



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

POSGRADO EN CIENCIAS DE LA TIERRA

CIENCIAS AMBIENTALES Y RIESGO

**CARACTERIZACIÓN DE LOS MINERALES SECUNDARIOS DE Fe(III):  
SCHWERTMANNITA, JAROSITA E (HIDR)ÓXIDOS, PROVENIENTES DE  
RESIDUOS MINERO-METALÚRGICOS Y SU REACTIVIDAD DE RETENCIÓN DE  
IONES CONTAMINANTES.**

TESIS

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

PRESENTA:

MC. ESCOBAR QUIROZ INGRID NAYELI

Tutor

Dr. Mario Villalobos Peñalosa, Instituto de Geología, UNAM

Miembros Del Comité Tutor

Dr. Francisco Romero Martín, Instituto de Geología, UNAM

Dr. Javier Aguilar Carrillo De Albornoz, Instituto de Metalurgia, Universidad Autónoma de San  
Luis Potosí

Ciudad de México, AGOSTO 2020



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**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.

"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".

Este trabajo se realizó en las instalaciones del LANGEM (Laboratorio Nacional de Geoquímica y Mineralogía) del Instituto de Geología en Ciudad Universitaria con apoyo del CONACyT.

Agradezco a CONACyT por la beca otorgada, número de becario 364191.

Artículos generados:

1. Escobar-Quiroz, I. N., Villalobos-Peñalosa, M., Pi-Puig, T., Martín-Romero, F., y Aguilar-Carrillo, J. (2019). Identification of jarosite and other major mineral Fe phases in acidic environments affected by mining-metallurgy using X-ray Absorption Spectroscopy: With special emphasis on the August 2014 Cananea acid spill. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, 36(2), 229-241. doi: 10.22201/cgeo.20072902e.2019.2.1021
2. Aguilar-Carrillo, J., Villalobos, M., Pi-Puig, T., Escobar-Quiroz, I.N., Romero, F.M. (2018). Synergistic arsenic(V) and lead(II) retention on synthetic jarosite. I. Simultaneous structural incorporation behaviour and mechanism. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 20(2), 354-369. doi: 10.1039/c7em00426e

## AGRADECIMIENTOS

A TODOS los que han contribuido de alguna forma para la realización de éste trabajo de investigación.

Especiales:

Dr. Mario Villalobos Peñalosa

Dr. Francisco Martín Romero

Dr. Javier Aguilar Carrillo de Albornoz

Dra. Teresa Pi Puig

Dra. Águeda Elena Ceniceros Gómez

Dra. Ofelia Morton Bermea

Biol. Jorge René Alcalá Martínez

MC. Javier Tadeo León

MC. Arturo Atilano

Dr. Mario Cayetano Salazar

*"...Por muy lejos que vayas, no puedes huir de ti mismo.*

*Pasa igual con la sombra. Te sigue a todas partes..."*

Después del terremoto, Haruki Murakami.

## Índice

Página	
IV	Índice
VII	Sumario de Figuras
X	Sumario de Tablas
XII	Abreviaturas y fórmulas minerales
XV	Resumen
XVIII	Abstract
1	1. INTRODUCCIÓN
3	2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA
4	3. OBJETIVOS
4	a. General
4	b. Particulares
4	c. Metas
6	4. HIPÓTESIS
7	5. MARCO TEÓRICO
7	a. Residuos de la industria minera.
8	I. Principales minerales ganga.
8	II. Geoquímica de residuos minero-metalúrgicos.
8	i. Oxidación en jales.
11	ii. Sales eflorescentes.
12	b. Composición, estructura y propiedades generales de minerales secundarios de Fe(III) en ambientes minero-metalúrgicos.
13	I. (Hidr)óxidos de Fe(III).
13	i. Ferrihidrita.
13	ii. Goethita.
14	iii. Hematita.
15	iv. Jarosita.
15	v. Schwertmannita.

Página	
18	II. Estabilidad y reactividad de (hidr)óxidos de Fe(III), jarosita y schwertmannita.
22	6. METODOLOGÍA
27	a. Caracterización física de residuos y suelos contaminados.
27	I. Determinación del color.
28	b. Caracterización química de residuos y suelos contaminados.
28	I. Determinación de pH y CE.
28	II. Análisis multielemental total.
29	III. Extracciones secuenciales.
29	c. Caracterización espectroscópica.
29	I. Análisis por DRX.
30	II. Análisis por XAS.
35	d. Experimentos de sorción de Cr(VI) o As(V) en residuos minero-metalúrgicos.
36	e. Modelaciones EXAFS con Artemis.
39	f. Refinamientos Rietveld con Fullprof a partir de los patrones de DRX.
42	7. RESULTADOS Y ANÁLISIS
42	a. Caracterización de las muestras de residuos y suelos contaminados.
43	I. Fe y otros elementos extraídos.
50	II. Resultados de DRX de residuos y suelos contaminados.
52	III. Resultados de $\mu$ -XAS en residuos y suelos contaminados.
59	b. Análisis condensado de las condiciones geoquímicas y mineralógicas del Fe.
65	c. Extracciones secuenciales y digestión de las muestras.
69	d. Capacidad de sorción de los residuos minero-metalúrgicos.

Página

<b>85</b>	e. Modelaciones EXAFS y refinamientos Rietveld de (Pb-)(As-)jarositas sintéticas.
<b>101</b>	8. CONCLUSIONES
<b>104</b>	9. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS
<b>113</b>	10. ANEXOS



## Sumario de Figuras

### Página

- 19** 1. Diagrama pe-pH para el sistema Fe-S-K-OH a 25°C donde:  $pe = Eh(mV)/59.2$ ; log actividades totales:  $Fe^{2+} = -3.47$ ;  $Fe^{3+} = 3.36$  ó  $-2.27$ ;  $SO_4^{2-} = -2.32$ ;  $K^+ = -378$ . Las líneas discontinuas indican metaestabilidad entre las fases, tomada de Dold, B. (2010).
- 24** 2. Climas en los Estados Unidos Mexicanos. En los puntos rojos se señalan las zonas de muestreo, C= Cananea, Sonora, S= El Tecolote, Sonora, SLP= San Luis Potosí, San Luis Potosí y T= Taxco, Guerrero. Modificada de [smn.cna.gob.mx](http://smn.cna.gob.mx).
- 25** 3. Plano potencial geológico de la República Mexicana, tomada de [www.sgm.gob.mx](http://www.sgm.gob.mx).
- 49** 4. Muestra vs % de Fe extraído. % de Fe extraído para cada paso de la extracción secuencial; paso 1: fases solubles, paso 2: fases poco cristalinas y paso 3: fases cristalinas.
- 52** 5.  $2\theta$  (grados) vs Cuentas. Difractogramas obtenidos de las muestras de residuos y suelos contaminados, la escala del eje y se omite por haber escalado los difractogramas.
- 55** 6. Número de onda ( $\text{\AA}^{-1}$ ) vs  $k^3\chi(k)$  ( $\text{\AA}^{-3}$ ), Fe K-edge LCF de las muestras de residuos minero-metalúrgicos, los datos han sido desplazados en el eje y para observar los datos sin traslape entre distintas muestras.
- 56** 7. Número de onda ( $\text{\AA}^{-1}$ ) vs  $k^3\chi(k)$  ( $\text{\AA}^{-3}$ ), Fe K-edge LCF de las muestras de suelos contaminados por un derrame de lixiviado ácido en Cananea, Sonora, los datos han sido desplazados en el eje y para observar los datos sin traslape entre distintas muestras.
- 57** 8. Número de onda ( $\text{\AA}^{-1}$ ) vs  $k^3\chi(k)$  ( $\text{\AA}^{-3}$ ), As K-edge LCF de las muestras de residuos hidrometalúrgicos del proceso de Zn en San Luis Potosí, los datos han sido desplazados en el eje y para observar los datos sin traslape entre distintas muestras.
- 63** 9. Minerales de Fe identificados en las muestras, ordenados según el pH y su abundancia relativa.
- 64** 10. Características fisicoquímicas y mineralógicas de las muestras.

Página

- 70** 11. Tiempo (h) vs %Sorbido (en base a base a  $[Cr]_0=150$  mg/L y 20 g/L de sólido), tiempos de remoción de Cr(VI) sobre residuos minero-metalúrgicos determinado por ICP, las barras negras indican la desviación estándar en cada punto.
- 72** 12. Tiempo (h) vs Tiempo/[Cr(VI)ads] (hL/mg), linealidad para cinética de sorción de pseudo segundo orden para la adsorción de Cr(VI) en residuos minero-metalúrgicos.
- 72** 13. ASE ( $m^2/g$ ) vs Máximo de sorción de Cr(VI) (%), relación entre ASE de cada muestra con su capacidad máxima de inmovilización de Cr(VI).
- 76** 14. Tiempo (h) vs Concentración (mg/g), gráficas de los elementos solubles cuantificados por ICP, en la parte superior, a la izquierda la muestra T3i en agua y a la derecha T3i en el experimento de sorción de Cr(VI); en la parte inferior el experimento a pH constante. El Ca es omitido de las gráficas por estar alrededor de 1 mg/g en agua y a pH contante, y de 0.5 mg/g en la sorción de Cr(VI).
- 76** 15. Tiempo (h) vs Concentración (mg/g), gráficas de los elementos solubles cuantificados por ICP, a la izquierda la muestra S2 en agua y a la derecha S2 en el experimento de sorción de Cr(VI). El Ca es omitido de las gráficas por estar alrededor de 29 mg/g en ambas muestras y también el Zn es omitido por encontrarse en concentraciones mayores de 2 mg/g.
- 78** 16. Tiempo (h) vs %Sorbido (en base a  $[As]_0=150$  mg/L y 20 g/L de sólido), tiempos de remoción de As(V) sobre residuos minero-metalúrgicos determinado por ICP, las barras negras indican la desviación estándar en cada punto.
- 79** 17. Tiempo (h) vs Tiempo/[As(V)ads] (hL/mg), linealidad para cinética de sorción de pseudo segundo orden para la adsorción de As(V) en residuos minero-metalúrgicos.
- 83** 18. Tiempo (h) vs Concentración (mg/g), gráficas de los elementos solubles cuantificados por ICP, en la parte superior, a la izquierda la muestra T3i en agua y a la derecha T3i en el experimento de sorción de As(V); en la parte inferior, el experimento a pH constante. Ca es omitido de las gráficas por estar alrededor de 1 mg/g en agua y 0.2 mg/g en la sorción de As(V).

Página

- 83** 19. Tiempo (h) vs Concentración (mg/g), gráficas de los elementos solubles cuantificados por ICP, a la izquierda la muestra S2 en agua y a la derecha S2 en el experimento de sorción de As(V). Ca es omitido de las gráficas por estar alrededor de 30 mg/g en ambas muestras y Zn por arriba de 2 mg/g.
- 85** 20. Representación poliédrica de la estructura de la jarosita observada a lo largo del eje *a*, la posición D del catión se representa como una esfera morada; los oxígenos ecuatoriales del octaedro en G se marcan en un rojo oscuro, en rojo los oxígenos axiales del octaedro y que son compartidos con el tetraedro de la posición T, mientras que los oxígenos no compartidos de la posición T se observan un color rojo claro. Modelo dibujado en VESTA, disponible en <http://jp-minerals.org/vesta/en/>
- 92** 21.  $R+\Delta R$  –Distancia aparente- (Å) vs  $|\chi(R)|$  (Å<sup>-3</sup>). Modelaciones EXAFS de Fe para las (Pb-)(As-)jarositas.
- 96** 22.  $R+\Delta R$  –Distancia aparente- (Å) vs  $|\chi(R)|$  (Å<sup>-3</sup>). Modelaciones EXAFS de As para las (Pb-)As-jarositas.
- 97** 23. Representación poliédrica de la estructura de la Pb<sub>0.16</sub>-As<sub>0.23</sub>-jarosita modelada, vista desde el eje *a*, la posición D del catión se representa como una esfera verde para el Na y roja para el Pb; los octaedros de Fe se marcan en café y los tetraedros de S en amarillo y en azul los de As.
- 99** 24. *c* (Å) vs *a* (Å), valores de los ejes cristalográficos obtenidos en los refinamientos Rietveld para las (Pb-)(As-)jarositas. Las siluetas amarillas son las zonas de los valores reportados para jarositas puras en Alpers *et al.* (1989), mientras la zona lila son los valores reportados para As-jarositas por Savage *et al.* (2005).
- 100** 25. Ocupación de As vs volumen de la celda unitaria (Å<sup>3</sup>). Variación en el volumen de la celda unitaria con la ocupación de As ( $S+As = 0.16667$ ) para las (Pb-)(As-)jarositas.

## Sumario de Tablas

### Página

- |           |  |
|-----------|--|
| <b>17</b> | 1. Resumen de propiedades para las fases de Fe(III) en estudio: ferrihidrita, goethita, hematita, jarosita y schwertmannita. |
| <b>32</b> | 2. Programas para descargar del sitio del ALS-beamline 10.3.2. usados para el tratamiento de datos de XAS.                   |
| <b>32</b> | 3. Librería utilizada como referencias de minerales de Fe.   |
| <b>33</b> | 4. Librería utilizada como referencias de minerales de As.   |
| <b>42</b> | 5. Características físico-químicas de las muestras.  |
| <b>44</b> | 6. Resultados de análisis elemental total por ICP y de extracciones secuenciales.  |
| <b>47</b> | 7. Resultados de las extracciones secuenciales en porcentaje.  |
| <b>50</b> | 8. Relación en % de pirita supuesta en Fe residual de las muestras de jales y suelos contaminados.                           |
| <b>51</b> | 9. Fases identificadas por DRX.  |
| <b>52</b> | 10. Resultados de LCF de los EXAFS de Fe K-edge $k^3$ -weighted.   |
| <b>54</b> | 11. Resultados de LCF de los EXAFS de As K-edge $k^3$ -weighted.   |
| <b>66</b> | 12. Análisis de correlaciones de los elementos por paso de las extracciones secuenciales.                                    |
| <b>67</b> | 13. Correlaciones significativas.  |
| <b>69</b> | 14. Residuos minero-metalúrgicos utilizados en los experimentos de sorción y sus características.                            |
| <b>70</b> | 15. Máxima cantidad de Cr(VI) sorbido por los residuos minero-metalúrgicos.  |
| <b>74</b> | 16. Cuantificación multielemental durante experimento de sorción de Cr(VI) en residuos minero-metalúrgicos.                  |
| <b>79</b> | 17. Máxima cantidad de As(V) sorbido por los residuos minero-metalúrgicos.   |
| <b>80</b> | 18. Cuantificación multielemental durante experimento de sorción de As(V) en residuos minero-metalúrgicos.                   |
| <b>87</b> | 19. Parámetros estructurales de (Pb-)(As-)jarositas en modelaciones EXAFS de Fe.   |
| <b>91</b> | 20. Parámetros químicos fijados para modelaciones EXAFS de Fe de Pb-As-jarositas con dos estructuras.                        |
| <b>93</b> | 21. Ocupación de Fe calculada por ICP y EXAFS de Fe.   |

Página

- 94** 22. Parámetros estructurales de (Pb-)As-jarositas en modelaciones EXAFS de As.
- 98** 23. Parámetros de red y ocupaciones refinadas para las (Pb-)(As-)jarositas.

