyry copper deposits of the world: database, map, and grade and tonnage models: U. S. Geological Survey, Open file report 2005-1060. <http://pubs.usgs.gov/of/2005/1060/>, consulta: 9 de septiembre de 2017.
- Singh, M., 1971, Retention of added copper by two soils as affected by organic matter, CaCO<sub>3</sub>, and exchangeable ions: *Geoderma*, 5(3), 219-227.



- Tack, F.M., Callewaert, O.W.J.J., Verloo, M.G., 1996, Metal solubility as a function of pH in a contaminated, dredged sediment affected by oxidation: *Environmental Pollution*, 91(2), 199-208.
- Tessier, A., Cambell, P.G., Bisson, M., 1979, Sequential Extraction procedure for the speciation of particulate trace metals: *Analytical Chemistry*, 51(7), 844-850.
- United States, Environmental Protection Agency (US EPA), 1994, Method 3051 Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils and oils: Washington D.C., USA, 30 pp.
- United States, Environmental Protection Agency (US EPA) 2007, Method 6200 Field Portable X-ray fluorescence spectrometry for the determination of elemental concentration in soil and sediment: Springfield, Virginia, USA, 32 pp.
- Valencia, M.M., Ochoa, L.L., Noguez, A.B., Ruiz, J., Pérez, S.E., 2006 Características metalogénicas de los depósitos de tipo pórfido cuprífero en México y su situación en el contexto mundial: *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana*, LVIII(1), 1-26.
- Valencia, M.M., Ochoa, L.L., Noguez, A.B., Ruiz, J., Pérez, S.E., 2007, Geological and metallogenetic characteristics of the porphyry copper deposits of Mexico and their situation in the world context: *Geological Society Special Paper*, 422, 433-458.
- Violante, A., Cozzolino, V., Perelomov, L., Caporale, A.G., Pigna, M., 2010, Mobility and bioavailability of heavy and metalloids in soil environments: *Journal of Soil Science and Plant Nutrition*, 10(3), 268-292.
- Volke, S.T., Velasco, T.J., De la Rosa, P.D.A., 2005, Suelos contaminados por metales y metaloides: muestreo y alternativas para su remediación: Instituto de Ecología (INE-Semarnat), México, 121 pp.
- Zhixun, L., Roge,r B., Herbert, J., 1997, Heavy metal retention in secondary precipitates from a mine rock dump and underlying soil, Dalarna,Sweden: *Environmental Geology*, 33(1), 1-12.

Manuscript received: august 24, 2018

Corrected manuscript received: may 5, 2019

Manuscript accepted: may 17, 2019

# Effect of an acid mine spill on soils in Sonora River Basin: Micromorphological indicators

*Efecto de un vertido ácido minero sobre suelos en la Cuenca del Río Sonora: indicadores micromorfológicos*

*Efeito de um derrame mineiro ácido em solos da Bacia do Rio Sonora: indicadores micromorfológicos*

## AUTHORS

Rivera-Uria  
M.Y.<sup>@</sup>  
petuzza@gmail.com

Ziegler-Rivera F.  
R. A.

Díaz-Ortega J.

Prado-Pano B.

Martín Romero F.

® Corresponding Author

Instituto de Geología,  
Universidad Nacional  
Autónoma de México,  
UNAM, CU. 04510  
Ciudad de México,  
México.

Received: 01.05.2017 | Revised: 05.04.2018 | Accepted: 22.05.2018

## ABSTRACT

The role of soil could be decisive for the neutralization of the acid solution and immobilization of the metallic contaminants produced by mining industry. We studied micromorphological indicators of the interaction between the acid solution and soil material in the profile of Fluvisol at the Bacanuchi river (Sonora River Basin, Mexico) terrace affected by the catastrophic mine spill and in analyzing sample from a soil column treated with an acid liquid imitating the spill. Original unaffected soil is sandy with poorly developed pedogenetic features, however, frequent primary and secondary micritic and sparitic carbonates define high pH values. In the soil influenced by acid solutions under natural and laboratory conditions, carbonates were absent whereas neoformed gypsum crystals with radial intergrowth were observed together with accumulation of fine material enriched in ferruginous pigment. Micromorphometric quantification of the iron-rich fine material has shown its increase after interaction with the acid solution. We conclude that the interaction consisted of the neutralization reaction between the more reactive phases of the soil and the acid solution during which carbonates were consumed and gypsum was neoformed. Fine iron oxides precipitated after neutralization of acidity, the pH increased and the color changed. It is highly probable that other metallic contaminants co-precipitated with the ferruginous components.

## RESUMEN

*El papel del suelo podría ser decisivo en la neutralización de la solución ácida y la inmovilización de los contaminantes metálicos producidos por la industria minera. Se estudiaron indicadores micromorfológicos de la interacción entre la solución ácida y material edáfico de un Fluvisol del río Bacanuchi (Cuenca del Río Sonora, México), terraza afectada por el derrame de la mina, y muestra de una columna de suelo tratada con la solución ácida imitando el derrame. El suelo original no afectado es arenoso con características pedogenéticas poco desarrolladas; sin embargo, presenta abundantes carbonatos primarios y secundarios de tamaño micrítico y esparítico con valores altos de pH. En el suelo afectado por la solución ácida bajo condiciones naturales y de laboratorio ya no se encuentran los carbonatos mientras que se observaron minerales neoformados de yeso con intercrecimiento radial junto con material fino ferruginoso. La cuantificación micromorfológica del material fino rico en hierro ha demostrado su aumento después de la interacción con la solución ácida. Concluimos que la interacción consistió en la reacción de la neutralización entre las fases más reactivas del suelo y la solución ácida durante la cual se consumieron los carbonatos y se produjo la neoformación del yeso. Después de la neutralización precipitaron óxidos de hierro finos, aumentó el pH y cambió el color del suelo. Es altamente probable que otros contaminantes metálicos co-precipitaran con los componentes ferruginosos.*

DOI: 10.3232/SJSS.2018.V8.N2.08

## RESUMO

*O papel do solo poderá ser decisivo na neutralização da solução ácida e na imobilização dos contaminantes metálicos produzidos pela indústria mineira. Estudaram-se indicadores micromorfológicos resultantes da interação entre a solução ácida e os constituintes de um Fluvissole do terraço do rio Bacanuchi (Bacia do Rio Sonora, México) afetado pelo derrame mineiro e uma amostra de uma coluna de solo tratada com uma solução ácida para imitar o derrame. O solo original não afetado é arenoso com características pedogenéticas pouco desenvolvidas; contudo, apresenta abundantes carbonatos primários e secundários micríticos e esparíticos e elevado valor de pH. No solo afetado pela solução ácida, em condições naturais e de laboratório, não se observaram carbonatos, mas foram observados cristais de gesso de neoformação com crescimento radial juntamente com material fino ferruginoso. A quantificação micromorfológica do material fino rico em ferro mostrou o seu aumento após interação com a solução ácida. Conclui-se que a interação consistiu numa reação de neutralização entre as fases mais reativas do solo e a solução ácida durante a qual os carbonatos foram consumidos e o gesso foi neoformado. Depois da neutralização, precipitaram óxidos de ferro finos, aumentou o valor do pH e a cor do solo foi alterada. É altamente provável que outros contaminantes metálicos tenham coprecipitado com os componentes ferruginosos.*

### KEY WORDS

**Heavy metals, carbonates, acid solution, morphometric, gypsum, ferruginous fine material.**

### PALABRAS

#### CLAVE

Metales pesados, carbonatos, solución ácida, morfometría, yeso, materiales finos ferruginosos

### PALAVRAS-

#### CHAVE

Metales pesados, Carbonatos, solução ácida, morfometria, gesso, materiais ferruginosos finos.

## 1. Introduction

Copper is a metal that has been used by man for 5 thousand years, at the present time it is widely used in modern industry. The predominant kind of extraction is the surface mining that drastically transforms the local environment. The mining operations can have physical, chemical and biological effects on soil and rock (solid phase), groundwater and surface water (liquid phase) and air and pore gases (gaseous phase) (Morin and Hutt 2001).

An example of this is the Cananea mining district in Sonora-Mexico, ranked among the 11 major mineral-producing countries in the world. Ore extraction during 150 years has removed entire hills in the area (Suppen et al. 2006). The continuous infiltration of acid leachate from the mines to the rivers changes the water quality, thus endangering human health and aquatic fauna (Gómez et al. 1986, 1990).

On August 6<sup>th</sup>, 2014 in “Buenavista del Cobre” mine (located in Cananea, Sonora) about 40,000 cubic meters (m<sup>3</sup>) of acid solution were spilled from a dam into the Tinajas stream (17.6 km), the Bacanuchi River (64 km), and the Sonora River (190 km). The solution was highly acid and contained heavy metals. CONAGUA (National Water Commission) reported that the heavy metal concentrations for the acid solution were: Fe (1080 mg L<sup>-1</sup>), Al (461 mg L<sup>-1</sup>), Cu (114 mg L<sup>-1</sup>), Mn (98 mg L<sup>-1</sup>), Zn (51 mg L<sup>-1</sup>), As (42.7 mg L<sup>-1</sup>), Ni (11 mg L<sup>-1</sup>), Cd (7.8 mg L<sup>-1</sup>), Pb (2.5 mg L<sup>-1</sup>), Cr (1.5 mg L<sup>-1</sup>) and pH 2.3 (Gutiérrez and Romero 2015).