## Abreviaturas y fórmulas minerales

ASE-	Área superficial específica
CE-	Conductividad eléctrica
DAM-	Drenaje ácido de mina
DRX-	Difracción de rayos-X
EPT-	Elemento potencialmente tóxico
EXAFS-	Extended X-ray absorption fine structure
FCR-	Fuerza centrífuga relativa
FRX-	Fluorescencia de rayos-X
ICP-OES	Inductively coupled plasma optical emission spectrometry
LCF-	Linear combination fitting
LoD-	Limit of detection
TOC-	Total organic carbon
XANES-	X-ray absorption near edge structure
XAS-	X-ray absorption spectroscopy

Albita	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$
Alunógeno	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$
Andradita	$\text{Ca}_3\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{SiO}_4)_3$
Anfíbol	$\text{A}_{0-1}\text{B}_2\text{C}_5(\text{Si,Al,Ti})_8\text{O}_{22}\text{D}_2$ $\text{A} = \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Ca}^{2+}, \text{Pb}^{2+};$ $\text{B} = \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{Mg}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Ca}^{2+};$ $\text{C} = \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{Mg}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Al}^{3+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Mn}^{3+}, \text{V}^{3+},$ $\text{Zr}^{2+};$ $\text{D} = \text{OH}^-, \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{O}^{2-}$
Anglesita	$\text{PbSO}_4$
Azurita	$\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$
Beudantita	$\text{PbFe}_3(\text{AsO}_4)(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$
Birnessita	$(\text{Na,Ca,K})_{0.6}(\text{Mn}^{\text{IV}}, \text{Mn}^{\text{III}})_2\text{O}_4 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$
Boehmita	$\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$
Calcita	$\text{CaCO}_3$
Calcopirita	$\text{CuFeS}_2$
Campigliaita	$\text{Mn}^{\text{II}}\text{Cu}_4(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Caolinita	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$
Cerusita	$\text{PbCO}_3$
Christelita	$\text{Cu}_2\text{Zn}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Copiapita	$\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}_4(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$
Coquimbita	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
Cuarzo	$\text{SiO}_2$
Diáspora	$\alpha\text{-AlO}(\text{OH})$
Dolomita	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$
Edwardsita	$\text{Cu}_3\text{Cd}_2(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Escorodita	$\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Feldespato	$(\text{K}, \text{Na}, \text{Ca}, \text{Ba}, \text{NH}_4)(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_8$
Ferrihidrita	$\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (o $5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ )
Franklinita	$(\text{Zn}, \text{Mn}^{\text{II}}, \text{Fe}^{\text{II}})(\text{Fe}^{\text{III}}, \text{Mn}^{\text{III}})_2\text{O}_4$
Gibbsita	$\text{Al}(\text{OH})_3$
Goethita	$\alpha\text{-FeO}(\text{OH})$
Green rust	$[\text{Fe}^{\text{II}}_4\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{OH})_{12}][\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ , general $[\text{Fe}^{\text{II}}_{(1-x)}\text{Fe}^{\text{III}}_x(\text{OH})_2]^{x+} \cdot [(x/n)\text{A}^{n-}] \cdot m\text{H}_2\text{O}]^x$ $x = \text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}_{\text{total}}$ , $\text{A}^{n-}$ son aniones interlaminares con carga $n$ , $m$ son número de moles de agua
Halotrichita	$\text{FeAl}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$
Hematita	$\text{Fe}_2\text{O}_3$
Hercynita	$\text{Fe}^{\text{II}}\text{Al}_2\text{O}_4$
Hidrocerussita	$\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$
Hidrocincita	$\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$
Ilita	$(\text{K}, \text{H}_3\text{O})(\text{Al}, \text{Mg}, \text{Fe})_2(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}$
Jarosita	$\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ general $\text{DG}_3(\text{TO}_4)_2\text{X}_6$ , $\text{T} = \text{S}^{6+}, \text{P}^{5+}$ o $\text{As}^{5+}$ ; $\text{G} = \text{Al}^{3+}$ , $\text{Fe}^{3+}, \text{V}^{3+}, \text{Ga}^{3+}, \text{Cu}^{2+}$ o $\text{Zn}^{2+}$ ; $\text{D} = \text{K}^+, \text{Na}^+, \text{TI}^+, \text{Ag}^+, \text{NH}_4^+, \text{H}_3\text{O}^+, \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}, \text{Pb}^{2+}, \text{Hg}^{2+}, \text{REE}^{3+}$ (Rare-earth elements, tierras raras), $\text{Bi}^{3+}, \text{Th}^{4+}, \text{H}_2\text{O}$ o vacancia; $\text{X}$ es usualmente aniones $\text{OH}^-$
K-jarosita	$(\text{H}_3\text{O})_{0.16}\text{K}_{0.84}\text{Fe}_{2.79}(\text{SO}_4)_2(\text{OH}, \text{H}_2\text{O})_6$

Minerales secundarios de Fe(III) provenientes de residuos minero-metalúrgicos.

Na-jarosita	$(\text{H}_3\text{O})_{0.30}\text{Na}_{0.70}\text{Fe}_{2.74}(\text{SO}_4)_2(\text{OH},\text{H}_2\text{O})_6$
Pb-jarosita	$(\text{H}_3\text{O})_{0.74}\text{Pb}_{0.13}\text{Fe}_{2.87}(\text{SO}_4)_2(\text{OH},\text{H}_2\text{O})_6$
As0.07-jarosita	$(\text{H}_3\text{O})_{0.37}\text{Na}_{0.07}\text{K}_{0.56}\text{Fe}_{2.55}(\text{SO}_4)_{1.929}(\text{AsO}_4)_{0.071}(\text{OH},\text{H}_2\text{O})_6$
As0.14-jarosita	$(\text{H}_3\text{O})_{0.35}\text{Na}_{0.08}\text{K}_{0.57}\text{Fe}_{2.77}(\text{SO}_4)_{1.86}(\text{AsO}_4)_{0.14}(\text{OH},\text{H}_2\text{O})_6$
As0.32-Jarosita	$(\text{H}_3\text{O})_{0.40}\text{Na}_{0.09}\text{K}_{0.51}\text{Fe}_{2.90}(\text{SO}_4)_{1.68}(\text{AsO}_4)_{0.32}(\text{OH},\text{H}_2\text{O})_6$
Pb0.18-As0.14-Jarosita	$(\text{H}_3\text{O})_{0.64}\text{Na}_{0.18}\text{Pb}_{0.18}\text{Fe}_{2.59}(\text{SO}_4)_{1.86}(\text{AsO}_4)_{0.14}(\text{OH},\text{H}_2\text{O})_6$
Pb0.16-As0.23-Jarosita	$(\text{H}_3\text{O})_{0.56}\text{Na}_{0.28}\text{Pb}_{0.16}\text{Fe}_{2.62}(\text{SO}_4)_{1.77}(\text{AsO}_4)_{0.23}(\text{OH},\text{H}_2\text{O})_6$
Pb0.22-As0.40-Jarosita	$(\text{H}_3\text{O})_{0.50}\text{Na}_{0.28}\text{Pb}_{0.22}\text{Fe}_{2.49}(\text{SO}_4)_{1.60}(\text{AsO}_4)_{0.40}(\text{OH},\text{H}_2\text{O})_6$
Lawsonbauerita	$(\text{Mn}^{\text{II}},\text{Mg})_9\text{Zn}_4(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_{22}\cdot 8\text{H}_2\text{O}$
Lepidocrocita	$\gamma\text{-FeO}(\text{OH})$
Limonita	$\text{FeO}(\text{OH})\cdot n\text{H}_2\text{O}$
Maghemita	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$
Magnetita	$\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{O}_4$
Malaquita	$\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$
Melanterita	$\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$
Mimetita	$\text{Pb}_5(\text{AsO}_4)_3\text{Cl}$
Moscovita	$\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$
Montmorillonita	$(\text{Na},\text{Ca})_{0.33}(\text{Al},\text{Mg})_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$
Niedermayrita	$\text{CdCu}_4(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6\cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Ortoclasa	$\text{KAlSi}_3\text{O}_8$
Pirita	$\text{FeS}_2$
Pirrotita	$\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ , $0 < x < 0.125$
Plagioclasa	$(\text{Na},\text{Ca})(\text{Si},\text{Al})_3\text{O}_8$
Rozenita	$\text{FeSO}_4\cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Schwertmannita	$\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_{8-x}(\text{SO}_4)_x$ , $1 < x < 1.75$
Sericita	$\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$
Smithsonita	$\text{ZnCO}_3$
Tenorita	$\text{CuO}$
Troilita	$\text{FeS}$
Vermiculita	$\text{Mg}_{0.7}(\text{Mg},\text{Fe},\text{Al})_6(\text{Si},\text{Al})_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4\cdot 8\text{H}_2\text{O}$
Vivianita	$\text{Fe}^{\text{II}}_3(\text{PO}_4)_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$
Yeso	$\text{CaSO}_4$



## Resumen

La industria minera genera grandes volúmenes de residuos activos químicamente. La pirita es uno de los minerales desechados, la cual se oxida en presencia de oxígeno y agua, liberando de ésta manera  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  y  $\text{H}^+$  al medio. El Fe(II) puede seguir oxidándose a Fe(III) y precipitar en forma de diversos (hidr)óxidos o hidroxisulfatos dependiendo del pH y la concentración de sulfatos en el sistema.

En México, la industria minera se encuentra en mayor medida en la parte centro-norte del país, en donde se presentan bajos regímenes pluviales y, por ende, poca actividad oxidativa en los jales. Por lo que el intemperismo de los mismos se lleva a cabo en forma gradual y la precipitación de fases secundarias es inequívoca. Por otro lado, para aprovechar al máximo ciertas menas de minerales gastados por procesos anteriores de extracción minera, se acostumbra lixiviarlos con soluciones concentradas de ácido sulfúrico para forzar la máxima disolución del elemento de interés.

Los objetivos de este estudio fueron comprender la formación, estabilidad y reactividad de los minerales secundarios de Fe(III) de diferentes ambientes minero-metalúrgicos de México, en sitios con bajos flujos de agua. Para esto se estudiaron residuos mineros y metalúrgicos provenientes de tres estados de México: Sonora, San Luis Potosí y Guerrero.

La caracterización fisicoquímica y mineralógica de residuos minero-metalúrgicos y suelos contaminados por los mismos provenientes de los diferentes sitios dentro del territorio nacional permitió corroborar la secuencia mineralógica de Fe al disminuir el pH: pirita, sales sulfatadas solubles, (hidr)óxidos e hidroxisulfatos.

La presencia de jarosita es mayoritaria como mineral secundario de Fe(III) en los residuos minero-metalúrgicos con bajo pH, pero también se encontró este hidroxisulfato en ambientes de pH cercano al neutro. La goethita también se encontró

en un amplio intervalo de pH, pero sólo en los residuos mineros y los suelos contaminados por lixiviados ácidos para extraer Cu.

Los nanominerales metaestables de Fe(III), schwertmannita y ferrihidrita, fueron identificados por XAS en algunas de las muestras minero-metalúrgicas y en todos los suelos contaminados, esto último como resultado de la mayor presencia de inhibidores de cristalización. Además, el bajo flujo de agua al que están sometidas las diferentes zonas de muestreo ralentiza los cambios que dichos minerales pueden sufrir, inhibiendo de ésta manera su transformación a fases más estables. La misma condición de poca humedad explica la presencia de green rust, un mineral mixto de Fe(II/III) identificado ubicuamente en las muestras de residuos mineros y de suelos contaminados, puesto que la oxidación de la pirita es incompleta.

Los residuos minero-metalúrgicos utilizados en experimentos acuosos (1 g de residuo en 50 mL) de sorción de Cr(VI) y As(V), mostraron resultados alentadores al sorber cantidades de hasta casi 150 ppm de dichos elementos por separado y, al mismo tiempo, disminuir la fracción soluble en agua de algunos elementos presentes en las mismas muestras. Si bien parece haber diversos mecanismos trabajando al mismo tiempo en la sorción, las fases secundarias de Fe(III) deben contribuir, pues al disminuir el pH la cantidad sorbida de aniones aumenta en la mayoría de los casos, lo que se explica por el aumento de cargas positivas superficiales sobre minerales de carga variable, como goethita, ferrihidrita, etc.