The first report of ABC-Analitic (2014) indicated high concentrations of the metals: Al, Ba, Cd, Cu, Cr, Fe, Mn, Hg, Ni, Pb, Zn and metalloids: As, Sb in surface and groundwater samples collected in the basin of the Sonora River. Three months later, all the metal concentrations were measured below the maximum permissible limits set by the NOM-127 of drinking water regulations. The concentrations of Fe, Al, and Mn were high, but their concentration was considered to be natural, associated with the suspended colloidal fraction

$\leq 0.45 \mu\text{m}$  (Gutiérrez and Romero 2015). These results showed that the affected surface water was neutralized soon after the spill.

Díaz et al. (2015) showed chemical and micromorphological changes in the soils impacted by the acid solution associated with the 2014 event. In Bacanuchi River, the intact soils located on the terrace outside the spill-affected area present abundant carbonates, basic pH and low concentrations of the trace elements. In contrast, the affected soil was identified in the field by the visual color change, present high contents of metallic contaminants (Fe, Cu, As, Pb) and has low pH. The micromorphological studies showed changes in Fe oxo-hydroxides, precipitation of gypsum and an absence of carbonates that are common in the area. These changes were associated with the spill of the acid solution.

Both the dynamics of contaminant concentrations in the surface water and results from the soils affected by acid spill lead us to the hypothesis that 1) the soil of the Sonora River Basin played a major role in the neutralization of the acid mine spill and retention of contaminants dissolved in it; and 2) soil carbonates (both primary and secondary) serve as the main neutralizing agent in these soils and are consumed in the course of the soil-acid spill interaction.

The objective of this work is to study a soil profile with evidence of residual contamination produced by the 2014 spill and compare it with a column of soil in the area that was irrigated with the acid solution from the same mine. We performed micromorphological observations for the components and features formed or transformed in the course of interaction of the mine spill with the soil on site and in the laboratory conditions; and then micromorphometric quantification of these features. Micromorphological observations were coupled with the physical and chemical analyses: colorimetry, heavy metal content, pH and electrical conductivity (chemical properties) and mineralogical composition.

## 2. Material and Methods

### 2.1. The study area

The basin of the Sonora River covers an area of 30,913 km<sup>2</sup>, the study area is limited to the Bacanuchi River, which is part of the Sonora river basin. It is located in the north of the basin and has an extension of 64 km. The geology of the region is formed by porphyry-rhyolitic intrusive rocks, granites and limestones of the upper middle Cambrian. To the northwest, the Sierra Azul is located, presenting andesites-ignimbrites rocks of the Paleogene and outcrops andesitic-porphyrries. The Sierra Pinito is located to the west of Bacanuchi river, with limestone-shales from the lower Cretaceous with conglomerates from the lower Jurassic. To the northeast, the Cerro Caracol is formed by altered ignimbrites of the Paleogene and andesites-sandstones of the upper Cretaceous (SGM 2008). During the Tertiary, magmatic activity produced the emplacement of magmatic-hydrothermal Cu-Mo and related deposits. These deposits have been mined for several centuries, but activities intensified at the end of the 19th century (Bramante et al. 1997).

In the mining district of Cananea, the porphyry-related mineralization of Cu-Mo-W is more abundant (Valencia et al. 2006), and accounts for 7,140 Mt of ore with 0.42% Cu and 0.008% Mo (Singer et al. 2005). Additionally, Zn-Pb-Cu skarns and high-grade sulfide and iron oxide deposits are present (Meinert 1982).

The climate classification in the Bacanuchi area is characterized by a very dry to semi-dry climate (INEGI 1993). The warmest month is June, with an average temperature of 36.5 °C and the coldest in December with an average of 0.4 °C. The annual rainfall is 628 mm (CONAGUA 2018). Predominant soils in the area are Regosols and Leptosols, and to a lesser extent Phaeozems, Calcisols, and Fluvisols (Krasilnikov et al. 2013).

### 2.2. Fieldwork and sampling

The profile denominated BZII (longitude X = 0570372, latitude Y = 3391868) is located 36 km

away from the Buenavista del Cobre mine, on the first fluvial terrace of the Bacanuchi River at 1,082 m.a.s.l. There is a color change in one of the lower horizons (3C) of the soil that is attributed to the impact of the acid solution. The profile composed of six horizons (AC-2Ag-2C-3A-3C-alluvial sediment) was described in the field and the samples were collected from each horizon for the chemical, mineralogical and colorimetric analysis characterization in laboratory. Two (2C and 3C horizons) undisturbed soil samples were taken for micromorphological and morphometric analysis.

For the laboratory experiment two uncontaminated soil columns of 25 cm length were sampled at the surface of a terrace in the Bacanuchi

River located 41 km from the mine (longitude X = 5715307, latitude Y = 337955.7), the altitude is 1083 m.a.s.l. The columns were placed on a porous CPVC base, between the base and the bottom of the columns a nitrocellulose filter with a pore diameter of 0.5  $\mu\text{m}$  was placed, and then a layer of fine, chemically pure sand. The filter prevented the loss of soil at the base of the column. It is important to note that the columns allowed the original structure of the soil to be maintained. One of the columns was used in laboratory for the acid solution treatment, the other column was used for the chemical and mineralogical characterizations. The acid solution was sampled in the dam called Tinajas 1 in the Buenavista del Cobre mine. Geographical position of the sampling sites is shown in **Figure 1**.



Figure 1. Location area of the “Buenavista del Cobre” mine, profile BZII and uncontaminated soil columns.

### 2.3. Profile BZII: geochemical, mineralogical characterization and chemical analysis

The samples were dried at room temperature and sieved to separate the coarse fraction (> 2 mm); subsequently, the < 2 mm fraction was prepared for laboratory analyses.

The pH and the EC were determined in a 1:5 suspension of soil with Milli-Q deionized water, which was shaken for 1 h, pH was measured using a calibrated pH-meter Denver Instrument Ultrabasic and EC was determined using an Oakton 700 equipment.

The concentrations of major and trace elements were determined by X-ray fluorescence. A Rigaku Primus II ZSX with pressed sample pellets was used for major ion determination, and a portable Thermo Scientific Nitton FXL 959 model was used for trace element determination.

The mineralogy was assessed by X-ray diffraction (XRD) using an Empyrean diffractometer with Cu X-ray radiation in the non-oriented specimens of the bulk sample. Before the analysis, the samples were grounded and homogenized with an agate mortar.

### 2.4. Chemicals and mineralogical analysis of the untreated and treated columns

For the physical determinations the Manual of Analytical Procedures was used (Flores and Alcalá 2010). The texture was determined by the Bouyoucos hydrometer method. Determination of the apparent density and the real density were made by using the test tube method and the pycnometer method, respectively. Finally, the porosity was obtained using the following equation:

$$\text{Porosity (\%)} = (1 - (d_a / d_r)) * 100 \quad (1)$$

where  $d_a$ , apparent density ( $\text{g}/\text{cm}^3$ );  $d_r$ , real density ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ).

The concentrations of major elements and trace elements in the samples taken at 3 different depths in each column were performed by X-ray Fluorescence, for which Thermo Scientific Nitton FXL 959 portable equipment was used. Before the analysis, 200 g of homogenized sample, finely ground (mesh 10) and placed inside plastic bags were used for these analyses. The X-ray diffraction analysis was developed in an Empyrean diffractometer equipped with Ni filter, fine focus copper tube and PIXcel3D detector. The samples were ground and homogenized by an agate mortar.

**Table 1.** Volume and area of the soil column

Height (cm)	Diameter (cm)	Area of the base ( $\text{cm}^2$ )	Volume ( $\text{cm}^3$ )
20.5	14.5	165.1	2,200

### 2.5. Simulation of the uncontaminated soil column with the acid solution in laboratory

For the simulation of the interaction of the acidic solution with the soil, a column containing the unchanged soil with the following dimensions was used: 21 cm in height with 14.5 cm in diameter. The acid solution was applied in a single episode using the same amount of volume as the pore space in the column, 2,200 ml, in order to use the necessary amount and avoid the problem that the entire solid phase will not interact completely. The mode of application was to use a head on the top of the column that was

constantly passing the solution until the measured amount was exhausted.

After the simulation experiment the column was cut longitudinally to obtain 300 g of soil in the first 4 cm of the column for the chemical, mineralogical and colorimetric characterizations. On the other hand, unaltered samples of the soil were also obtained to elaborate the thin sections for the micromorphology and morphometry. Finally, for the characterization of major and trace elements the acid solution was filtered with 0.45  $\mu\text{m}$  nitrocellulose paper, using an ICP\_OES Elmer model 8300DV.



## 2.6. Colorimetric analysis

A colorimetric analysis was performed to compare and quantify the color change between the impacted horizon and non-impacted horizons in BZII profile; in the same way, identify the color change in the soil before and after the simulations with the column.

In the 15 g samples previously dried, the reflectance spectra were analyzed with the colorimeter spectrophotometer SPH 860, previously calibrated with the white color. Two readings were taken for each soil sample. The results were calculated based on the CIE-LAB (Commission Internationale de l'Éclairage) system recommended to numerically evaluate the colors, the parameters  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  are used where  $L^*$  (0-100 lightness scale),  $a^*$  (red  $+a^*$  green  $-a^*$  scale), and  $b^*$  (yellow  $+b^*$  blue- $b^*$  scale). The differences between the samples were quantified using the CIE equation:  $\Delta E^* = [\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2}]^{1/2}$ . For this equation were first compared the column treated with the acid solution with the non-experimental column, second the following horizons: 2Ag-2C, 2C-3C, 2C-alluvial sediment, 3A-2C, column treated-3C and 2C-column treated with the acid solution.

## 2.7. Micromorphological and morphometric analysis

Undisturbed samples taken from two horizons (2C and 3C) in the profile BZII and the columns before and after the irrigation were air dried, and subsequently impregnated with polyester resin. After their hardening, they were cut to a thickness of 30 microns to produce thin sections. These sections were studied using a petrographic microscope Olympus BX51.

The morphometric analysis was done using microphotographs obtained with Cool Snap Pro Color camera observed under the same petrographic microscope 4X objective (area 1.94 mm<sup>2</sup>). Then, the images were calibrated and analyzed with Image Pro Plus version 7.0 program. The following areas were separated and quantified in the impacted samples (horizon 2C and the column before irrigating) and the impacted samples (horizon 3C and the column after irrigation): 1) those enriched with fine material with reddish

color due to ferruginous pigment and 2) those consisting of other components: coarse minerals, fine materials without ferruginous pigmentation, organic fragments and pores. Three different points were measured in each thin section. The objective was to know if there is an increase of the areas rich in Fe in samples impacted by the acid solution.

## 3. Results and Discussion

### 3.1. BZII profile description

The BZII profile is located in the first alluvial terrace of the Bacanuchi river and presents the following horizons AC (0-30 cm), 2Ag (30-80 cm), 2C (80-140 cm), 3A (140-200 cm), 3C (200-240 cm) alluvial sediment (> 240 cm). All the horizons presented weak development of the pedogenetic properties with evidence of a constant fluvial deposition; only the 2Ag horizon has subangular structure and is enriched in organic matter. The color was light brown and the profile reacts with 10% HCl, pointing to the presence of calcium carbonates. The contents of fractions of sand, silt and clay are represented in the Figure 2. The textural classes of the horizons are: AC sandy clay loam, 2Ag silty clay loam, 2C sandy clay loam, 3A silty clay, 3C sandy loam and alluvial sediment silt. This profile was classified as Calcic Fluvisol (IUSS Working Group WRB 2015).

The color changes to yellowish orange at a depth of 2-2.40 m corresponding to the horizon 3C. Field observations have shown that the orange pigmentation is a result of the contact of soils and sediments with the acid solution (the spill from the Buenavista del Cobre mine). The acid solution did not reach the horizons located above 3C, and so these were not affected.

### 3.2. Chemical and mineralogical analysis

Profile BZII: the values of electrical conductivity in all horizons are below 289.3  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ; except in the 3C horizon with much higher value of

2,160  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , in this horizon a change in color is observed in the field (yellowish orange). The pH of the profile is high, varying between 7.6-8.1, but in the horizon 3C it decreases to 7. The X-ray fluorescence results show an increase of concentrations of Fe (4.61%), As (37.7  $\text{mg kg}^{-1}$ ), Cu (815.6  $\text{mg kg}^{-1}$ ) and Pb (57.2  $\text{mg kg}^{-1}$ ) in the 3C horizon with respect to the other horizons of the BZII profile (Table 2). The X-ray diffraction in

the horizon 2C identifies quartz, plagioclase of intermediate composition, and small quantities of calcite. In the 3C horizon the mineralogical composition changes, although quartz and plagioclase of intermediate composition are present as in 3C, the new components - gypsum and jarosite are identified whereas the calcite was absent (Table 3).

**Table 2.** Particle size distribution, pH, electrical conductivity (EC) and concentrations of Fe, As, Cu, Zn and Pb elements in the BZII Profile

Horizon	Depth cm	Sand	Silt	Clay	pH	EC $\mu\text{S}/\text{cm}$	Fe %	Cu	As	Pb	Zn
		%						$\text{mg kg}^{-1}$			
AC	0-30	63.13	15.81	21.07	7.70	161.90	3.24	70.51	25.12	48.03	93.27
2Ag	30-80	11.30	52.17	36.53	7.60	178.50	2.85	48.65	22.52	46.39	113.47
2C	80-140	55.00	21.53	23.47	7.90	158.20	2.99	49.46	23.54	32.58	80.50
3A	140-200	5.74	49.19	45.07	8.00	289.30	2.86	57.19	26.44	42.52	125.73
3C	200-240	69.10	12.50	18.40	7.00	2160.00	4.61	815.67	37.70	57.23	259.54
Alluvial sediment	> 240	92.35	2.32	5.33	8.10	79.60	3.65	104.62	26.15	43.70	92.30

In the column samples the results of X-ray fluorescence of the samples at 3 depths (0, 2 and 4 cm) reflects changes in the concentration of Pb, Cu, Mn and Fe between the column before and after the infiltration. A slight increase of the Pb concentration is observed in the depths of 2 and 4 cm; values before infiltration were 34 and 43  $\text{mg kg}^{-1}$ , in the treated samples they reach 39 and 49  $\text{mg kg}^{-1}$  (Figure 2A).

An increase of the total concentration of Cu was observed at all the depths analyzed in the experimental column. The initial values were from 98.2 to 119.9  $\text{mg kg}^{-1}$ ; after the infiltration they increased to 811.6-886.8  $\text{mg kg}^{-1}$ . The concentration of Mn increased similarly. Initially, the range was from 665.2 to 835.8  $\text{mg kg}^{-1}$ , after interaction with the acid solution the values were obtained from 884.7 to 1,098.8  $\text{mg kg}^{-1}$  (Figure 2B).

The greatest increase concerned Fe, the element with highest concentration in the acid solution. The initial concentrations of the column are from 33,783.1 to 37,435.2  $\text{mg kg}^{-1}$ ; finally, after the treatment the values increased from 44,382.3 to 45,982.1  $\text{mg kg}^{-1}$  (Figure 2C).

Only for As the tendency to increase is not observed, the concentration remained constant, values range from 21.7 to 26  $\text{mg kg}^{-1}$ .

The analysis of X-ray diffraction in the column not treated with the acid solution identified the following minerals: quartz, plagioclase of the intermediate composition, calcite and phyllosilicates such as vermiculite and illite. A mineralogical change took place in the soil column treated with the acid solution, evidenced by the emergence of new minerals: gypsum, ferrihydrite, schwertmannite and jarosite, although in small quantities according to the semi-quantitative analysis. Another important result is the absence of calcite (Table 3).

The chemical characterization of the acid solution determined the presence of the following elements: Fe, Al, Cu, Mn, As, Pb, Cd, Zn. The electrical conductivity was 17260  $\mu\text{S}/\text{cm}$  and the pH was 2.43. Table 4 shows the concentrations of the metals.



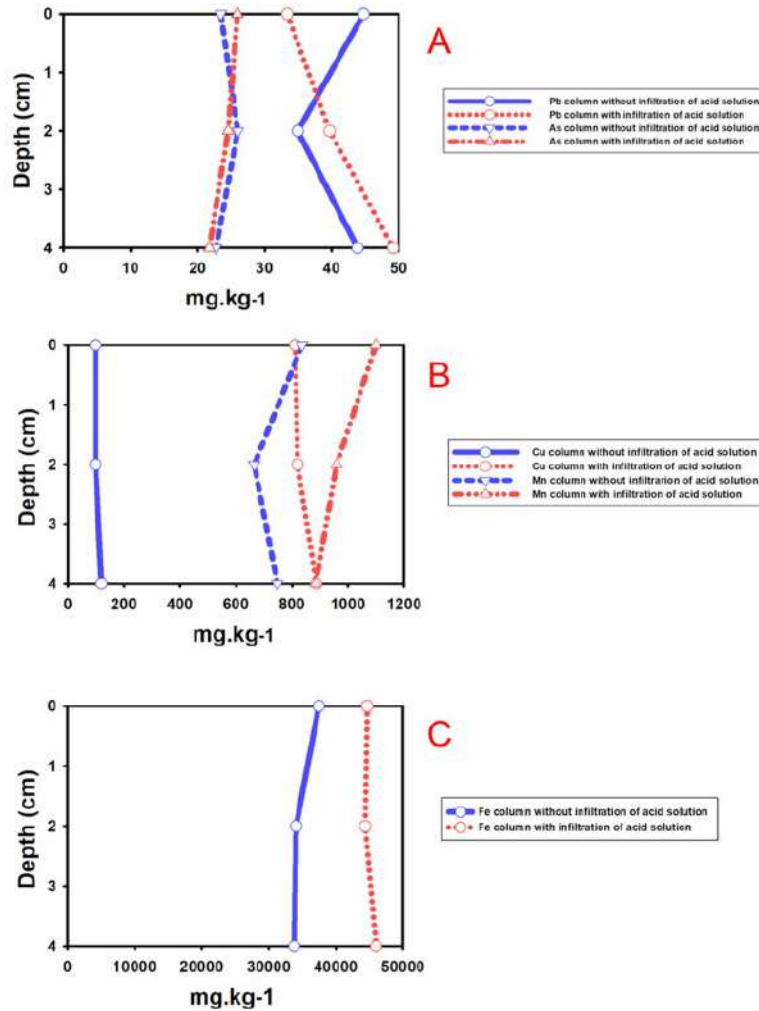


Figure 2. Total concentration of the As, Pb, Cu, Mn and Fe in the column with and without infiltration of acid solution in the laboratory. A-lead (Pb) and arsenic (As). B- copper (Cu) and Manganese. C-iron (Fe).