En otro orden de ideas, las jarositas identificadas por XAS en las muestras, indican la presencia de As y/o Pb en su estructura. Al estudiar (Pb-)(As-)jarositas sintéticas, por modelaciones de EXAFS de Fe y de As, se logra observar el acomodo preferencial de Pb y As cercanos uno del otro dentro de la estructura cristalina. Mientras que mediante refinamientos Rietveld de DRX se observa una disminución en el volumen total de la celda unitaria cuando hay Pb presente en la estructura en lugar de K o hidronio, ya que el ión de Pb(II) es más pequeño y favorece una mayor cantidad de vacancias. Esto permite el mayor intercambio de As por S; puesto que la expansión de los sitios

ocupados por As(V) que es un ión más grande que el de S(VI), se contrarrestan por la contracción que pueden sufrir los sitios en donde se encuentra el Pb(II); explicando la sinergia positiva observada entre la retención de ambas especies durante la formación de las Pb-As-jarositas.

## Abstract

Mining industry generates large volumes of waste, some of them are chemically active. Pyrite is one of the discarded minerals and it oxidizes in the presence of oxygen and water, thus releasing  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  and  $\text{H}^+$ . Fe(II) can oxidize to Fe(III), this last can precipitate in the form of (hydr)oxides hydroxysulfates depending on the pH and sulfate concentration.

In Mexico, mining industry is concentrated in the north-central part of the country. That region is characterized for low rainfall regimes and, therefore, little oxidative activity in mine tailings. However, the weathering of them is carried out gradually and precipitation of secondary phases is unambiguous.

The mineralogical sequence of Fe: pyrite, (hydr)oxides and hydroxysulfates when the pH decreases, was confirmed by the characterization of mining-metallurgical wastes and contaminated soils coming from different sites within the national territory (Sonora, San Luis Potosi and Guerrero).

Jarosite was the major secondary mineral of Fe(III) in mining-metallurgical wastes with low pH, but it was also found at almost neutral pH. Goethite was also found in a wide pH range, but only in mine tailings and contaminated soils from acid Cu leached.

The metastable nanominerals of Fe(III), schwertmannite and ferrihydrite, were identified by XAS in some of the mining-metallurgical samples and in the contaminated soils, in this the latter as a result of the increased presence of crystallization inhibitors. The low water-flux in the different sampling areas slows down the transformation that these minerals can suffer. The water-flux, also, explains the presence of green oxide, a mixed Fe(II/III) mineral ubiquitously identified in tailings and contaminated soils.

Mining-metallurgical residues can sorb Cr(VI) and As(V) and, at the same time, reducing the water-soluble fraction of some elements present within the samples.

Although it seems to be several mechanisms working at the same time, the secondary Fe(III) phases should contribute by superficial adsorption. There was an increase in the value of maximum sorption when the pH was lower, which is explained by the increased of positive superficial charges on variable charge minerals, such as goethite, ferrihydrite, etc.

In another order of ideas, As and/or Pb in the jarosites structure were identified by XAS in the samples. And it was possible to observe the preferential arrangement of Pb and As close to each other within the crystalline structure by EXAFS modeling of Pb-As-synthetic jarosite. While by Rietveld refinements of DRX, a decrease in cell volume is observed when Pb is present in the structure instead of K or hydronium, since the Pb (II) ion is smaller and it favors a greater quantity of vacancies. This also allows the greater exchange of As for S; since the expansion of the sites occupied by As(V), which is a larger ion than that of S(VI), are counteracted by the contraction that the sites where Pb(II) is found. This explains the positive synergy observed between the retention of both species during the formation of Pb-As-jarosites.

## 1. INTRODUCCIÓN

La minería es una actividad que se caracteriza por su alto volumen de generación de residuos. Se estima que la industria minera produce 65% de los desperdicios industriales en México (Espino, 2014).

Las presas de jales son uno de los sistemas para la disposición final de los residuos sólidos generados por el beneficio de minerales y deben cumplir la norma NOM-141-SEMARNAT-2003. Los residuos minero-metalúrgicos pueden constituir un riesgo a la salud y al medio ambiente en caso de ser manejados de manera inadecuada (NOM-157-SEMARNAT-2009).

El cambio en las condiciones fisicoquímicas, principalmente de reductoras a oxidantes, que sufren los minerales sulfurados en los residuos minero-metalúrgicos, genera el DAM (drenaje ácido de mina); el cual puede constituir un problema ambiental grave, pues es un proceso que genera alta acidez y movilidad de EPTs (elementos potencialmente tóxicos). Su magnitud depende de las condiciones de humedad, aireación de los residuos y la ocurrencia de minerales neutralizadores en el sitio de disposición de los residuos. Sin embargo, la meteorización de los residuos minero-metalúrgicos también favorece la precipitación de nuevas fases secundarias.

Los minerales secundarios pueden ser muy estables en las condiciones de pH que prevalecen en la zona óxica de los residuos. El intemperismo de los jales por disolución oxidativa de pirita promueve la formación de fases secundarias que pueden incluir sulfatos de Fe(II), Fe(II/III) y Fe(III) como la melanterita ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ), copiapita [ $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}_4(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ ] y coquimbita [ $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ]; seguido de (hidr)óxidos de Fe(III) y Fe(II/III) como la ferrihidrita [ $\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ], goethita [ $\alpha\text{-FeO}(\text{OH})$ ], magnetita ( $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{O}_4$ ) y green rust {[ $\text{Fe}^{\text{II}}_4\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{OH})_{12}$ ].[ $\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ]}, y finalmente los hidroxisulfatos de Fe(III), schwertmannita [ $\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_{8-x}(\text{SO}_4)_x$ ,  $1 < x < 1.75$ ] y jarosita [ $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ ], mencionados en orden de aumento en estabilidad con el descenso de pH y las condiciones oxidantes (Hayes *et al.*, 2014).

En zonas de clima semiárido, las partes más profundas de los residuos mineros son muy similares al material depositado originalmente, no muestran cambios visuales y tienen un pH que ronda en la neutralidad. Mientras que los residuos en profundidades intermedias muestran evidencias visuales de intemperismo y variaciones de pH desde casi neutro a ácido. Sin embargo, los residuos más superficiales tienen una coloración anaranjada, pH ácido y un contenido de arcillas mayor que las zonas más profundas del perfil, resultado de la disolución incongruente *in situ*. Además existe poca variación en el contenido de Fe y S a lo largo del perfil, lo que indica que los cambios mineralógicos ocurren localmente dentro del perfil, debido al bajo flujo de agua que los atraviesa, que también implica la prevalencia de yeso dentro de todo el perfil y no sólo en las zonas más profundas; como cabría esperar con un mayor flujo de agua, que remueve los productos solubles (Blowes *et al.*, 1991).

Otra implicación del clima semiárido es la ralentización cinética de la transformación de hidrosulfatos y oxihidróxidos metaestables de hierro, como la schwertmannita y ferrihidrita a jarosita, goethita o hematita, transformación de fases que es bien conocido en los sistemas de residuos sólidos-aguas de descargas de residuos mineros (Acero *et al.*, 2006). Aunque, los minerales del grupo de la jarosita (por ejemplo, plumbojarosita, hidroniojarosita y natrojarosita) se presentan como la fase secundaria más abundante, formándose en las zonas más superficiales con menores valores de pH en clima semiárido (Hayes *et al.*, 2014).

Los residuos minero-metalúrgicos, por sus características tóxicas potenciales, por su composición u oxidación y por su forma de manejo, pueden representar un riesgo en general, por lo que es necesario establecer los criterios y procedimientos para su correcta manipulación y resguardo; dentro de lo cual, los avances científicos y tecnológicos deben ser tomados en cuenta para conseguir una mayor seguridad ambiental, como se indican en las normas NOM-141-SEMARNAT-2003 y NOM-157-SEMARNAT-2009.

## 2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Es importante conocer las condiciones que favorecen la formación y estabilidad de las fases minerales secundarias de Fe, así como su capacidad de retención de EPTs por diversos fenómenos de sorción. Esto es crucial para proponer acciones de mitigación adecuadas a los riesgos potenciales que dichos residuos presentan, pero considerando los servicios ambientales que ofrecen los minerales secundarios de Fe(III).

La presencia de los nanominerales schwertmannita y ferrihidrita no es reportada comúnmente en trabajos sobre residuos mineros, pues son poco cristalinos y no son detectables por DRX en la mayoría de los casos; sin embargo, se espera su presencia al haber poca humedad en el medio. Las diferentes condiciones geoquímicas que se presentan en las áreas de Morales en San Luis Potosí, en Sonora en las zonas de minas de Cananea y El Tecolote, y Taxco en Guerrero, proporcionarán las muestras ideales requeridas para comprobarlo.

Otro punto importante es conocer y entender la capacidad que podrían tener los residuos minero-metalúrgicos para sorber iones contaminantes. Pocos trabajos existen al respecto, pero la inmensa cantidad de desechos provenientes de la industria minera hace atractiva la idea de poder darles un uso posterior.

La jarosita es un mineral secundario de Fe(III) común en residuos mineros con bajo pH. Es un mineral importante, pues se ha demostrado que puede incorporar diferentes elementos (aniónicos y catiónicos) en su estructura, que en el caso de Pb(II) y As(V) parecen tener un efecto sinérgico positivo de sorción. No obstante, no se ha estudiado en detalle utilizando herramientas espectroscópicas dicho mineral cuando contiene a estos elementos en su estructura, aunque son elementos comunes en residuos mineros.



### **3. OBJETIVOS**

#### **a. General**

Estudiar la formación, estabilidad y reactividad de (hidr)óxidos e (hidr)oxisulfatos de Fe(III) en diferentes ambientes minero-metalúrgicos de México.

#### **b. Particulares**

Identificar los diferentes minerales secundarios de Fe en residuos mineros, residuos hidrometalúrgicos y suelos contaminados con lixiviados ácidos de Cu, todos ellos de ambientes mexicanos con bajos flujos de agua.

Caracterizar los minerales secundarios de Fe(III) al mayor detalle posible dentro de su matriz, evitando de ésta forma la interferencia de artefactos o subproductos creados durante su análisis.

Correlacionar la presencia de las fases identificadas de Fe con variables específicas, como lo es el pH.

Investigar la reactividad de retención de los residuos ante la adición de Cr(VI) y As(V) en sistemas acuosos.

Investigar los mecanismos de formación y la estructura detallada de jarositas sintéticas sustituidas con As y Pb.

#### **c. Metas**

Identificar por DRX (difracción de rayos-X) la mineralogía de las muestras en estudio y caracterizarlas fisicoquímicamente.

Identificar y caracterizar los minerales secundarios de Fe y As presentes en las muestras por medio de análisis EXAFS (extended X-ray absorption fine structure).

Cuantificar la sorción de Cr(VI) y As(V), individualmente, en algunas de las muestras que contengan fases secundarias de Fe(III).

Caracterizar la sorción de Pb(II) y As(V) en jarositas sintéticas por refinamientos Rietveld de datos de DRX y  $\mu$ -XAS (X-ray absorption spectroscopy), para investigar aspectos fundamentales de su estructura, composición y reactividad.

#### **4. HIPÓTESIS**

En residuos minero-metalúrgicos en climas de baja humedad (subhúmedo, semiseco y seco) se espera la siguiente secuencia mineralógica de Fe al disminuir el pH: pirita, (hidr)óxidos de Fe(III) e (hidr)oxisulfatos de Fe(III). También se espera la permanencia de fases metaestables (como ferrihidrita o schwertmannita) en las muestras debido a la baja cantidad de agua disponible.

Además, los residuos minero-metalúrgicos que presenten minerales secundarios insolubles de Fe(III) tendrán capacidad de sorción de EPTs.

Finalmente, los límites de sustitución estructural de As y Pb en jarositas sintéticas estarán asociados a parámetros estructurales de la celda unitaria, puesto que el cambio en el volumen de los diferentes elementos tendrá efectos en la estabilidad de la estructura.

## 5. MARCO TEÓRICO

### a. Residuos de la industria minera.

En los yacimientos minerales, la especie de interés económico (llamada mena y que es un cuerpo de roca de composición mineralógica uniforme, NOM-141-SEMARNAT-2003) se encuentra junto con otras partes sin interés económico (mineral ganga); la mezcla es sometida a diferentes procesos físicos y químicos que permiten su separación (Espino, 2014).

Los desperdicios de mina son los sobrantes del proceso para obtener los metales de los materiales que se extrajeron (Espinoza, 2005). Los residuos generados por esta industria son (Espino, 2014):

- Terreros, que se dividen en: terreros de material estéril y los terreros de mineral marginal (NOM-157-SEMARNAT-2009).
- Jales: residuos generados durante la etapa de concentración del mineral, productos del beneficio (NOM-141-SEMARNAT-2003; NOM-157-SEMARNAT-2009).
- Escorias: provenientes de las operaciones de fundición por la acción química y de la fusión (NOM-157-SEMARNAT-2009).
- Cenizas: residuo de la refinación.

Los jales son depositados, usualmente, en áreas cercanas a la mina y forman las denominadas presas de jales. Estos residuos pueden ser transportados mediante tuberías que llevan el jal en suspensión y la salida está en la presa, donde comúnmente se deposita el material más grueso en el talud exterior; mientras las partículas más finas fluyen y se sedimentan hasta el embalse (las partes bajas de la presa; Espinoza, 2005).

El cambio en las condiciones fisicoquímicas que sufren los minerales desechados genera el DAM. La NOM-159-SEMARNAT-2011 y la NOM-157-SEMARNAT-2009

definen el drenaje ácido como un lixiviado, efluente o drenaje contaminante con un pH < 4, proveniente de un apilamiento de mineral, producido por la oxidación natural de minerales sulfurados contenidos en rocas o residuos expuestos al aire, agua y/o microorganismos promotores de la oxidación de sulfuros (NOM-159-SEMARNAT-2011; NOM-157-SEMARNAT-2009).

La generación del DAM puede desarrollarse muy lentamente a causa del poco contenido de humedad presente, lo cual también aumenta la posibilidad de formación de minerales secundarios, los cuales pueden ayudar a la retención de EPTs.