### 3.3. Colorimetry

In order to observe the color changes in the soil column treated and not treated with the acid solution and the profile BZII, a colorimetric analysis was performed; the results were presented in **Figure 3**.

In the profile BZII most intense change occurs in the horizon 3C whose value of a parameter (red color) is 8, whereas in the others horizons (AC, 2A, 2C, 3A, alluvial sediment) were below 5.01. Similarly, an increase in yellow coloration (parameter b) is observed in 3C, with a value of 18, the other horizons of the profile BZII have values

below 11. This analysis allows us to observe the changes in the samples affected by the acid solution, which we associate with the precipitation of fine Fe oxi-hydroxides (like ferrihydrate).

In the same way, a strong change in the yellow and red colors (parameters b and a respectively) in the column treated with the acid solution was observed in comparison to the column without treatment. In the yellow color an increase of 17.2 to 18.5 and in the color red increase of 4.9 to 6.1.

The results of the equation  $\Delta E^*$  in **Table 5** showed an important color differences, the columns treated and non-treated with acid solution

**Table 3.** Mineralogy of the soil columns and the horizons 2C and 3C

Minerals identified % (semi-quantitative)	Column without acid solution treatment	Column with acid solution treatment	BZII Horizon 2C	BZII Horizon 3C
1. Quartz: SiO <sub>2</sub>	47	41	21	33
2. Plagioclase intermediate composition: (NaAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> to CaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> )	30	27	27	19
3. Calcite: CaCO <sub>3</sub>	4	0	1	0
4. Phyllosilicates ≈ 14Å pbb: Vermiculite	5	3	0	10
5. Phyllosilicates ≈ 10Å pbb: Illite	14	9	0	0
6. Gypsum: (CaSO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	0	14	0	4
7. Ferrihydrite: (Fe <sup>3+</sup> ) <sub>4-5</sub> (OH, O) <sub>12</sub>	0	3	0	0
8. Schwertmannite: Fe <sup>3+</sup> <sub>16</sub> O <sub>16</sub> (OH) <sub>12</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	0	2	0	0
9. Jarosite: KFe <sub>3</sub> ( <sup>3+</sup> )(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>6</sub>	0	1	0	2
10. Muscovite: KAl <sub>2</sub> (AlSi <sub>3</sub> O <sub>10</sub> )(OH) <sub>2</sub>	0	0	21	23
11. Phyllosilicates ≈ 14Å pbb: Montmorillonite	0	0	17	0
12. Sanidine: (KNa)(SiAl) <sub>4</sub> O <sub>9</sub>	0	0	13	9

**Table 4.** Composition of the acid solution

Element	Concentration mg L <sup>-1</sup>
Al	4264.84
As	1.08
Cd	4.05
Cu	787.12
Fe	3430.09
Mn	643.92
Pb	0.18
Zn	377.28

present the highest value of  $\Delta E^* = 10.125$ . In the same way, the horizons 2C and 3C have high  $\Delta E^* = 8.177$ . On the other hand, the samples that show no evidence of interaction with the acid solution show rather low values of this coefficient for example, for the 2C horizon and alluvial sediment  $\Delta E^* = 1.364$ .

#### 3.4. Micromorphological observation

In the profile BZII thin sections from two horizons: 2C and 3C were analyzed to identify the most conspicuous microscopic differences, evidences of the natural conditions (2C) and the interaction with the acid solution (3C).

The horizon 2C presents groundmass made up predominantly of sand particles with a weak structure, and coarse monic c/f related distribution (Figure 4A). Microlaminations with particle size ranging from fine sand to silt were identified in the upper part of the horizon (Figure 4D). Mineralogical composition of sand is dominated by quartz and plagioclases, minor quantities of micas, epidote and hornblende are also present. Only biotite showed very weak signs of weathering, other minerals look completely fresh (Figure 4C). The identified carbonates are mainly primary sand-size grains of calcite probably derived from limestones (Figure 4F). Neoformed pedogenic carbonates

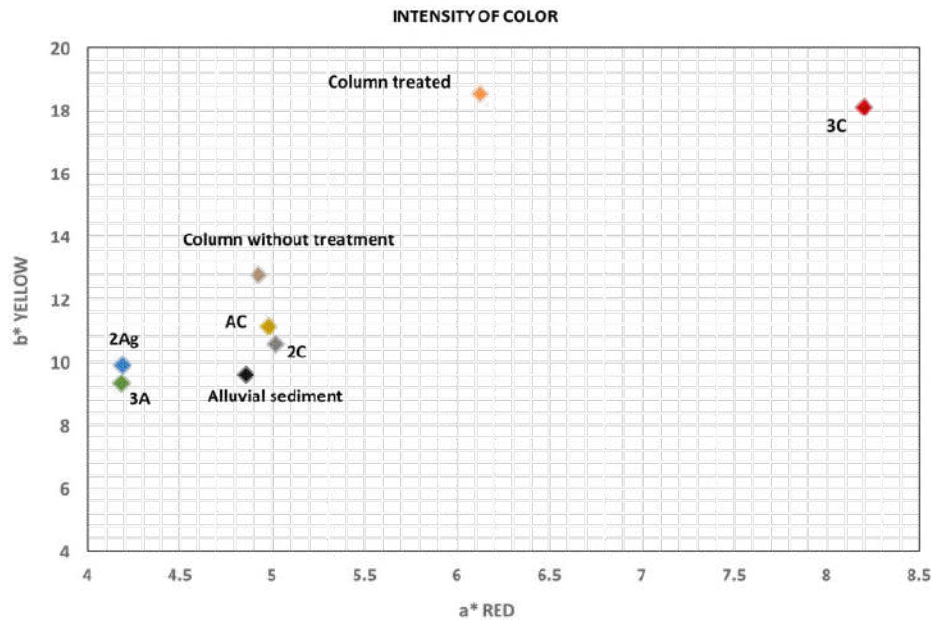


Figure 3. Colorimetry of all soil samples.

Table 5. Delta E Results

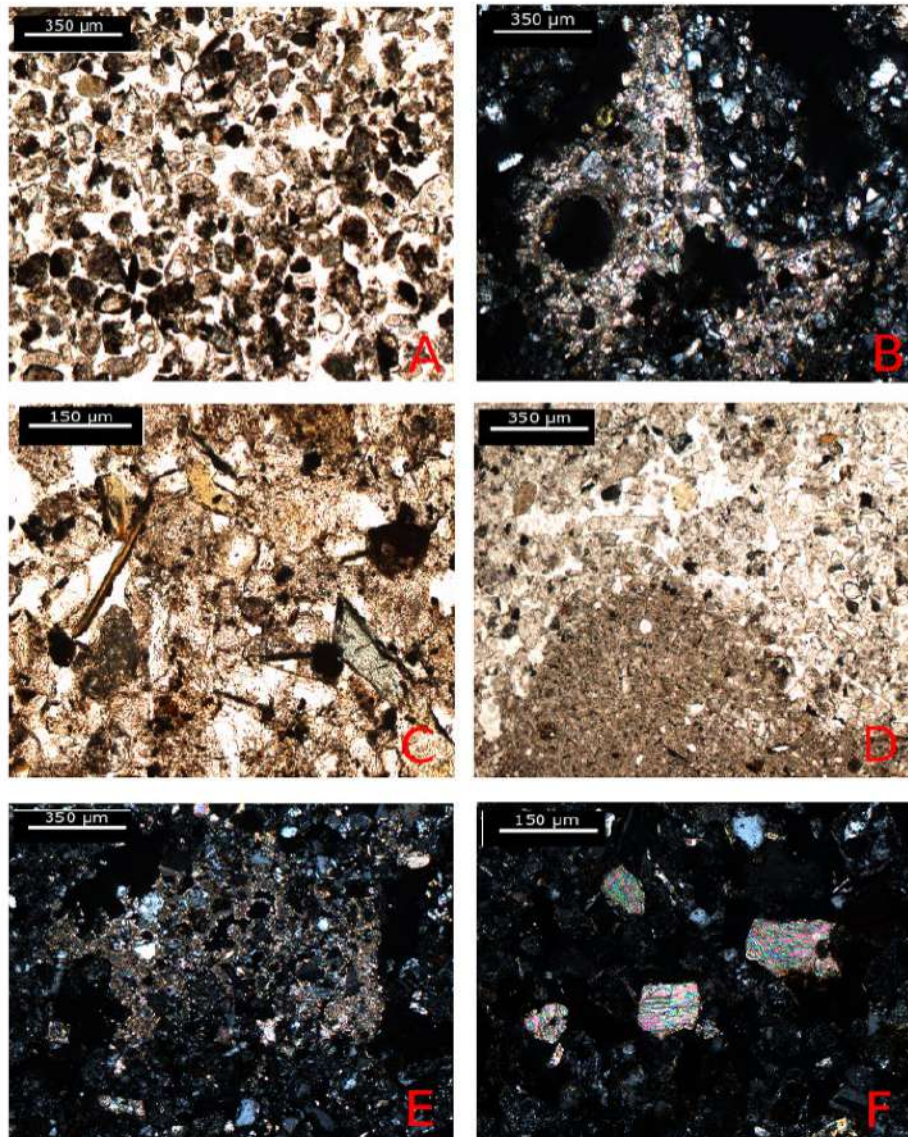
Samples	$\Delta E^*$	$\Delta L^*$	$\Delta a^*$	$\Delta b^*$
Column without infiltration-with infiltra	10.125	8.254	1.197	5.750
Column with infiltration-3C	2.328	-0.441	-2.077	0.955
2C-column with infiltration	8.056	0.688	-1.106	-7.951
2C-3C	8.177	0.247	-3.183	-7.529
2C-alluvial sediment	1.364	-0.942	0.160	0.973
2Ag-2C	1.593	-1.190	0.828	0.662
2C-3A	1.565	-0.477	0.835	1.235

are presented with micrite and microsparite that fills the packing voids among sand particles and locally cements the groundmass (Figures 4B, 4E). Calcified cells are observed in some fragments of roots.

Horizon 3C, similar to the 2C horizon, presents weak structure, and a domination of sand size particles within the groundmass. The specific feature of this horizon are ferruginous fine material between sand grains (Figures 5A, 5B) and the small elongated gypsum crystals showing radial intergrowth are observed together with the concentrations of fine material (Figures 5C, 5D), whereas carbonates were absent.

In the soil column before the simulation experiment we also observed sandy composition of the groundmass, coarse monic with relative distribution and weak pedogenic structure (Figure 6B). Reddish ferruginous fine material is observed only inside some mineral sand grains where it could be a weathering product. The predominant sand minerals are quartz, phyllosilicates, opaque minerals and primary carbonates (Figure 6A).

The thin sections from soil column treated with the acid solution concentration of the reddish fine material with ferruginous pigment forming coatings on and bridges between the sand grains



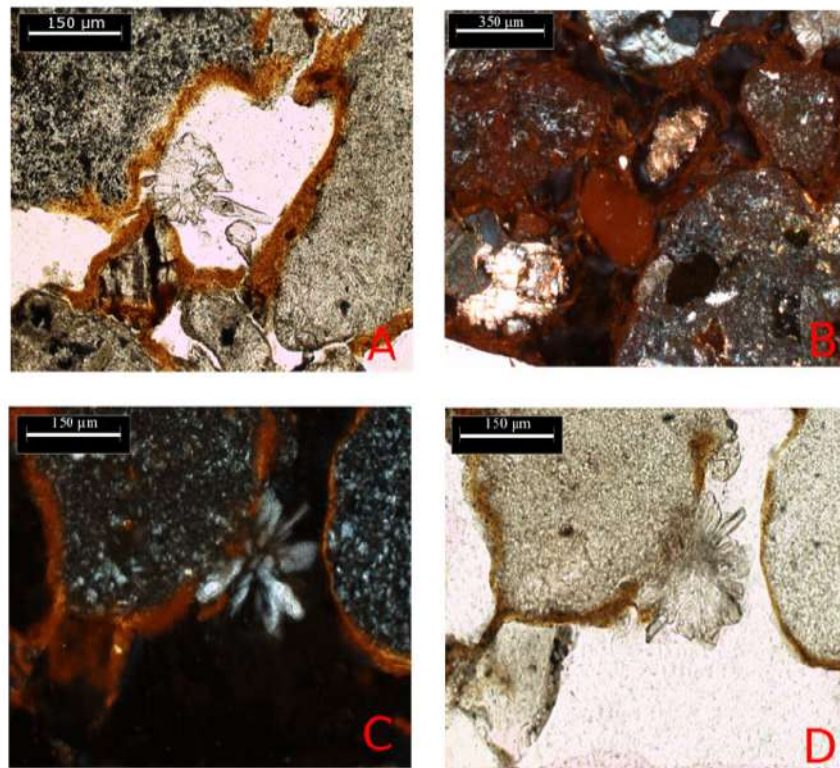
**Figure 4.** Micro-photographs of the 2C horizon. A. Sandy groundmass, coarse monic c/f related distribution, PPL; B. Neofomed microsparite locally cementing the soil material, N+; C. Slightly weathered biotite (left), fresh amphibole (right), PPL; D. Microlamination: sandy layer above, silty layer below, PPL; E. Neofomed micrite among sand grains, N+; F. Primary sand-size calcite. Note: N+ cross polarizers.

(**Figure 6C**), not found in the non-treated soil. Near to the concentrations of ferruginous fine material we also identified neofomed gypsum with radial intergrowth (**Figure 6D**), whereas carbonates are absent. Another property is an apparent decrease of total porosity in the sample affected by the acid solution compared to the original sample.

### 3.5. Morphometric analysis

The micromorphological observations have shown that one of the most notorious results of soil transformation due to acid solution impact is the increase of the reddish fine material enriched with ferruginous pigment. The micromorphometric analysis was carried out to quantify this component and show numerical differences





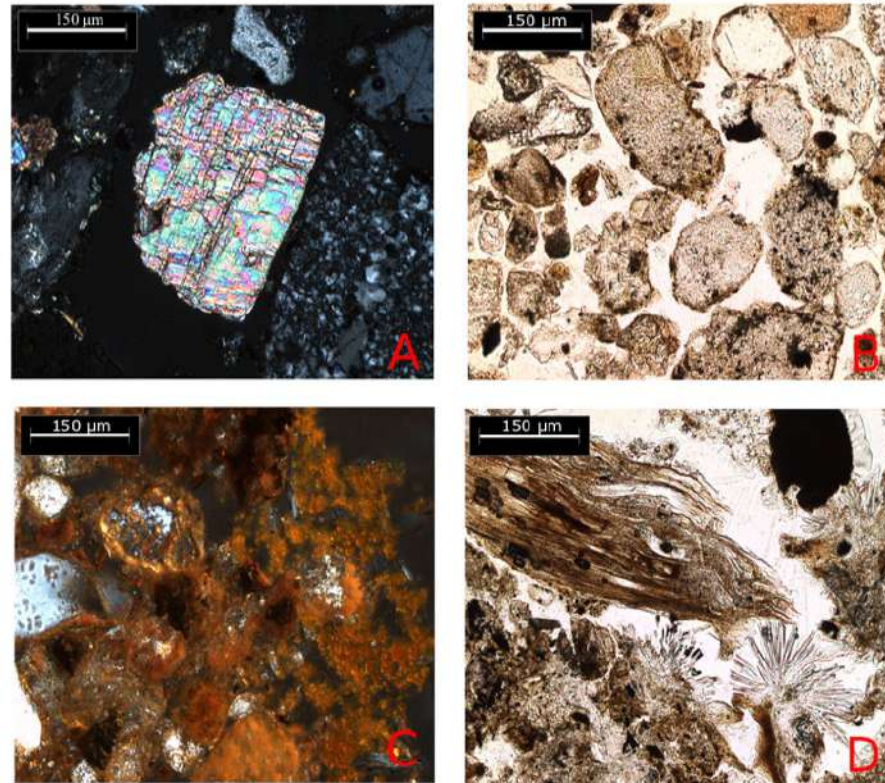
**Figure 5.** Micro-photographs of the horizon 3C. A. Coatings of ferruginous fine material on the plagioclase grain, N+; B. Compact rounded microaggregate of fine material N+; C. Neofomed gypsum associated with the ferruginous fine material, N+; D. Bridges of ferruginous fine material between sand grains, N+. Note: N+ cross polarizers.

of its content in the affected and intact soils. In the images analyzed with the Image Pro Plus 7.0 program, three principal areas were separated: in red ferruginous fine material, in blue pores, opaque components (organic and inorganic) and in green other coarse and fine minerals. It is possible to observe the increase of the red color area between the unaffected (2C) and affected by the acid solution (3C) samples (Figures 7A, 7B). In the same way, such increase is observed between the non-experimental column (Figure 7D) and the experimental column (Figure 7C).

The morphometric results are shown in Table 6. The porosity, opaque minerals and other minerals are grouped as “other components” in order to better identify the changes of the reddish fine material contents. The BZII profile shows an increase of the ferruginous fine material between horizon 2C with an average = 36.2% and 3C horizon with an

average = 49.8%. On the other hand, in the column before the simulation experiment the result showed an average = 29.03% of fine material rich in iron, increasing to 55.6% with the interaction the acid solution.

The other components that are not enriched with the ferruginous pigment decrease from 63.4% in the 2C horizon to an average of 50.1% in the 3C horizon. The sample before irrigation with the acid solution had an average of non-ferruginous components of 70.9%, whereas after irrigation it changed to just 44.2%.