### ***I. Principales minerales ganga.***

Los jales que se generan en el proceso de concentración de minerales de Pb, Cu, Zn y Ag, generalmente contienen sulfuros metálicos residuales, que son la fuente de EPTs como As, Ba, Cd, Cr, Hg, Pb, Se, Tl y V (NOM-052-SEMARNAT-2005). Sin embargo, también se reportan todo tipo de silicatos (Contreras, 2009; Murray *et al.*, 2014; Romero y Gutiérrez-Ruíz, 2010). Existen zonas donde los carbonatos también se encuentran en cantidad apreciable; por ejemplo, en México la calcita es un mineral primario encontrado en jales (Romero y Gutiérrez-Ruíz, 2010). Aunque comúnmente el cuarzo y la pirita son los minerales mayoritarios (Carrillo *et al.*, 2003; Contreras, 2009; Murray *et al.*, 2014; Romero *et al.*, 2008; Romero y Gutiérrez-Ruíz, 2010).

### ***II. Geoquímica de residuos minero-metalúrgicos.***

A continuación se ve con más detalle el proceso generador del DAM.

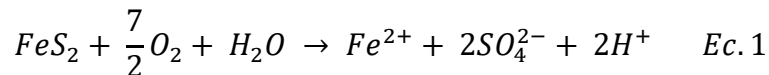
#### ***i. Oxidación en jales.***

El principal problema ambiental asociado a los jales se relaciona con la dispersión de los mismos hacia su entorno. En las zonas lluviosas, esta problemática ambiental está relacionada con la generación de DAM y su dispersión a través de los escurrimientos superficiales (dispersión hídrica), mientras que en las zonas áridas se relaciona con la dispersión provocada por el viento (dispersión eólica).

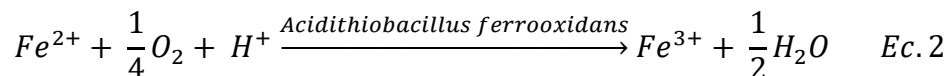
La oxidación de los sulfuros metálicos en los jales es, generalmente, muy limitada durante la operación de la mina y se desarrolla lentamente a lo largo del tiempo (Romero *et al.*, 2008; Romero y Gutiérrez-Ruíz, 2010). El oxígeno (en el aire o disuelto) y el agua (como vapor o líquido) al entrar en contacto directamente con los minerales de sulfuro causan reacciones de oxidación químicas que producen ácido sulfúrico (ecuaciones 1, 3 y 7). Para el caso de la pirita, el ion ferroso ( $Fe^{2+}$ ) puede ser oxidado hasta ion férrico ( $Fe^{3+}$ ), que es un fuerte oxidante (ecuaciones 2 y 4).

Algunas de las reacciones de oxidación que se presentan en jales y que producen DAM son (Blowes *et al.*, 1991; Contreras, 2009; Nordstrom *et al.*, 2015):

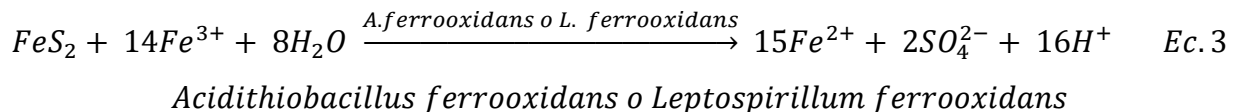
Oxidación de pirita =



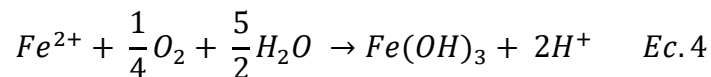
Oxidación de  $Fe^{2+}$  =



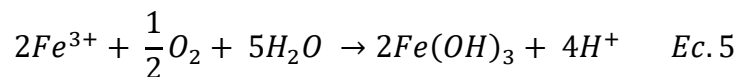
Oxidación de pirita por  $Fe^{3+}$  =



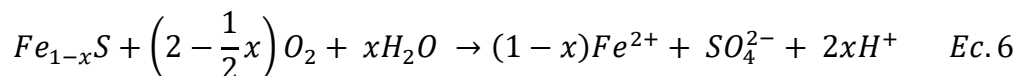
Oxidación de  $Fe^{2+}$  y precipitación de  $Fe(OH)_3$  =



A  $pH > 4$ , el  $Fe^{3+}$  precipita como hidróxido férrico, generando con ello acidificación del medio =

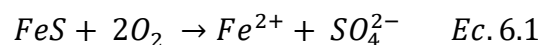


Oxidación de pirrotita =

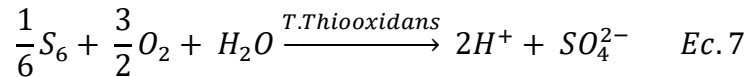


$x$  varía de 0.125 - 0

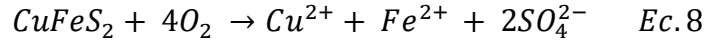
Cuando  $x = 0$  (troilita)



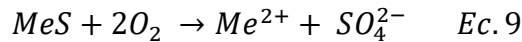
Oxidación de azufre =



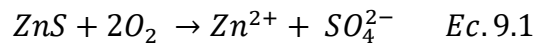
Oxidación de calcopirita =



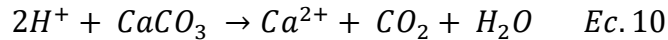
Oxidación de sulfuro metálico (MeS) =



Ejemplo =



Sin embargo, cuando existen altas concentraciones de carbonatos [como calcita o dolomita,  $CaMg(CO_3)_2$ ] en sedimentos o en jales, o en el medio donde se depositan, existe la posibilidad de que se lleven a cabo reacciones de neutralización, donde no solo se consume la acidez generada por la oxidación de sulfuros (ecuación 10), también disminuye la concentración de EPTs disueltos (Carrillo *et al.*, 2003; Contreras, 2009; Romero *et al.*, 2008):



En los jales oxidados predominan los minerales secundarios como yeso ( $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ), rozenita ( $FeSO_4 \cdot 4H_2O$ ), anglesita ( $PbSO_4$ ), caolinita [ $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ ], wupatkita [ $(Co,Mg,Ni)Al_2(SO_4)_4$ ], jarosita [ $KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$ ], goethita [ $\alpha-FeO(OH)$ ], hematita ( $Fe_2O_3$ ), lepidocrocita [ $\gamma-FeO(OH)$ ], entre otros (Murray *et al.*, 2014; Romero *et al.*, 2008; Romero y Gutiérrez-Ruíz, 2010).

Sin embargo, durante el proceso de oxidación de los jales, el Fe, Zn, Al, Mg y Cd pueden migran hacia abajo en forma de sulfatos, pero en la temporada seca las sales sulfatadas son precipitadas en forma de afloramientos (Murray *et al.*, 2014). A continuación se desarrolla éste tema.

*ii. Sales eflorescentes.*

Mientras el DAM esté en contacto con la pirita, el Fe disuelto seguirá en su forma divalente por la fuerte capacidad de reducción de la pirita y la lenta oxidación del ión  $\text{Fe}^{2+}$ . Las sales sulfatadas de Fe(II) se encuentran cerca de fuentes de pirita y asociadas a flujos rápidos de agua, donde los poros permiten la rápida evaporación; por lo que se precipitan en la superficie creando eflorescencias. Muchos de los minerales solubles presentan la fórmula simplificada  $M\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , donde  $M$  son elementos divalentes Fe, Mn, Co, Ni, Mg, Cu o Zn, y  $n$  puede variar de 1 a 7; el grupo de la melanterita es el más representativo ( $M\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ; Murray *et al.*, 2014).

Las fases de Fe(III) se encuentran en condiciones de mayor estancamiento, donde los poros no permiten la evaporación o la lixiviación, es decir, donde el  $\text{Fe}^{2+}$  tiene tiempo para oxidarse a  $\text{Fe}^{3+}$ . Las sales con iones trivalentes también son comunes, presentan la fórmula general  $R_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , donde  $R$  es Al o Fe, y  $n$  varía de 6 a 17; en este grupo, la coquimbita [ $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ] y alunógeno [ $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$ ] son las fases más comunes (Murray *et al.*, 2014).

También hay sales con mezcla de iones metálicos divalentes-trivalentes, su fórmula general es  $MR_2(\text{SO}_4)_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , donde  $M$  es un ión divalente como Mg, Fe, Mn, Co o Zn, y  $R$  es trivalente como Al, Fe o Cr; el grupo de la halotriquita es el más frecuentemente reportado [ $M\text{Al}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ ]. También existe un grupo de fases hidroxiladas conocido como el grupo de la copiapita, con la fórmula  $MR_2(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$  (Murray *et al.*, 2014).

La presencia de sales eflorescentes durante épocas secas o climas muy áridos es común en las zonas con formación de fases sulfatadas de metales, como en rocas sulfídicas, carbón, menas metálicas y residuos mineros. La principal característica de éstas sales es su capacidad de almacenar metales y acidez; aunado a su alta solubilidad, juegan un importante rol en el almacenamiento y transporte de metales y acidez, influyendo en la calidad del agua y sedimentos de las áreas circundantes (Murray *et al.*, 2014).



Por otra parte, los minerales no solubles en agua se encuentran divididos en dos grupos, los poco cristalinos (hidr)oxisulfatos de Fe o Al, como la schwertmannita, ferrihidrita, gibbsita, etc., y los minerales cristalinos, representados por el supergrupo alunita, donde el subgrupo de la jarosita está incluido. Algunos de los cuales se ven en detalle más adelante.

#### **b. Composición, estructura y propiedades generales de minerales secundarios de Fe(III) en ambientes minero-metalúrgicos.**

La formación de fases secundarias estables, de pH neutro a ácido, tienen lugar debido a la oxidación de los residuos. La mayoría de esas reacciones de oxidación (ecuaciones 1 a 9 de la sección 5. a. II. i. Oxidación en jales) proporcionan acidez al medio, directa o indirectamente, y sulfatos. En las zonas oxidadas, a valores de pH ácidos, estos sulfatos se incorporan a las estructuras de schwertmannita y jarosita, y a valores de pH hacia la neutralidad se estabilizan los (hidr)óxidos de Fe(III) (Blowes *et al.*, 1991).

La jarosita y schwertmannita pueden formarse en zonas oxidadas no saturadas de sulfatos en residuos mineros y electrometalúrgicos, biolixiviación metálica y en suelos sulfato ácidos drenados, junto con ferrihidrita y goethita. Estos minerales pueden retener metales y acidez temporalmente, además de remover o inmovilizar contaminantes por procesos de adsorción, coprecipitación e incorporación estructural (Li *et al.*, 2014). En estos hechos radica la importancia de entender los mecanismos que favorecen unas u otras fases en condiciones naturales.

A continuación se describen las características principales de las fases minerales secundarias de Fe(III) que predominan en los ambientes minero-metalúrgicos; también se hace una revisión a las condiciones que promueven su estabilidad y los fenómenos químicos que se llevan a cabo para la retención de iones contaminantes.

## **I. (Hidr)óxidos de Fe(III).**

Existen 16 polimorfos de (hidr)óxidos de Fe que muestran una amplia variedad de propiedades y distribución en el ambiente (Jubb y Allen, 2010). Los (hidr)óxidos de Fe son sorbentes eficientes de especies orgánicas e inorgánicas y poseen un gran potencial en aplicaciones industriales; también son de interés en las ciencias ambientales pues son minerales frecuentes en suelos, teniendo un impacto significativo en el destino de los contaminantes en los mismos (Aquino *et al.*, 2008; Schwertmann y Cornell, 2000).

Los (hidr)óxidos de Fe(III) más comunes reportados en ambientes mineros son ferrihidrita, goethita y hematita, mientras los (hidr)oxisulfatos más comunes son jarosita y schwertmannita (Hayes *et al.*, 2014; Filip *et al.*, 2007), los cuales se ven en más detalle enseguida.

### *i. Ferrihidrita.*

La ferrihidrita es una nanopartícula natural, la cual presenta una alta área superficial específica reactiva; sin embargo, su composición y estructura es aún tema de debate (Hiemstra y Van, 2009). Presenta la fórmula  $\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  [o a veces también representada como  $5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (Das *et al.*, 2011)], es una de las fases secundarias más comunes en condiciones neutras a ligeramente ácidas en muchos ambientes, especialmente en el DAM (Filip *et al.*, 2007) y también en condiciones alternantes de oxidación-reducción. Se forma por oxidaciones rápidas de  $\text{Fe}^{2+}$  o en ambientes donde hay inhibidores que impiden la cristalización (moléculas orgánicas, fosfatos y algunos silicatos; Schwertmann y Cornell, 2000).

### *ii. Goethita.*

La goethita,  $\alpha\text{-FeO(OH)}$  (la referencia de  $\alpha$  se usa para denotar las formas de empaquetamiento hexagonal compacto, mientras la  $\gamma$  denota un empaquetamiento cúbico compacto; Schwertmann y Cornell, 2000) es uno de los oxihidróxidos de hierro más abundantes en suelos, sedimentos marinos y depósitos minerales, también es un producto común de intemperismo de todo tipo de rocas (Ahmed *et al.*, 2010; Aquino *et*

*al.*, 2008; Gerth, 1990). La goethita es un mineral muy poco soluble, su disolución es muy lenta a temperaturas altas y más aún si es muy cristalino (Berner, 1969). Se caracteriza por poseer un color pardo amarillento a amarillo rojizo, que lo distingue de los demás (hidróxidos de Fe(III)) (Bernstein y Waychunas, 1987).

La lepidocrocita es un polimorfo del  $\text{FeO}(\text{OH})$ ,  $\gamma\text{-FeO}(\text{OH})$ , pero es una fase sólida poco frecuente, pues es inestable con respecto a goethita y se presenta en ambientes poco óxicos directamente por la oxidación de  $\text{Fe}^{2+}$  (Hansel *et al.*, 2005; Schwertmann y Cornell, 2000). Se observa como un mineral de color naranja o amarillo rojizo y en forma de listones.

### *iii. Hematita.*

La hematita presenta la fórmula  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (sistema cristalino trigonal; Bruno *et al.*, 1992) y una coloración naranja-rojiza; requiere de ferrihidrita como precursor (Bernstein y Waychunas, 1987; Schwertmann y Cornell, 2000). Es un mineral muy poco soluble, inclusive menos soluble que la goethita en medios ligeramente ácidos y calientes (Berner, 1969); su solubilidad es un poco mayor en soluciones bicarbonatadas (Bruno *et al.*, 1992).