**Figure 6.** Microphotographs of the thin sections of the column without (A, B) and with (C, D) acid treatment. A-Primary carbonate grain, N+; B- Sandy groundmass with coarse monic *c/f* related distribution, PPL; C- Coatings of ferruginous fine material over sand grains, N+; D, Neoformed gypsum crystals, PPL. Note: N+ cross polarizers.

## 4. Discussion

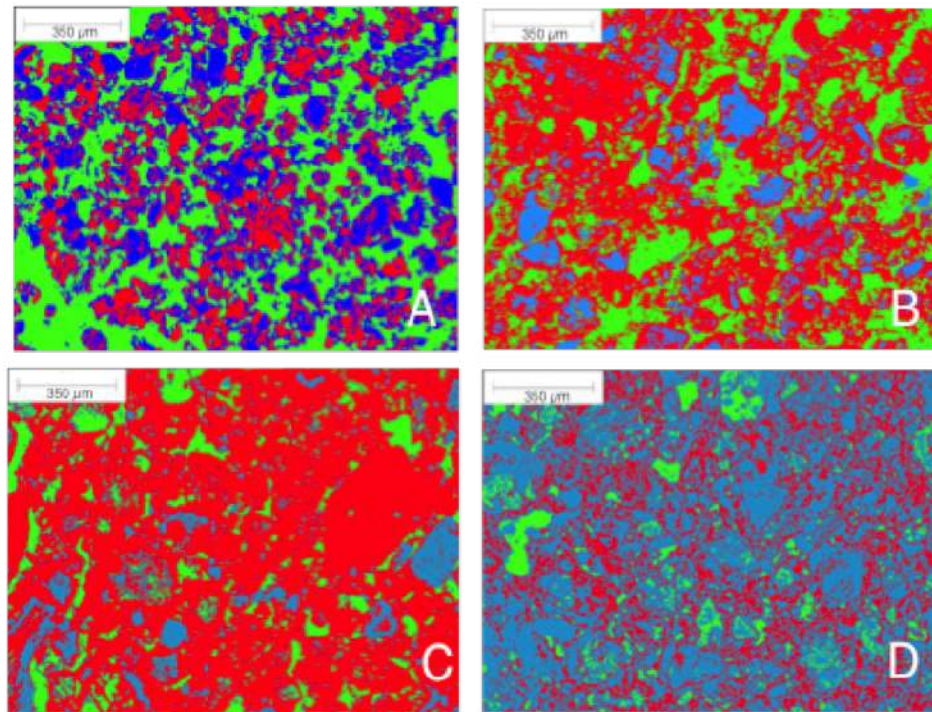
The two cases, profile BZII (horizon 3C) and the experimental column showed evidence of the interaction with the acid solution. Only in the case of BZII it is directly related to the mining accident of 2014.

Micromorphological observations have shown that soil matrix of both objects not affected by acid solution is characterized by poor development of pedogenic features. Their microstructure is very weak, organic materials are scarce and presented predominantly by undecomposed plant tissue fragments. Their low weathering status is justified by the presence of easily weatherable minerals like glauconite and amphiboles in the sand fraction (where they look quite fresh) and very low quantities of the fine secondary mineral

components like clay and fine iron oxides, so that the *c/f* related distribution is coarse monic in both cases. At the same time, the micro laminations are indicative of the fluvial environments of the first terrace in which the BZII profile and the soil column are located; this confirms definition of the soils as Fluvisols.

Carbonate component of the studied soils as far as it is supposed to be the most reactive component in the course of interaction (natural or experimental) with the acid solution. Primary sand-size calcite and dolomite are common within the coarse material, being mixed with the silicate grains derived from local rocks. We also observed micritic and microsparitic pedogenic carbonates (secondary), some of them associated with the plant residues. Taking into account the smaller crystal size of the secondary carbonates and their location





**Figure 7.** Images analyzed by the program Image Pro Plus 7.0. (A, B) - Thin sections from the profile BZII. A- 2C horizon not affected by the acid solution. B - 3C horizon affected by the acid solution. (C, D) samples from the soil columns) C- experimental column. D- non-experimental column. Red- ferruginous fine material, blue- pores and opaque components, green- other fine materials.

**Table 6.** Morphometrics results presenting averages and standard deviation of the contents of reddish fine material and other components (three points analyzed)

Sample	Ferruginous fine material %	Other components %
Horizon 2C		
Average	36.2	63.4
Standard deviation	2.9	2.59
Horizon 3C		
Average	49.8	50.1
Standard deviation	4.6	4.6
Column without acid solution		
Average	29.03	70.96
Standard deviation	17.52	17.52
Column with acid solution		
Average	55.6	44.2
Standard deviation	24.85	24.85



in the packing voids among sand particles we assume that they form the most vulnerable and easily transformable part of the carbonate pool. Calcite was identified together with quartz and plagioclase as a common mineral throughout the BZII profile except 3C (having signs of the mine spill). High (slightly alkaline) pH values of the non-affected soils are due to the presence of the carbonates.

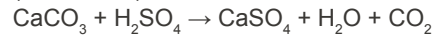
Data on macroscopic changes, microscopic observations and chemical characteristics complement each other and together support an integral scenario of interaction between the soil matrix and acid solution. The major morphological change related to the effect of acid mine spill is the change of color of the affected soil horizons. Quantification of this change by colorimetric analysis showed the increase of  $a^*$  (red) and  $b^*$  (yellow) in the horizon 3C (BZII profile) and the experimental soil column and the color difference marked by the  $\Delta E^*$  between the samples influenced and not influenced by the acid solution.

The color has already been utilized as an indicator of acid sulfate soils and even of acid mine drainage, where the yellowish pigmentation was documented (Murad and Rojik 2003). Sánchez et al. (2015), who studied the color change in the soils influenced by the acid leachate from pyritic sediments, found that the soils changed color towards yellowish brown tones due to iron neoformation of ferruginous and sulfuric minerals, and linked it to the increase of concentrations of the elements: Fe, S, and O. Among the precipitated components schwertmannite was studied which is substituted by jarosite under low pH.

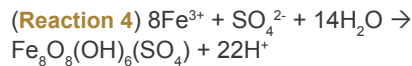
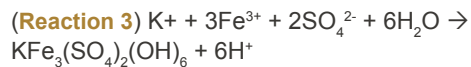
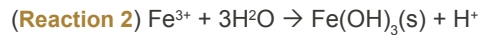
We further speculate the precipitation of Fe from the acid solution promoted the differences in color. The chemical data from the soil materials affected by acid solution have shown that the horizon 3C was enriched with Fe, As, Cu, Pb, and the soil of the experimental column with Fe, Cu and Mn. The precipitation of these elements is related to the presence of carbonates in the soil. It is known that interaction between this basic mineral and the acid solution from the mine neutralizes the acidity and retains the potentially toxic elements (USEPA 1998; Iakovleva et al. 2015), although there is also possibility that the sorption process could retain these elements.

This interaction leads to the dissolution of the carbonates and the precipitation of gypsum, according to the following reaction:

**(Reaction 1)**



Iron is precipitated in the new mineralogical forms that were identified as ferrihydrite (**Reaction 2**), jarosite (**Reaction 3**) and schwertmannite (**Reaction 4**). The reactions involved are shown below:



This explanation received strong support from the micromorphological observations and morphometric analysis. In the thin sections from the soils affected by acid solution (3C horizon of the BZII profile and the experimental soil column) we registered a considerable increase of the reddish fine material colored with the ferruginous pigment. Its presence in the form of coatings on sand grains, bridges between them and microaggregates points to its recent neoformed character; also this type of microscopic distribution should produce the maximal pigmentation effect at macroscale. Morphometric study allowed to quantify this increase comparing the area occupied by red fine material in the affected and unaffected samples (**Table 5**): it was from about 13% when comparing 2C and 3C horizons of the BZII profile to 26% between the untreated and treated column samples.

Accumulation of the fine ferruginous components is accompanied by the precipitation of gypsum in the affected soils. The crystal morphology, intergrowth architecture and spatial distribution at the microscale leave no doubt about the neoformed character of gypsum. At the same time all carbonate components (both primary and secondary) disappear from the matrix. This agrees with the XRD results which did not register calcite and with slight lowering of pH: from 8 in the neighboring horizons to 7 in 3C in the BZII profile.

We associate the increase of iron-rich fine material in the horizon 3C and even more in the experimental column with iron precipitated from the acid solution. It is known that iron is an element that precipitates after slight changes of pH, above 3, whereas the 3C horizon of the profile BZII presents pH that is imposed by the neutralization of acid solution by carbonates as discussed above. Thus the change of pH in the solution associated with the precipitation of gypsum and consumption of carbonates initiates precipitation of the iron. These changes are also found by Díaz et al. (2015) in a soil profile located 1 km away from BZII, he also reports a significant increase of fine ferruginous material associated with high concentrations of Cu, As, Al, Cd, Cr, Mn and Pb; these contaminants are supposed to co-precipitate together with the neoformed iron oxides (Marck and Leckie 1981; Marck et al. 1996)

We further speculate that this process could be responsible for early immobilization of the contaminants within the basin, so that soon after the catastrophic mine spill, high concentrations of contaminants were neither registered in groundwater nor in the surface waters of the low reaches of the Sonora river.