Un polimorfo de la hematita es la maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), posee una estructura tipo espinela inversa, presenta de 2 a 1/3 de sitios vacantes en su estructura, su color es de café a rojizo y se presenta en formas cúbicas, mientras la hematita es roja (Schwertmann y Cornell, 2000).

Sin embargo, la hematita es el óxido de Fe(III) más común en la naturaleza por su alta estabilidad termodinámica; aunque la maghemita es un importante precursor de la hematita por procesos térmicos y es de gran ocurrencia en climas tropicales (Jubb y Allen, 2010; Schwertmann y Cornell, 2000).

*iv. Jarosita.*

La formación de jarosita ocurre comúnmente en ambientes ácidos y con altas concentraciones de sulfatos (Johnston, 1977), generalmente como resultado de la oxidación de pirita ( $\text{FeS}_2$ ) por intemperismo, aunque también se ha reportado en manantiales calientes y muy raramente como mineral primario en depósitos hidrotermales (Endo *et al.*, 2008; Smith *et al.*, 2006). Se caracteriza por presentar un color amarillo a ámbar.

La precipitación de jarosita es una importante técnica hidrometalúrgica para remover Fe de soluciones sulfato-ácidas a temperaturas elevadas (pH  $\sim$ 1.5 y temperatura de  $\sim$ 95°C; Norton *et al.*, 1991); como en la industria hidrometalúrgica del Zn, donde se elimina el Fe, que se encuentra como impureza (Drouet *et al.*, 2004). Los compuestos de jarosita son cristalinos, pueden ser fácilmente secados y son resistentes a la lixiviación y poseen baja solubilidad (la natrojarosita es un buen ejemplo con una solubilidad de  $\sim$ 0.02 g/L), convirtiéndose en compuestos estables que pueden ser confinados sin tratamientos adicionales (Norton *et al.*, 1991). En los residuos mineros, las jarositas son importantes al poder incorporar en su estructura metales y/o metaloides que son considerados EPT (Acero *et al.*, 2006; Baron y Palmer, 2002; Burger *et al.*, 2009).

*v. Schwertmannita.*

La schwertmannita es un mineral de ocurrencia casi exclusiva de ambientes ácidos debido a la presencia de pirita ( $\text{FeS}_2$ ), ya sea por su intemperismo o por actividades mineras que producen aguas ácidas y sulfatadas (Schwertmann y Cornell, 2000); aunque también se ha encontrado en suelos sulfato ácidos y en microambientes ácido-óxicos de sedimentos glaciares e icebergs (Peak *et al.*, 1999). Se observa de color amarillo naranja.

Su fórmula es  $\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_{8-2x}(\text{SO}_4)_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$  con  $1 < x < 1.75$  y  $n \sim 10$  (Fukushi *et al.*, 2003; Walter *et al.*, 2003). Se trata de un nanomineral polifásico con una matriz amorfa con áreas cristalinas de unos pocos nanómetros,  $\sim 5$  nm (Ahmed *et al.*, 2010; Walter *et al.*,

2003). También se ha caracterizado como una unión orientada de partículas nanocristalinas que puede parecer poco cristalina o amorfa usando un análisis de DRX.

En la Tabla 1 se muestra un cuadro resumen de las propiedades más importantes para las fases minerales principales en estudio.

**Tabla 1. Resumen de propiedades para las fases de Fe(III) en estudio: ferrihidrita, goethita, hematita, jarosita y schwertmannita.\***

Propiedad	Ferrihidrita	Goethita	Hematita	Jarosita	Schwertmannita
Fórmula química	$\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ( $5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ )	$\alpha\text{-FeO}(\text{OH})$	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$(\text{H}_3\text{O})_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_{3-y}[(\text{OH})_{6-3y}(\text{H}_2\text{O})_{3y}(\text{SO}_4)_2]$ Ideal: $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$	$\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_{8-2x}(\text{SO}_4)_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ con $1 < x < 1.75$ y $n \sim 10$
Color	Café rojizo oscuro	Pardo amarillento a amarillo rojizo	Rojo	Amarillo	Amarillo naranja
Sistema cristalino (grupo puntual** / espacial)	Trigonal ( $\bar{3} 2/m / P\bar{3}1c$ )	Ortorrómbico ( $2/m 2/m 2/m / Pnma$ )	Trigonal ( $\bar{3} 2/m / R\bar{3}c$ )	Trigonal ( $\bar{3} 2/m / R\bar{3}m$ )	Tetragonal ( $4/m / P4/m$ )
Formas macroscópicas	Hexagonales, esféricos o isométricos	Elongada, tabulares, agujas, listones, maclas de estrella o en v	Esféricos, hexagonales y romboidales	Esféricos y cúbicos	En agujas, botroidal y de erizo
Tamaño	1.5 – 9 nm	50 nm – 2 $\mu\text{m}$	150 – 400 nm (5 – 100 nm)***	0.1 – 5 $\mu\text{m}$	30 – 200 x 5 – 20 nm
Área Superficial Específica por BET ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	200 – 400 (200 – 650)	20 – 27 (20 – 200)	28 – 30 (80)	1 – 5	100 – 300
Estructura	Modelo estándar: octaedros de $\text{Fe}(\text{O},\text{OH})_6$ , en cadenas sencillas y dobles reticuladas irregularmente. Modelo tipo $\delta$ -Keggin: láminas de octaedros de Fe conteniendo láminas de octaedros y tetraedros de Fe.	Los octaedros de $\text{FeO}_3(\text{OH})_3$ comparten bordes para formar cadenas dobles que corren paralelas al eje <i>c</i> , que comparten vértices para formar estructuras tridimensionales, tipo túnel	Capas de $\text{FeO}_6$ comparten bordes y caras apiladas perpendicularmente al eje <i>c</i>	Capas de Fe(III) octaédricas con dos O axiales compartidos con $\text{SO}_4^{2-}$ en capas tetraédricas alternadas con las octaédricas de Fe, los cationes entre las capas octaédricas, coordinados por 12 grupos O(H)	Cadenas dobles de octaedros de $\text{FeO}_3(\text{OH})_3$ compartiendo bordes y esquinas entre las cadenas produciendo túneles, donde los sulfatos estarían en cada segunda cavidad compartiendo O del octaedro y con sulfatos adsorbidos superficialmente
pH de Punto de Carga Cero	7.8 – 8.7	7.5 – 9.4	8 – 8.5	3.9	6.6 – 7.2

\*Las referencias correspondientes se pueden encontrar en el cuerpo de la sección vista.

\*\*<http://www.handbookofmineralogy.org>

\*\*\*Valores menos comunes indicados entre paréntesis.

## **II. Estabilidad y reactividad de (hidr)óxidos de Fe(III), jarosita y schwertmannita.**

La estabilidad de cada fase mineral depende de muchos factores geoquímicos; como lo es el pH, Eh, temperatura, concentración de ciertos iones, etc. La estabilidad de las fases minerales de Fe(III) es un gran campo de investigación, existiendo infinidad de estudios donde se observan comportamientos diferentes para cada mineral.

La jarosita y schwertmannita continuamente siguen con su proceso de transformación, que comprende procesos de disolución/reprecipitación, recristalización en estado sólido y crecimiento cristalino por agregación, con la correspondiente liberación de la acidez almacenada.

La jarosita se forma a valores de pH menores a 3.5, es estable hasta pH de 4 y es ligeramente soluble a pH mayores de 4.7, donde se transforma a goethita y libera acidez y metales (Li *et al.*, 2014; Smith *et al.*, 2006).

La schwertmannita es metaestable con respecto a la goethita (Schwertmann y Cornell, 2000), pero dicha transformación puede variar de horas a varios años dependiendo de las condiciones de acidez. Además, puede coprecipitar junto con otros nanominerales de Fe (Figura 1), como ferrihidrita por encima de pH 6.5 (Li *et al.*, 2014). Mientras que a pH 2 y en presencia de cationes monovalentes, también es metaestable con respecto a la jarosita, consumiendo acidez.

En soluciones con condiciones anóxicas, por dispersión de rayos X de ángulo amplio o WAXS (wide-angle X-ray scattering), se ha observado que las mezclas sulfatadas de Fe(II)/Fe(III) dan paso a la precipitación y transformación de fases secundarias. En un intervalo de pH de 2.8 a 4.5 se observa la precipitación de schwertmannita. Al incrementar el pH a 5, algunos iones de Fe<sup>2+</sup> son adsorbidos en su superficie y catalizan su transformación a goethita. Mientras que a pH > 7 se observa la hidrólisis de dichos iones sobre la goethita y empieza la transformación a un green rust sulfato y continúa su cristalización hasta un pH ~8.5 a 10. Los compuestos llamados green rust

son fases en láminas doblemente hidroxiladas con fórmula general  $[\text{Fe}^{\text{II}}_{(1-x)}\text{Fe}^{\text{III}}_x(\text{OH})_2]^{x+} \cdot [(x/n)\text{A}^{n-}] \cdot m\text{H}_2\text{O}]^x$ , donde  $x = \text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}_{\text{total}}$ ,  $\text{A}^{n-}$  son aniones interlaminares con carga  $n$ , y  $m$  son número de moles de agua (Ahmed *et al.*, 2010).

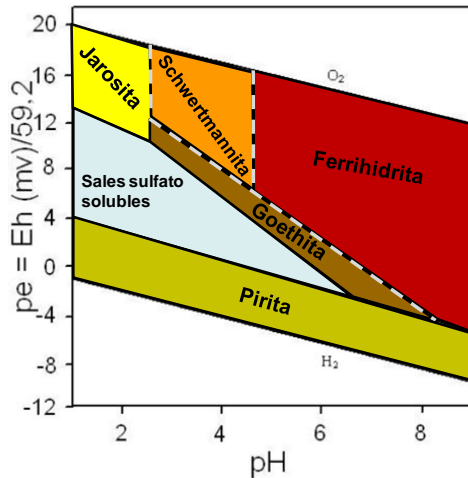


Figura 1. Diagrama pe-pH para el sistema Fe-S-K-OH a 25°C donde:  $pe = Eh(\text{mV})/59.2$ ;  $\log$  actividades totales:  $\text{Fe}^{2+} = -3.47$ ;  $\text{Fe}^{3+} = 3.36$  ó  $-2.27$ ;  $\text{SO}_4^{2-} = -2.32$ ;  $\text{K}^+ = -378$ . Las líneas discontinuas indican metaestabilidad entre las fases, tomada de Dold, B. (2010).

Otra fase metaestable abundante es la ferrihidrita, que en condiciones óxicas se transforma en goethita o hematita en el transcurso de días o meses, donde se disuelve el  $\text{Fe}^{3+}$  y se reprecipita (Das *et al.*, 2011; Jang *et al.*, 2007; Marshall *et al.*, 2014; Swedlund *et al.*, 2014).

La goethita también se puede transformar a hematita al deshidratarse, proceso que sucede a  $\sim 130$  °C (Berner, 1969). Es importante destacar que la cristalinidad de la goethita es un factor importante para su transformación a otras fases minerales, mientras más cristalina es, más tiempo tarda en transformarse (Ahmed *et al.*, 2010).

Otro factor importante que inhibe la transformación de estas fases es la presencia de otros elementos en su estructura, como As (Endo *et al.*, 2008; Fukushi *et al.*, 2003; Swedlund *et al.*, 2014). El As disuelto frecuentemente es sorbido por (hidr)oxisulfatos e (hidr)óxidos de Fe, como la jarosita, schwertmannita, ferrihidrita, hematita, goethita y lepidocrocita (Endo *et al.*, 2008; Fukushi *et al.*, 2003; Swedlund *et al.*, 2014; Raven *et al.*, 1998). Por ejemplo, los sulfatos superficiales de la schwertmannita pueden ser



intercambiados por aniones en solución, donde se ha comprobado que el arseniato se intercambia por el sulfato (Fukushi *et al.*, 2003).

El Pb es un catión que puede entrar a la estructura de la jarosita, conocida como plumbojarosita, y también parece estabilizarla, pues se ha encontrado ésta fase junto con goethita y hematita (Bernstein y Waychunas, 1987). Existen otros compuestos que pueden evitar la transformación a fases más estables, como silicatos, fosfatos, algunos compuestos orgánicos y coprecipitados de Al (Schwertmann y Cornell, 2000).

En cuanto a reactividad, los posibles complejos que se forman sobre las fases de Fe(III) son muy dependientes de las condiciones del medio. Ejemplo de esto son los sulfatos, que a  $\text{pH} < 6$  se complejan en esfera interna [más proporción de estos a menor  $\text{pH}$ , como complejos monodentados (Peak *et al.*, 1999) y bidentados binucleares (Beattie *et al.*, 2008)] y externa sobre la goethita, aumentando la proporción de complejos de esfera externa al disminuir la fuerza iónica del medio. Sin embargo, a  $\text{pH} > 6$  lo hacen únicamente como complejos de esfera externa. Mientras que para hematita, con el mismo oxianión, sólo se observan complejos monodentados de esfera interna (Peak *et al.*, 1999).

Los compuestos orgánicos también son susceptibles a adsorberse a la superficie de los minerales de Fe(III), incluso por diferentes grupos funcionales de la misma molécula (Das *et al.*, 2011; Sheals *et al.*, 2002). Y de ésta forma pueden ser degradadas con mayor facilidad.

También se han encontrado fases precipitadas sobre minerales secundarios de Fe(III) por debajo de sus límites de saturación, pues la adsorción de un ion puede actuar como centro de nucleación para la nueva fase sólida; como es el caso de especies Cu-As(V) sobre goethita y jarosita, Zn-As(V) sobre goethita, Pb-SO<sub>4</sub> sobre goethita; o por formación de complejos ternarios Pb/SO<sub>4</sub>, Cd/SO<sub>4</sub> y Cu/SO<sub>4</sub> (Beattie *et al.*, 2008).

Como se puede observar, el estudio de la formación y reactividad de las fases secundarias de Fe(III) es muy amplio, pero permite maximizar las capacidades de cada mineral para la mejor retención de iones contaminantes. Si bien los sistemas reales suponen todo un reto al momento de ser explicados, el conocimiento de cómo funciona cada parte del conjunto permite dilucidar lo que ocurre globalmente.

A continuación se describe la metodología empleada durante la investigación.

## 6. METODOLOGÍA

Para poder comprender de una manera global la geoquímica de los minerales secundarios de Fe(III) en ambientes subhúmedos y semiáridos, se seleccionan dos perfiles de jales en Taxco, Guerrero, cada perfil con tres horizontes. Además de una muestra superficial de la misma presa de jales (El Fraile) y el precipitado de un lixiviado ácido de una mina de la misma zona. En el área minera de Taxco, la mineralización aparece principalmente en vetas hidrotermales, minerales de reemplazo y trabajos de almacenamiento alojados en piedra caliza y esquisto. La planta de tratamiento de flotación El Fraile generó jales que se depositaron en lutitas calcáreas. Estos desechos se depositaron en dos zonas, una de partículas más pequeñas (cubiertas con lutita calcárea) y otra de partículas más gruesas, que está expuesta desde 1973 (Romero *et al.*, 2007).

Las muestras provenientes de Taxco son identificadas con la letra mayúscula “T” y el número que le sigue indica el número de muestra. Sólo para el caso de los perfiles se agrega una letra “s”, “i” o “p” minúscula final, que significan superficial, intermedio y profundo, respectivamente, haciendo alusión a la profundidad a la que fue tomada la muestra. Las muestras son: T1 (muestras superficial), T2s, T2i, T2p, T3s, T3i, T3p y T4 (precipitado fresco del lixiviado ácido de mina).

Mientras que de un ambiente más árido, de la presa de jales de la mina el Tecolote, Sonora, se trabajaron dos muestras superficiales con diferentes características físicas, específicamente con diferente coloración. Las muestras son identificadas con una “S” mayúscula y con un número que indica el número de muestra de la que se trata: S1 y S2. La presa de jales El Tecolote proviene de una mina ahora inactiva de Cu-Zn-Ag. Fue un depósito skarn con mineralización de Zn y Cu; donde el material extraído se procesó por flotación. Los residuos generados por este proceso se depositaron directamente sobre rocas calcáreas (Cruz-Hernández *et al.*, 2018).

Así mismo, dos muestras superficiales de residuos del proceso de beneficio del Zn fueron estudiadas. Dichos residuos son llamados jarositas, porque es ese mineral el que se pretende precipitar en una planta hidrometalúrgica en San Luis Potosí. Estas muestras son identificadas con las letras “SLP” en mayúsculas seguidas del número de la muestra, siendo SLP1 y SLP2.

Finalmente, también se estudian cuatro muestras superficiales de suelos contaminados en diferente grado, supuesto por su distancia con el punto de derrame, con lixiviados ácidos del beneficio de Cu sobre la cuenca del río Sonora en Cananea. Actualmente, la extracción de Cu consiste en rociar ácido sulfúrico concentrado y lixiviarlo a través de las pilas de rocas ricas en Cu. Dichas muestras son identificadas por una “C” mayúscula seguida del número de muestra: C1, C2, C3 y C4. La mina Buenavista del Cobre actualmente produce Cu a partir de pórfido cuprífero. La litología del pórfido presenta cuarzo-monzonita, monzodiorita y granodiorita, acompañados de alteraciones potásicas y de cuarzo-sericita y skarns de Zn-Pb-Cu con estratos unidos a depósitos de sulfuro de hierro y óxido de hierro de alto grado (Meinert, 1982; Ochoa-Landín *et al.*, 2011).

La variedad de muestras expuestas anteriormente nos permite observar la ocurrencia de los minerales en estudio bajo distintas condiciones geoquímicas, lo cual nos ofrece una visión más amplia de la estabilidad de dichas fases en muestras reales bajo condiciones naturales con bajos regímenes hídricos, ver Figura 2.



**Figura 2. Climas en los Estados Unidos Mexicanos. En los puntos rojos se señalan las zonas de muestreo, C= Cananea, Sonora, S= El Tecolote, Sonora, SLP= San Luis Potosí, San Luis Potosí y T= Taxco, Guerrero. Modificada de smn.cna.gob.mx.**

Las zonas de muestreo son la presa de jales El Fraile en Taxco de Alarcón, en el estado de Guerrero, además de El Tecolote y Cananea en Sonora; ambas zonas presentan climas de temperaturas que oscilan entre los 22 y 26°C en promedio. Para Taxco de Alarcón el clima es cálido subhúmedo y se encuentra en el 23% del país (Figura 2), se registran precipitaciones entre 1,000 y 2,000 mm anuales, con regiones en donde superan los 26°C. El clima seco y semicálido, como es el caso de Sonora, se encuentra en la mayor parte del centro y norte del país, región que comprende el 28.3% del territorio nacional; se caracteriza por la circulación de los vientos, lo cual provoca escasa nubosidad y precipitaciones de 300 a 600 mm anuales, con temperaturas en algunas regiones de 18 a 22°C. San Luis Potosí es otra de las zonas de muestreo, el cual tiene climas predominantemente secos, semisecos y cálido subhúmedo, y cuenta con una precipitación anual promedio de 950 mm (<http://www.cuentame.inegi.org.mx/>).

Los climas mencionados se encuentran en más del 50% del territorio nacional y corresponden a la zona centro-norte de México, mientras Taxco se encuentra en la zona suroeste del país; zonas geográficas donde se observa una mayor concentración de recursos mineros, como se aprecia en la Figura 3.

### PLANO DE POTENCIAL GEOLÓGICO EN LA REPÚBLICA MEXICANA



Figura 3. Plano potencial geológico de la República Mexicana, tomada de [www.sgm.gob.mx](http://www.sgm.gob.mx).

### Reactivos utilizados:

- Ácido clorhídrico, HCl Sigma-Aldrich 37% de pureza.
- Ácido nítrico, HNO<sub>3</sub> Sigma-Aldrich 69-70% de pureza.
- Ácido oxálico anhidro, H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Sigma-Aldrich 99% de pureza.
- Ácido sulfúrico, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> JTBaker 97.6% de pureza.
- Arseniato de sodio, Na<sub>2</sub>HAsO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O Sigma-Aldrich 98% de pureza.
- Cromato de sodio, Na<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>·4H<sub>2</sub>O Sigma-Aldrich 99% de pureza.
- Hidróxido de sodio, NaOH Macron 98% de pureza.
- Oxalato de amonio monohidratado, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O Sigma-Aldrich 99.5 – 101.0% de pureza.
- Sulfato férrico, Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O Sigma-Aldrich 97% de pureza.
- Sulfato ferroso, FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O granular Sigma-Aldrich 99.4% de pureza.

### Materiales utilizados:

- Barra magnética cilíndrica de 1”.
- Brocha.
- Embudos de plástico con pistilo corto.
- Frasco nalgene de FEP y HDPE.
- Microespátula.
- Matraces volumétricos de 10, 25, 50, 100, 250 y 1,000 mL.
- Pipeta automática Brand de 10 - 100 µL, 100 – 1,000 µL y 0.5 - 5 mL.
- Probeta volumétrica de 25, 50 y 1,000 mL.
- Tubos de centrifuga cónicos de 12 y 50 mL.
- Tubos de digestión de teflón de 100 mL.
- Membrana MF-Millipore 0.05 µm de tamaño de poro x 25 mm.
- Papel Whatman No. 5 (2.5 µm de celulosa).
- Solución buffer JTBaker pH 4 (color added red), pH 7 (color added yellow) y pH 10 (color added blue).
- Solución estándar de CE HI 6031 de 1413 µS/cm a 25 °C.
- Solución estándar para ICP High-Purity Standards multielemental SM-1595-152 y #ICP-AM-15.

### Instrumentos utilizados:

- Agitador orbital Heidolph Unimax 2010.
- Agitador orbital Lumistell<sup>MR</sup> AOP-70.
- Balanza OHAUS Pioneer<sup>TM</sup>.
- Baño de temperatura constante Laboratory Thermal Equipment.
- Centrifuga PrO-Research marca Centurion Scientific.
- Conductímetro OAKTON® CON 700.
- Electrodo HI 1143B con sistema de referencia doble Ag/AgCl con KCl 3.5 M como electrolito para pH.
- Horno de secado Thermo Scientific Heratherm<sup>TM</sup>.
- Potenciómetro/pH-metro Hanna Instrument HI 251 pH/ORP meter.
- Refrigerador Ojeda<sup>MR</sup> programado a 5°C.
- Termoagitador Corning® PC-420D.

Equipos utilizados:

- ICP Perkin Elmer Optima 8300.
- Difractómetro EMPYREAN equipado con filtro de Ni, tubo de cobre (para muestras reales) y tubo cobalto [para (Pb-)(As-)jarositas sintéticas] de foco fino y detector PIXcel3D.
- Horno de microondas para digestión Milestone ETHOS UP.

Todas las muestras se secaron al aire y se cuartearon antes de analizarse.

Los análisis se realizaron con agua Milli-Q®: 18.2 MΩ.cm a 25°C con 3 ppb TOC (carbono orgánico total, por sus siglas en inglés) de un equipo Milli-Q® Advantage A10 acoplado a un sistema Millipore ELIX®.

El material de vidrio y plástico se lavó analíticamente: enjuagar el material cinco veces con agua potable, en caso de tener sólidos en las paredes del material usar un escobillón para retirarlo. Después, sumergir el material en baño ácido (10% v HNO<sub>3</sub>) por lo menos 12 horas, enjuagar el material tres veces con agua destilada y enjuagar el material cinco veces con agua Milli-Q®. Dejar escurrir y secar el material boca abajo para impedir la entrada de polvo.

A continuación se describen las pruebas realizadas como parte de la caracterización de las muestras; divididas en pruebas físicas, químicas y mineralógicas.

#### **a. Caracterización física de residuos y suelos contaminados.**

##### ***I. Determinación del color.***

El color de la muestra, en seco y húmedo, se determinó usando las Tablas de colores Munsell como sistema de comparación. La Tabla utilizada fue Munsell Color, Mather Division of Kollmorgen Corporation, 2441 North Calvert Street, Baltimore, 21218, edition 1975, Munsell® Soil Color Charts.



## **b. Caracterización química de residuos y suelos contaminados.**

### ***I. Determinación de pH y CE.***

Para las muestras del Fraile, Taxco; del Tecolote, Sonora y los residuos del proceso del beneficio del Zn en San Luis Potosí se utilizó la misma muestra tratada para leer pH y CE (conductividad eléctrica), los análisis se hicieron por duplicado para cada muestra en una relación 1:1 residuo/agua, después de agitar orbitalmente por 24 h a 200 rpm y centrifugar por 10 min a 1,022 FCR (fuerza centrífuga relativa) (Thomas, 1996).

En el caso de las muestras de suelos contaminados de Cananea, Sonora, la proporción fue 1:5 suelo/agua, con sólo 10 min de agitación y sedimentación (ISO, 2005).

### ***II. Análisis multielemental total.***

La preparación de las muestras para los siguientes análisis incluyó la molienda en mortero de porcelana y el tamizado por malla No. 200, equivalente a 74  $\mu\text{m}$ .

Se pesó aproximadamente 0.5 g de muestra y se colocó en un tubo de digestión, se agregó 3 mL de HCl concentrado y 9 mL de HNO<sub>3</sub> concentrado. El horno de microondas para digestión se programó con una rampa de temperatura ambiente a 180°C en 10 min, permaneciendo en esa temperatura por 10 min y finalizando con una rampa de 180°C a temperatura ambiente en mínimo 10 min. La muestra digerida se filtró con papel Whatman del No. 5 sobre un matraz de 50 mL y se aforó con agua Milli-Q. Después, se filtró la muestra por membrana de 0.05  $\mu\text{m}$  de tamaño de poro. Se mantuvo en refrigeración hasta 24 h antes de realizar el análisis por ICP-OES (inductively coupled plasma optical emission spectrometry; a cargo del MC. Javier Tadeo León utilizando el software WinLab32). Todas las muestras se realizaron por duplicado. El LoD (límite de detección) reportado es ( $\mu\text{g/L}$ ): Al (1.2), As (13.6), Ca (9.1), Cd (1.3), Cr (1.1), Cu (1.0), Fe (1.0), Mn (0.9), Ni (1.3), Pb (3.5), Zn (1.5).

### **III. Extracciones secuenciales.**

La metodología seguida se basó en el trabajo publicado por Drahota *et al.* (2014). Para todas las muestras se hizo el análisis por duplicado:

- Paso 1 (fases solubles de Fe): Se pesó aproximadamente 0.4 g de muestra y se colocó en un tubo de centrifuga cónico de 50 mL, se agregó 40 mL de agua Milli-Q y se agitó por 10 h en agitación orbital a 200 rpm. Después se centrifugó a 4,946 FCR durante 10 min a 20°C y se filtró el sobrenadante por membrana de 0.05 µm de tamaño de poro.
- Paso 2 (fases amorfas de (hidr)óxidos e hidroxisulfatos de Fe): Se agregó 40 mL de una solución de oxalato de amonio 0.2 M ajustada a pH 3 con ácido oxálico al tubo con muestra centrifugada del paso 1. Los tubos se cubrieron con papel aluminio y se mantuvieron en oscuridad mientras se agitaron por 2 h a 200 rpm. Después se centrifugó a 4,946 FCR durante 10 min a 20°C y se filtró el sobrenadante por membrana de 0.05 µm de tamaño de poro.
- Paso 3 (fases cristalinas de (hidr)óxidos e hidroxisulfatos de Fe): Se agregó 40 mL de una solución de oxalato de amonio 0.2 M ajustada a pH 3 con ácido oxálico al tubo con muestra centrifugada del paso 2, se agitó por 4 h a 80°C. Después se centrifugó a 4,946 FCR durante 10 min a 20°C y se filtró el sobrenadante por membrana de 0.05 µm de tamaño de poro.