## 5. Conclusions

- 1) Interaction between the soils of the Sonora river basin and the acid mine solution in the natural environment and under laboratory conditions resulted in major mineralogical changes of soil matrix observed in thin sections: consumption of carbonates (both primary and secondary) and precipitation of neoformed crystalline gypsum and red fine material enriched in ferruginous components. These changes are linked to the chemical signals: increase of the content of Fe and heavy metal contaminants and lowering of pH
- 2) The color changes are good indicators of the physical and chemical processes that

occurred in the soils after their interaction with the acid solution, causing an increase in yellow (b \*) and red (a \*) colorations, which is associated to the precipitation of iron oxides, which were identified with X-ray diffraction, mainly the formation of jarosite, ferrihydrite and schwertmannite.

## 6. Acknowledgements

We are grateful to the chemists Fabiola Vega García, Inés Ramos Bautista, Daniel Ramos Pérez, Astrid Vazquez Salado and Gerardo Martínez Jardines of the Environmental Geochemistry Laboratory, Rene Alcalá Martínez of the Soil Physics Laboratory and Javier Tadeo León of the Atomic Spectroscopy Laboratory for the support in the chemical and physical analyzes, Dr. Teresa Pi I Puig of the X-Ray Diffraction Laboratory for the support in x-ray diffraction, Dr. Lucy Mora Palomino of the Environmental Edaphology Laboratory for the support in the experiment of the column. All laboratories that are part of the National Laboratory of Geochemistry and Mineralogy (LANGEM) of Geology Institute, UNAM.

## REFERENCES

- ABC-Analitic. 2014. Informe de resultados del muestreo y análisis de agua, sedimentos y biota de los ríos Bacanuchi y Sonora contaminados por la fuga proveniente de la mina Buenavista del Cobre, hasta el de Septiembre. Laboratorios ABC Química Investigación y Análisis S.A. de C. V. Septiembre 2014. 24 p.
- Bracamonte A, Lara B, Borbón M. 1997. El desarrollo de la industria minera sonorense: el retorno a la producción de metales preciosos. *Región y Sociedad* 11:39-75.
- CONAGUA. 2018. Bases de datos climatológicos de Bacanuchi-Arizpe. <http://conagua.gob.mx/tools/RESOURCES/Max-Ext/00026007.TXT>.
- Díaz OJ, Rivera UY, Sedov S, Solleiro RE. 2015. Micromorphological evidences of the mine acid drainage in the soils of the Sonora River, Mexico. In: Resoration and reclamation of environmental liabilities-technosols; 2015 Sep 20-25; Ciudad de México, Mexico City: The International conference of the working group on Soils in Urban, Industrial, Traffic and Mining Areas (Suitma 8).
- Flores DL, Alcalá MJR. 2010. Manual de Procedimientos Analíticos, Laboratorio de Física de Suelos. Departamento de Edafología, Instituto de Geología UNAM. 56 p. Available from: <http://www.geologia.unam.mx/igl/deptos/edafo/ifs/MANUAL%20DEL%20LABORATORIO%20DE%20FISICA%20DE%20SUELOS1.pdf>
- Gómez AA, Yocupicio AMT, Ortega RP. 1986. Concentraciones de Cu, Fe, Mn, Pb, y Zn en los sedimentos del río Sonora y de su afluente el Río Bacanuchi, Sonora, México. In: XXI Congreso Mexicano de Química Pura y Aplicada, Sección Química Ambiental; 1986 Sep 9-13; Cd. Oaxaca, Mexico; Bol Depto Geol Uni-Son; 1993, 10(1):49-62.
- Gómez AA, Yocupicio AMT, Ortega R. 1990. Niveles y distribución de metales pesados en el río Sonora y su afluente el río Bacanuchi, Sonora, Hermosillo. In: XXI Congreso Mexicano de Química Pura y Aplicada; 1989 Sep; Oaxaca, Oax, México; *Ecología* 1(2):10-20.
- Gutiérrez RME, Romero FM. 2015. Valoración ambiental de la Cuenca del Río Sonora, asociado al derrame del 06 de Agosto del 2014 de Buena Vista del Cobre. In: AIMMGM, XXXI Convención Internacional de Minería, Acapulco Gro, México; 2015 Oct 7-10; Acapulco, Guerrero México. p. 604-616.
- Iakovleva E, Mäkilä E, Salonen J, Sitarz M, Wang, S. 2015. Acid mine drainage (AMD) treatment: neutralization and toxic elements removal with unmodified and modified limestone. *Eco Eng.* 81:30-40.
- Instituto Nacional de Estadística, Geografía e Informática (INEGI). 1993. Estudio Hidrológico del Estado de Sonora. Instituto Nacional de Estadística, Geografía e Informática. Gobierno del Estado de Sonora México: INEGI.
- IUSS Working Group WRB. 2015. World Reference Base for Soil Resources 2014, update 2015. International soil classification system for naming soils and creating legends for soil maps. World Soil Resources Reports No. 106. Rome: FAO.
- Krasilnikov P, Gutiérrez MCC, Ahrens RJ, Cruz COG, Sedov S, Solleiro ES. 2013. *The Soils of Mexico*. World Soils Book Series. New York, NY, USA: Springer.
- Mark MB, Leckie O. 1981. Multiple-site adsorption of Cd, Cu, Zn and Pb on amorphous iron oxy-hydroxide. *J Colloid Interf Sci.* 1:209-221.
- Mark MB, Sletten RS, Bailey RP, Bennett T. 1996. Sorption and filtration of metals using iron-oxide coated sand. *Water Res.* 11:2609-2620.
- Meinert LD. 1982. Skarn, manto, and breccia pipe formation in sedimentary rocks of the Cananea mining district, Sonora, Mexico. *Econ Geol.* 77:919-949.
- Morin AK, Hutt NM. 2001. *Environmental geochemistry of minesite drainage: practical theory and case studies*. Vancouver, British Columbia, Canada: MDAG Publishing.
- Murad E, Rojik P. 2003. Iron rich precipitates in a mine drainage environment: influence of pH mineralogy. *Am Mineral.* 88:1915-1918.
- Norma Oficial Mexicana NOM-127-SEMARNAT/SSA1-1994. Salud Ambiental. Agua para uso y consumo humano. Límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización.
- Sánchez M, Romero FA, Martín PF. 2015. Soil-color changes by sulfurization induced from a pyritic surface sediment. *Catena* 135:173-183.
- Servicio Geológico Mexicano (SGM). 2008. Carta Geológico-minera de Cananea. (Escala 1:250000) H12-5. Pachuca Hgo, México: Servicio Geológico Mexicano.
- Singer DA, Berger VI, Moring BC. 2005. Porphyry copper deposits of the world: database, map, and grade and tonnage models. U. S. Geological Survey. Open file report 2005-1060. Available from: <http://pubs.usgs.gov/of/2005/1060/>.
- Suppen N, Carranza M, Huerta M, Hernández M. 2006. Environmental management and life cycle approaches in the Mexican mining industry. *J Clean Prod.* 14(12):1101-1115.
- United States Environmental Protection Agency (USEPA). 1998. Permeable reactive barrier technologies for contaminant remediation. Washington, DC: U. S. Environmental Protection Agency. 102 p. Available from: [p. https://clu-in.org/download/rtdf/prb/reactbar.pdf](https://clu-in.org/download/rtdf/prb/reactbar.pdf).
- Valencia MM, Ochoa LL, Noguez AB, Ruiz J, Pérez SE. 2006. Características metalogénicas de los depósitos de tipo pórfido cuprífero en México y su situación en el contexto mundial. *B Soc Geol Mex.* 1:1-26.

## 6. CONSIDERACIONES FINALES.

Los resultados obtenidos de las cinéticas entre una caliza y un edafosedimento carbonatado mostraron que la caliza presentó un mayor potencial de neutralización que el edafosedimento carbonatado. Esto se relaciona a que la caliza está compuesta al 100% de calcita (carbonato de calcio), mientras que el edafosedimento carbonatado solo contiene el 15% de calcita, esto conforme al análisis semicuant de difracción de rayos X. Sin embargo, la respuesta del edafosedimento para neutralizar al DAM y en precipitar a los elementos potencialmente tóxicos fue igual de efectiva que en la caliza, además ambos tipos de carbonato (caliza y edafosedimento) precipitaron el mismo mineral secundario (yeso) como producto de las reacciones de neutralización, esto en tiempos de contacto semejantes.

La respuesta efectiva del edafosedimento se atribuye a la reactividad del carbonato y otros minerales presentes con el DAM. Además, el tamaño de partícula en el que se encuentran los carbonatos pedogénicos (tamaño micrítico) como lo muestra la micromorfología pueden aportar una mayor reactividad en la neutralización. Sin embargo, se necesita evaluar el tiempo de vida útil del edafosedimento carbonatado ya que el potencial de neutralización resulto ser menor que el de la caliza. Este tipo de reacciones fueron identificadas en el derrame del Río Sonora. En este caso los Fluvisoles cálcicos que se encontraban en la primer terraza del río Bacanuchi interaccionaron una solución ácida ferro-cuprífera.