Las muestras filtradas del paso 2 y 3 se diluyeron una parte con tres de agua. Se agregó 0.5 mL de HNO<sub>3</sub> concentrado a todos los tubos con 10 mL de muestra y se guardaron en refrigeración hasta 24 h antes de realizar el análisis por ICP-OES. El LoD (µg/L) para la matriz de oxalato es: Al (24), As (132), Ca (196), Cd (17), Cr (17), Cu (25), Fe (55), Mn (23), Ni (20), Pb (57), Zn (30).

#### **c. Caracterización espectroscópica.**

##### **I. Análisis por DRX.**

Las muestras se enviaron a DRX del Departamento de Procesos Litosféricos del Instituto de Geología, UNAM; a cargo de la Dra. Teresa Pi Puig.

Los difractogramas se obtuvieron en un Difractómetro EMPYREAN equipado con filtro de Ni, tubo de cobre de foco fino (para las muestras reales) y un detector PIXCell 3D operando a 40 mA y 45 kV. Las muestras se molieron usando un mortero de ágata y tamizadas a  $< 75 \mu\text{m}$  y se midieron utilizando un portamuestras de aluminio (fracciones no orientadas). La medición se realizó en el intervalo angular  $2\theta$  de  $5^\circ$  a  $70^\circ$  en escaneo por pasos de  $0.003^\circ$  ( $2\theta$ ) y un tiempo de integración de 40 s por paso a temperatura ambiente. Las bases de datos utilizadas para la identificación de fases y método semicuantitativo RIR fueron PDF 2 (International Centre for Diffraction Data Powder Diffraction File ICDD Powder Diffraction File) e ICSD (Inorganic Crystal Structure Database), con el programa HighScore versión 4.5 y Data Viewer versión 1.8 software de PANalytical. La medición para las muestras sintéticas (jarositas sustituidas con As y/o Pb) se realizó en un Difractómetro EMPYREAN con tubo de cobre de foco fino con un intervalo angular  $2\theta$  de  $4^\circ$  a  $110^\circ$  en escaneo por pasos de  $0.003^\circ$  ( $2\theta$ ) y un tiempo de integración de 30 s por paso a temperatura ambiente, con monocromador de grafito en el haz difractado. Para la muestra  $\text{As}_{0.14}$ -jarosita se usó un difractómetro Shimadzu XRD-6000 equipado con filtro de Ni, tubo de cobre y monocromador, en un intervalo angular  $2\theta$  de  $4^\circ$  a  $70^\circ$  y velocidades de  $1^\circ$  por minuto.

## II. Análisis por XAS.

En los análisis XAS el proceso físico básico consiste en la excitación de electrones atómicos de los niveles profundos por absorción de un fotón. Se divide en (Calvin, 2013):

- XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure), puesto que solo se analiza la zona de absorción justo después del borde, sirve para conocer el estado de oxidación.
- EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure), se debe a un efecto de interferencia cuanto-mecánica entre la función de onda saliente del fotoelectrón y la función de onda dispersada por los átomos vecinos, por lo que se conoce el ambiente químico del elemento seleccionado y las propiedades estructurales del sistema.

Los análisis XAS se llevaron a cabo en The Advanced Light Source's beamline 10.3.2 en University of California, Berkeley, con capacitación de la Dra. Sirine C. Fakra, el Dr. Josep Roqué Rosell y el Dr. Matthew Marcus. Se utilizó un haz monocromático [monocromador de Si(111)] que va desde 2.1 hasta 17 keV con un tamaño de punto variable de entre 2 y 15  $\mu\text{m}$ ; un detector de estado sólido de Ge Canberra 7-element UltraLEGe (Marcus *et al.*, 2004).

Sólo 10 muestras se seleccionaron para ser analizadas por  $\mu$ -XAS. El primer criterio de selección fue la identificación de jarositas por DRX para los residuos minero-metalúrgicos, de las cuales se analizaron 6. Las 4 muestras restantes fueron los suelos contaminados por el derrame ácido en Sonora. Las muestras analizadas fueron: T1, T3i, T4, S2, C1, C2, C3, C4, SLP1 y SLP2.

Las muestras se molieron en mortero, se esparció un poco de la muestra en la cara adhesiva de cinta Kapton® y se colocó encima otra capa de cinta para fijar la muestra entre las dos capas sin dejar burbujas de aire; y se aseguró con cinta adhesiva de aluminio en un portamuestra limpio.

Los análisis de  $\mu$ -XAS se realizaron con un tamaño de haz de 15  $\mu\text{m}$ . La distribución espacial de los elementos se mapearon con  $\mu$ -FRX (microfluorescencia de rayos-X). Se seleccionaron puntos con abundante Fe y que contenían otros EPTs, como As y Pb, para identificar los minerales que actúan como inmovilizadores de dichos elementos.

Se recolectaron de cinco a diez escaneos para cada punto. Todos los espectros fueron calibrados en energía, corregidos en tiempo muerto (deadtime, sólo en modo de fluorescencia), se sustrajo el fondo antes del borde (pre-edge background), se normalizó el espectro después del borde (post-edge) y se promediaron.

Los programas para refinar y analizar los datos obtenidos de XAS se encuentran disponibles en la página del sitio ([sites.google.com/a/lbl.gov](https://sites.google.com/a/lbl.gov)) y se encuentran

enlistados en la Tabla 2. También se utilizó la paquetería IFEFFIT (Ravel y Newville, 2005).

**Tabla 2. Programas para descargar del sitio del ALS-beamline 10.3.2. usados para el tratamiento de datos de XAS.\***

Programa (año)	Funciones
XY Display (2013)	Programa de múltiples funciones para la lectura de mapas FRX
EXAFS Editor (2011)	Reducción de datos de XAS (deglitching, corrección de tiempo muerto, calibración de energía, promediar, etc.)
QXAS Editor (2012)	Reducción de datos de QXAS (deglitching, corrección de tiempo muerto, calibración de energía, etc.)
K-space & background removal (2010)	Eliminación de los datos de fondo, conversión a espacio-k y le permite ver la señal de FT y EXAFS
2-Column editor (2009)	Normalización posterior de los datos XAS, transformación de coordenadas, sustracción de fondo, diferenciación e integración, etc.
Plot, add, multiply (2012)	Grafica espectros múltiples, realiza sumas o productos ponderados, etc.
Quick automated Linear combination fit (2011)	Éste programa intenta encontrar las mejores combinaciones de hasta tres referencias para que coincida con los datos.

\*Para correr los programas se necesita instalar LabVIEW 6.1 Run-Time Engine y el archivo lvanlys.dll.

Los análisis realizados por  $\mu$ -XAS se refinaron con los programas de LabVIEW y se realizó el primer LCF (lineal combination fitting) con la base de datos extendida mostradas en las Tablas 3 y 4, una vez que se obtuvieron los mejores ajustes para la muestra, se realizó un proyecto en Athena (paquetería IFEFFIT) donde se incluyeron hasta 12 minerales de referencia que se seleccionaron a través del LCF preliminar. Lo conveniente de Athena es que te permite hacer el LCF en energía o en  $\chi(k)$ , éste último es el formato más ampliamente utilizado pues se acentúan las características del EXAFS.

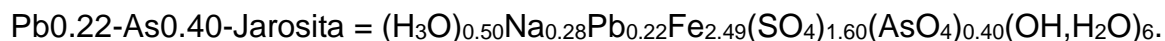
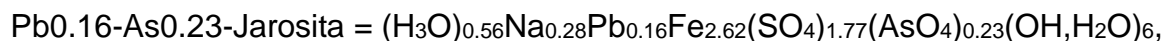
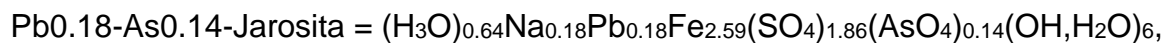
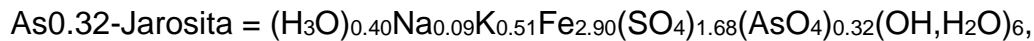
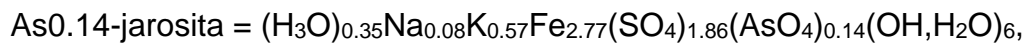
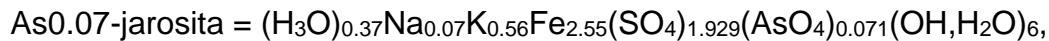
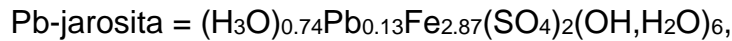
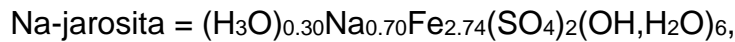
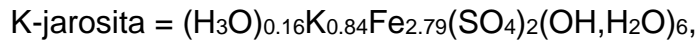
**Tabla 3. Librería utilizada como referencias de minerales de Fe.**

Elemento	Región	Referencia		
Fe	EXAFS	AFA	Pb0.16-As0.23-Jarosita	Hematita nat
		K-Jarosita	Pb0.22-As0.40-Jarosita	Escorodita
		Pb-Jarosita	K-Jarosita Pb <sub>ads</sub>	Goethita
		Na-Jarosita	As0.14-Jarosita Pb <sub>ads</sub>	GRCO3_syn
		As0.14-Jarosita	As0.32-Jarosita Pb <sub>ads</sub>	GRSO4_syn
		As0.32-Jarosita	schwertmannita	Lepidocrocita
		Pb0.18-As0.14-Jarosita	As-Ferrihidrita	magnetita syn

**Tabla 3 (continuación). Librería utilizada como referencias de minerales de Fe.**

Elemento	Región	Referencia		
	XANES	Aegirina Akaganeita Andradita Augita Biotita Caolinita Chlorita(Ripidolita) Coalingita CoFe2O4 Esseneita Hematita Fe3+phos fe3pirofosfato Illita_Esmectita jarosita_arizona Jarosita_Spain	Fe3O4 FeAlginata FeO Ferrihidrita 2L Ferrihidrita_6L 2LFH Ferrosilita Ferrosmectita FeS_Fluka FeSO4 Goethita GRCO3_syn GRSO4_syn HFO_2LFhe Hornblenda	Ilmenita Lepidocrocita Maghemita_syn magnetita syn Moldavita Montmorillionita Na-Montmorillionita Nontronita Pigeonita Pseudobrookita Pirita Richterita Siderita syn Esmectita Vivianita

Las (Pb-)(As-)jarositas mostradas en la Tabla 3, fueron sintetizadas por Aguilar-Carrillo *et al.* (2018) y son analizadas por EXAFS y Refinamiento Rietveld en el presente trabajo, sus fórmulas químicas determinadas por ICP-OES son:



**Tabla 4. Librería utilizada como referencias de minerales de As.**

Elemento	Región	Referencia		
As	EXAFS	AFA As0.14-Jarosita As0.14-Jarosita Pb <sub>ads</sub> 72 As0.14-Jarosita Pb <sub>ads</sub>	As0.32-Jarosita As0.32-Jarosita Pb <sub>ads</sub> AsS_nv mimetita_mm	Schultenita Pb0.18-As0.14-Jarosita Pb0.16-As0.23-Jarosita Pb0.22-As0.40-Jarosita
	XANES	As2O3 As2O5 As2S3 As3 sobre Fh	As(V) sobre Fh As(III) sobre FeOx As-pirita HFO_As(III)	HFO_AsV Lollingita Escorodita

EXAFS se entiende mejor en términos del comportamiento de las ondas del foto-electrón creado en el proceso de absorción. Debido a esto, es común convertir la energía de rayos-X a espacio  $k$ , el cual es el número de onda del foto-electrón, que se define como:

$$k = \sqrt{\frac{2m(E - E_0)}{\hbar^2}} \quad \text{Ec. 11}$$

Donde  $E_0$  es la energía borde de absorción y  $m$  es la masa del electrón. Entonces la principal forma de expresar un EXAFS es en  $\chi(k)$ , es decir, las oscilaciones en función del número de onda del foto-electrón. Para enfatizar las oscilaciones,  $\chi(k)$  a menudo se multiplica por una potencia de  $k$ , normalmente  $k^2$  o  $k^3$  (Calvin, 2013).

Las diferentes frecuencias aparentes en las oscilaciones en  $\chi(k)$  corresponden a diferentes esferas de coordinación alrededor del átomo vecino que se pueden describir y modelar de acuerdo con la ecuación EXAFS (Calvin, 2013):

$$\chi(k) = \sum_j \frac{N_j f_j(k) e^{-2k^2 \sigma_j^2}}{k R_j^2} \sin[2k R_j + \delta_j(k)] \quad \text{Ec. 12}$$

Donde  $f(k)$  y  $\delta(k)$  son propiedades de dispersión de los átomos vecinos del átomo excitado,  $N$  es el número de átomos vecinos (número de coordinación para dispersiones simples),  $R$  es la distancia al átomo vecino y  $\sigma^2$  es la distorsión en la distancia al átomo vecino. La ecuación EXAFS nos permite determinar  $NC$ ,  $R$  y  $\sigma^2$  conociendo la amplitud de dispersión  $f(k)$  y el desplazamiento de fase  $\delta(k)$ . Además, dado que estos factores de dispersión dependen del valor de  $Z$  del átomo vecino, EXAFS también es sensible a las especies atómicas del átomo vecino.

Las proporciones relativas de los minerales de Fe en las muestras se determinaron por LCF de los espectros de EXAFS usando el programa Athena de IFEFFIT (Ravel y Newville, 2005). Las combinaciones lineales se hicieron en un intervalo de  $2 - 9 k$  y  $2 - 6 k$  para XANES. Los minerales que se utilizaron como referencias están disponibles en el sitio web de la línea 10.3.2 del ALS. Además, se utilizaron varias (Pb-)(As-)jarositas leídas por el grupo de investigación (Aguilar-Carrillo *et al.*, 2018).