En la caracterización de los suelos tanto impactados y no impactados mostraron propiedades muy diferentes con un cambio significativo del color. El índice  $\Delta E^*$  indicó diferencias grandes entre suelo impactado y no impactado, este patrón es muy similar entre los suelos

impactados y una muestra de suelo que fue irrigada con solución ácida en laboratorio. El cambio de color de los suelos impactados se asocia a las precipitaciones de materiales finos ferruginosos productos de las reacciones solución ácida-carbonato, que fueron identificadas en la micromorfología. Las precipitaciones se encuentran en las paredes de los poros y recubriendo algunos minerales. De acuerdo con la morfometría, el espacio poroso se modificó por la precipitación de estos materiales.

Otro mineral secundario identificado tanto en la micromorfología como en la difracción de rayos X en los suelos impactados fue el yeso. Es muy característico encontrar este mineral en los suelos impactados por el derrame siempre asociado a las precipitaciones finas ferruginosas.

Otro aspecto principal fue el cambio abrupto de la conductividad eléctrica y del pH de los suelos. Los suelos no impactados tuvieron un pH básico con una conductividad eléctrica baja y micromorfológicamente se identificó la presencia de carbonatos. Estos parámetros cambian en los suelos impactados, el pH del suelo se acidificó y la conductividad eléctrica incrementó por las altas concentraciones de sulfatos, esto junto con la ausencia de los carbonatos. La interacción carbonato-solución ácida disolvió totalmente al carbonato y el pH del suelo bajo. Sin embargo, se infiere que el pH de la solución ácida subió lo que promovió la precipitación de muchos de los elementos potencialmente tóxicos. La dinámica del cambio del pH fue observada en las cinéticas en laboratorio.

Los resultados de geodisponibilidad considerados en las NOM-147-semarnat-2004 indicaron que las precipitaciones son estables bajo condiciones a las cuales fueron realizadas las pruebas. Sin embargo, se considera que la prueba de geodisponibilidad tiene sus limitantes, ya que no considera otro tipo de escenarios como el cambio de las condiciones (Eh/pH).

Condiciones como ambientes reductores que favorecería la liberación en especial del manganeso; por otro lado, si ocurriera un nuevo derrame con pH ácido, los contaminantes que se encuentran en fases estables se pueden liberar ya que muchos de los minerales que retuvieron a los contaminantes se disolverían, quedando los EPT nuevamente disponibles.

Los resultados corroboraron tanto en las pruebas realizadas en laboratorio (cinéticas) así como el estudio de los suelos que tuvieron contacto con la solución ácida en el derrame del Río Sonora, que los carbonatos que tienen un origen pedogénico tienen la capacidad de neutralizar y retener a los elementos potencialmente tóxicos. Primero siendo efectivos para el tratamiento de soluciones de los drenajes ácidos de mina y segundo por el amortiguamiento natural de los Fluvisoles cálcicos en el derrame.

Por otro lado, en el estado de Sonora la distribución de la caliza es más limitada que la de los suelos y edafosedimentos carbonatados ya que se encuentran en un ambiente de formación actual semi-árida por lo que está ampliamente distribuida en el estado y el costo-uso como material para tratamientos sería más benéfico.

En la siguiente tabla se compara las principales características entre una caliza y un carbonato pedogénico que fueron estudiados en este trabajo:

Tabla comparativa Caliza Vs Carbonato secundario.

	Caliza (carbonato primario)	Carbonato pedogenético (carbonato secundario)
Origen	Ambiente marino	Ambiente terrestre, por procesos edáficos en especial ambientes semiáridos.
Potencial de neutralización	Mayor (1038 kg/ton)	Menor (535 kg/ton)
Composición mineralógica	Calcita	Calcita Cuarzo Plagioclasa intermedia Feldespato potásico ppb vermiculita/esmectita ppb mica/illita
Capacidad de retención	Pruebas cinéticas: Cd, Cu, Fe, Ni, Zn, Al	Pruebas cinéticas: Cd, Cu, Fe, Ni, Zn, Al, adicionalmente en el río Sonora: Cr, Pb
Estabilidad de las precipitaciones	-----	Alta, bajo condiciones ambientales.
Neutralización	Buena pH 7.5 aprox	Buena pH 7.5 aprox
Limitaciones	Liberación de Mn (cinéticas)	Liberación de Mn (cinéticas) Liberación de sales



## 7. BIBLIOGRAFÍA.

-Anadon, Monzon, P. 1984. Sedimentación lacustre. Ciclos de Seminarios de Sedimentología. Vol. 1. Instituto Geológico y Minero de España. I. G. M. E. 200 p.

-Clyde, E. J., Champagne, P., Jamieson, H. E. 2010. The use of passive treatment alternatives for the mitigation of acidic drainage at the Williams Brother mine, California: Bench-scale study. *Applied Geochemistry*. 25, 958-971.

-EPA. 2014. Reference guide to treatment technologies for mining-influenced water. EPA 542-R-14-001. Office of Superfund Remediation and Technology Innovation. 89 p.

-Cravotta, C. A., Trahan, M. K. 1999. Limestone drains to increase pH and remove dissolved metals from acidic mine drainage. *Appl. Geochem.* 14, 581- 606.

-Ford, D., Williams, P. 2007. *Karst hydrogeology and geomorphology*. Edit. Wiley. 554 p.

-Johnson, D. B., Hallberg, B. K. 2005. Acid mine drainage remediation options: a review. *Science of the total Environment*. 338, 3-14.

-INEGI. Conjunto de Datos Vectorial Edafológico, Serie II, escala 1: 250 000 (Continuo Nacional). México. 2007.

-Kalin, M., Fyson, A., Wheeler, W. N. 2006. The chemistry of conventional and alternative treatment systems for the neutralization of acid mine drainage. *Science of the Total Environment*. 366, 395-408.

-Krasilnikov, P., Gutiérrez-Castorena, M. C., Ahrens, R. J., Cruz-Gaistardo, C. O., Sedov,

S., Solleiro-Rebolledo. 2013. The Soils of Mexico. Springer. 182p.

-Nordstrom, D. K., Alpers, C. N. 1999. Geochemistry of Acid Mine Waters. The Environmental Geochemistry of Mineral Deposits. Chap 6. G. S. Plumlee and M. J. Logsdon, ed, Rev. Econ. Geol. V6A, Soc. Econ. Geol. Inc. Littleton. 133-160.


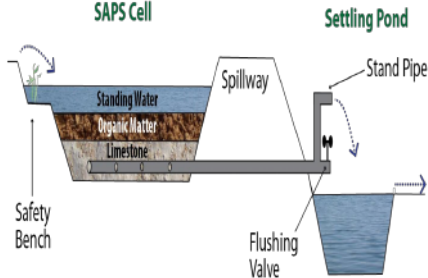
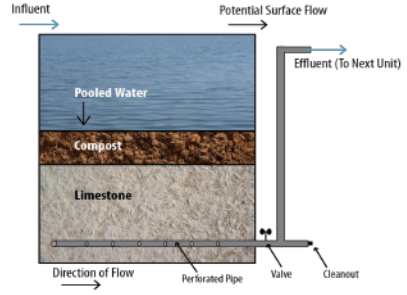
-López- Pamo, E., Aduvire, O., Berettino, D. 2002. Tratamientos pasivos de drenajes ácidos de mina: estado actual y perspectivas de futuro. Boletín Geológico y Minero. 113 (1): 3-21.

-Simate, G.S., Ndlovu, S. 2014. Acid mine drainage: challenges and opportunities. Journal of Environmental Chemical Engineering. 2, 1785-1803.

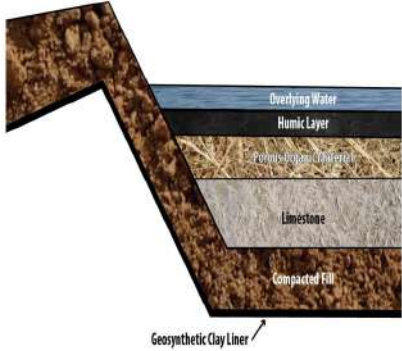
-Base de Referencia Mundial del Recurso Suelo, WRB. 2014. Sistema internacional de clasificación de suelos para la nomenclatura de suelos y la creación de leyendas de mapas de suelos. Organización de las Naciones Unidas para la alimentación y la Agricultura, FAO Roma. 205p.

## **ANEXO 1**

Tabla 1. Principales características de los tratamientos pasivos (EPA, 2014)

Nombre	Características	Materiales naturales	Materiales sintéticos	Condiciones recreadas	Esquema
1 ALDs	Zanjas	Caliza, suelo o arcilla	Plástico aislante	Anóxicas	
2 Saps	Estanque	Caliza, composta	--	Anóxicas	
3 Aluminator	Varios Estanques	Caliza composta	--	Anóxicas	

Continuación de la Tabla 1.

Nombre	Características	Materiales naturales	Materiales sintéticos	Condiciones recreadas	Esquema
4 Humedales	Humedal con establecimiento de vegetación	Caliza, Materiales porosos orgánicos, capas húmicas	Capas arcillosa sintética	Aérobicas o anaeróbicas	
5 Barreras reactivas permeables	Barrera permeable	Caliza, composta zeolitas, carbón activado, apatita	--	anaeróbicas	