Los factores de ponderación (weighting factors) se establecieron entre 0 y 1, dichos factores son asociados a cada estándar y cuantifica la importancia del mismo en la reproducción del espectro total, lo que previene que tenga una contribución negativa o mayor a 1. La suma de pesos (sum weights) no se restringió para asegurar que las referencias eran adecuadas. Los errores de los LCF son reportados como  $\chi^2$ , que es un indicador estadístico de la bondad del ajuste calculado a partir de la suma de cuadrados del error dividido entre los grados de libertad del ajuste.

#### **d. Experimentos de sorción de Cr(VI) o As(V) en residuos minero-metalúrgicos.**

Las muestras en estudio fueron: T1, T3i, S2 y SLP2; sin embargo, la muestra SLP2 presentó elevadas cantidades de elementos solubles; por lo cual se sometió a un lavado de sales. La muestra sin sales se denomina SLP2ss.

Se pesó 1 g de la muestra en un tubo de centrífuga de 50 mL y se agregó 50 mL de solución de 150 ppm de Cr(VI) o As(V) o de agua nanopura (esta última es el blanco de reacción). Se determinó el pH de la suspensión al iniciar y al finalizar los experimentos. Los tubos se agitaron a 200 rpm (se mantuvo la temperatura controlada en el cuarto de agitación a 20°C). Se tomó una muestra de 7 mL a las siguientes horas: 3, 22, 46, 166, 238, 334 y 502. Las muestras se filtraron con membrana de 0.05  $\mu\text{m}$  de tamaño de poro, se agregó 0.35 mL de  $\text{HNO}_3$  a la muestra filtrada y se resguardó el líquido en refrigeración hasta 24 h antes de su análisis por ICP-OES.

Durante los experimentos de sorción de Cr(VI) o As(V) se detectó la disminución de ciertos elementos solubles, por lo que se realizaron algunos experimentos fijando el pH al valor de pH del blanco de reacción, para conocer si la disminución de los elementos solubles se daba por fenómenos de precipitación por el pH elevado en los sistemas con Cr(VI) o As(V). Para dichos sistemas a pH constante se siguió la misma metodología descrita anteriormente, sólo se mantuvo fijo el pH durante la reacción. Los



experimentos de sorción se hicieron por triplicado y los blancos de reacción por duplicado.

### e. Modelaciones EXAFS con Artemis.

Se indican las consideraciones hechas al momento de modelar los datos EXAFS:

- El software utilizado para la obtención de las dispersiones teóricas y la realización de las modelaciones EXAFS fue Artemis, versión 0.9.25 (disponible gratuitamente en el sitio <http://bruceravel.github.io/demeter/>), análisis EXAFS usando FEFF (programa que calcula XAS con base a la función de Green) e IFEFFIT (biblioteca interactiva de análisis XAFS).
- Los archivos .cif (fichero con los datos cristalográficos de los minerales o sustancias cristalinas sintéticas) fueron obtenidos de las bases de datos American Mineralogist Crystal Structure Database y Crystallography Open Database.
- En el caso de ocupación parcial en el archivo .cif se eliminó el elemento que compartía la misma posición para dejar sólo al átomo deseado con una ocupación de 1, puesto que FEFF no admite ocupaciones parciales. Ejemplo =

Para obtener los datos cristalográficos de K-jarosita “endmember” o pura.

.cif original					.cif modificado				
atom	x	y	z	occ	atom	x	y	z	occ
K	0	0	0	0.95	K	0	0	0	1.00
H3O	0	0	0	0.05					
Fe	1/6	-1/6	-1/6	1.00	Fe	1/6	-1/6	-1/6	1.00
...					...				

Jarosite - hydronium jarosite solid solution series with full iron occupancy: Mineralogy and crystal chemistry. Sample: I, código American Mineralogist Crystal Structure Database 0004437, fórmula sumada  $K_{0.95}H_{6.05}Fe_3S_2O_{14}$  (Basciano y Peterson, 2007).

- Para las especies que compartían la misma posición dentro de la estructura a modelar fue necesario cargar los diversos archivos .cif que contuvieran a cada elemento con ocupación completa en la estructura y se seleccionaron las dispersiones correspondientes a dicho elemento. Ejemplo (Basciano y Peterson, 2007)=

.cif para H<sub>3</sub>O-jarosita (modificado)

atom	x	y	z	occ
H <sub>3</sub> O	0	0	0	1.00
Fe	0.16667	-0.16667	-0.16667	1.00
...				

.cif para K-jarosita (modificado)

atom	x	y	z	occ
K	0	0	0	1.00
Fe	1/6	-1/6	-1/6	
...				

FEFF generado para el .cif modificado para obtener la dispersión generada por el hidronio en la H<sub>3</sub>O-jarosita =

#	degen	Reff	scattering path	l	Rank	legs	type
0001	6.000	1.999	--- @ O3.1 @	2	100.00	2	single scattering
...							
<b>0012</b>	<b>2.000</b>	<b>3.540</b>	<b>--- @ H<sub>3</sub>O.1 @</b>	<b>1</b>	<b>8.65</b>	<b>2</b>	<b>single scattering</b>
...							

FEFF generado para el .cif modificado para obtener la dispersión generada por el potasio en la K-jarosita =

#	degen	Reff	scattering path	l	Rank	legs	type
0001	4.000	1.980	--- @ O3.1 @	2	100.00	2	single scattering
...							
<b>0015</b>	<b>2.000</b>	<b>3.559</b>	<b>--- @ K.1 @</b>	<b>2</b>	<b>15.75</b>	<b>2</b>	<b>single scattering</b>
...							

@ en scattering path se refiere al átomo absorbente.

- Se utilizó un archivo .cif de beudantita (Szymanski, 1988) para modelar las dispersiones de Pb y As en las jarositas, puesto que la beudantita y la jarosita presentan el mismo grupo espacial ( $R\bar{3}m$ ), parámetros de celda semejantes y composición química análoga [beudantita ideal  $PbFe_3(AsO_4)(SO_4)(OH)_6$  y jarosita ideal  $KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$ ]. Ambos minerales pertenecen al supergrupo de la alunita.
- También se modificaron los archivos .cif de jarositas para obtener las dispersiones de los EXAFS de As. El procedimiento consistió en cambiar el S por As en el archivo, lo cual permitió calcular el FEFF con As como átomo absorbente. Sin embargo, se utilizaron diferentes archivos .cif para modelar las

dispersiones de los oxígenos en el tetraedro de arseniato por tener distancias de enlace diferentes a las producidas por S - O<sub>Th</sub>.

- Las modelaciones se limitaron a dispersiones simples, con los siguientes parámetros involucrados en el cálculo (Calvin, 2013; Ravel y Newville, 2005)=
  - $S_0^2$  representa el factor de reducción de amplitud por la reducción de superposición de muchos electrones o por electrones pasivos (variable no presentada en los resultados).
  - NC o degeneración corresponde al número de coordinación en las dispersiones simples con respecto al átomo absorbente. Es el número de caminos de dispersión idénticos, o número de átomos de la misma naturaleza a la misma distancia del átomo absorbente.
  - R se refiere a la distancia interatómica entre el átomo referido y el átomo absorbente, para las dispersiones simples se considera como la distancia de enlace, aunque puede ser un átomo a una distancia tal que ya no haya enlace químico.
  - $\sigma^2$  es factor del desorden estadístico (estructural) y térmico, variación cuadrática de la distancia media del camino o factor Debye-Waller. Valores de entre 0.001 – 0.008 sugieren esferas ordenadas, entre 0.009 - 0.015 esferas un poco desordenadas y 0.015 – 0.025 indica enlaces poco covalentes.
  - $\Delta E_0$  es un ajuste al  $E_0$  utilizado para evaluar el número de onda de la teoría.
- El NC se fijó para las especies que compartían la misma posición estructural con base al cálculo hecho por ICP para las fórmulas de las (Pb-)(As-)jarositas de acuerdo a Aguilar-Carrillo *et al.* (2018); es decir, S/As y K/Na/H<sub>3</sub>O/Pb, dependiendo el caso. El Fe es el único elemento que se calcula su NC de acuerdo a la modelación EXAFS de Fe.

De forma abreviada se indican los pasos a seguir para realizar las modelaciones de datos de EXAFS en Artemis:

- Se cargan los archivos .cif necesarios.
- Se indica "Run FEFF" y se espera el despliegue todas las posibles dispersiones de acuerdo al elemento elegido como átomo central de dispersión, esto se realiza para cada archivo .cif.

- De cada archivo teórico se seleccionan los posibles caminos de dispersión que pueden existir en la muestra.
- Se deben asignar las variables a cada dispersión y designar en el GDS (guess para las variables que se quieran calcular, set para las que se utilizó el valor designado como único, es decir, sin calcular) tanto su nombre como su valor inicial de cálculo.
  - Las variables que aplican a todas las dispersiones por igual son:  $S_0^2$  depende del átomo central, pero 0.9 para Fe y 0.8 para As son determinados como buenas aproximaciones iniciales.  $\Delta E_0$  se define como 0.
  - Las variables que se deben considerar según las dispersiones son: el cambio en la longitud de la dispersión,  $\Delta R$ , que se define como  $0 \cdot \sigma^2$  se puede definir como 0.003 para un cálculo inicial. Lo ideal es asignar una para cada camino de dispersión, es decir,  $\Delta R/\sigma^2 1, \Delta R/\sigma^2 2 \dots, \Delta R/\sigma^2 n \dots$ . Al ser estas últimas variables complejas y numerosas, se debe definir una buena estrategia para poder determinarlas, siendo posible el agruparlas. Existen diferentes criterios para la agrupación de una variable, por ejemplo, distancias similares desde el átomo absorbente (conocido como capa), naturalezas similares de los átomos, tipos de enlace, etc.
- Dar clic en "Fit".
- Dependiendo los resultados numéricos y el gráfico resultante se deberán modificar los caminos elegidos, eliminando o añadiendo; cambiar los valores de las variables guess o set; etc.

#### **f. Refinamientos Rietveld con Fullprof a partir de los patrones de DRX.**

Se explica de manera breve los pasos a seguir para realizar los refinamientos Rietveld en Fullprof (disponible gratuitamente en el sitio <https://www.ill.eu/sites/fullprof/php/downloads.html>; Rodríguez-Carvajal, 2001):

- Cargar un archivo .cif, el cual contiene la información cristalográfica del mineral a refinar. Si es una mezcla, se pueden añadir más fases. Archivos .cif utilizados=

- K-jarosita para K-jarosita y As-jarositas; Jarosite - hydronium jarosite solid solution series with full iron occupancy: Mineralogy and crystal chemistry. Sample: I, código American Mineralogist Crystal Structure Database 0004437, fórmula sumada  $K_{0.95}H_{6.05}Fe_3S_2O_{14}$  (Basciano y Peterson, 2007).
- Na-jarosita para Na-jarosita y Pb-As-jarositas; Crystal chemistry of the natrojarosite-jarosite and natrojarosite-hydronium jarosite solid-solution: A synthetic study with full Fe site occupancy. Sample: Q, código American Mineralogist Crystal Structure Database 0004577, fórmula sumada  $Na_{0.87}H_{6.13}Fe_3S_2O_{14}$  (Basciano y Peterson, 2008).
- Pb-jarosita para Pb-jarosita; Long-Range Magnetic Ordering in Iron Jarosites Prepared by Redox-Based Hydrothermal Methods, código Crystallography Open Database 4111756, fórmula sumada  $Fe_3H_6O_{14}Pb_{0.5}S_2$  (Bartlett y Nocera, 2005).
- Verificar los parámetros del difractograma y las fases a refinar.
- Comenzar el refinamiento, preferentemente, siguiendo el orden:
  - Factor de escala- es un factor constante que escala las intensidades calculadas de todas las reflexiones hasta igualar a las intensidades observadas en el patrón. Se encuentra como (Refinement/Profile/) Scale en el editor de trabajo;
  - Fondo- para refinar la radiación de fondo o ruido estadístico. Se encuentra como (Refinement/) Background coefficients/codes en el editor de trabajo;
  - Constantes de la celda unitaria- para refinar la dimensión física de la celda unitaria en una red cristalina, es decir, los valores de  $a$ ,  $b$  y  $c$ . Se encuentran como (Refinement/Profile/)  $a$ ,  $b$ ,  $c$  en el editor de trabajo;
  - Posiciones atómicas- para refinar  $x$ ,  $y$  y  $z$  para cada átomo dentro de la celda unitaria. Se encuentran como (Refinement/Atoms/)  $X$ ,  $Y$ ,  $Z$  en el editor de trabajo;
  - Valor total de B- para refinar el factor térmico o factor Debye-Waller. Se encuentra como (Refinement/Profile/) Overall B-factor -Bov- en el editor de trabajo;

Minerales secundarios de Fe(III) provenientes de residuos minero-metalúrgicos.

- Forma del pico- para refinar el componente Gaussiano y/o Lorentziano de los picos. Se encuentra como (Refinement/Profile/FWHM/Shape parameters) X, Y en el editor de trabajo; y
- Parámetros de asimetría- para refinar las diferencias de forma sinusoidal de los picos a bajos ángulos. Se encuentra como (Refinement/Profile/Asymmetry parameters) *Asym1*, *Asym2*, *Asym3*, *Asym4* -*Asy1*, *Asy2*, *Asy3*, *Asy4*- en el editor de trabajo.
- En cada ciclo del refinamiento se van agregando parámetros.
- Si se conoce la información exacta de alguno de ellos se puede fijar; caso de las ocupaciones S/As y K/Na/H<sub>3</sub>O/Pb. El Fe es el único elemento que se refina su ocupación.

## 7. RESULTADOS Y ANÁLISIS

### a. Caracterización de las muestras de residuos y suelos contaminados.

Primero se muestran todos los resultados de la caracterización física, química y mineralógica para poder analizar las características de cada muestra de residuo y suelo contaminado. Los resultados de la caracterización físico-química se plasman en la Tabla 5.

**Tabla 5. Características físico-químicas de las muestras.**

Tipo de muestra	Clave	Profundidad (cm)	Característica de la muestra	pH	CE (mS/cm)	Color	
						Seco	Húmedo
<b>Presa de jales El Fraile en Taxco, Guerrero</b>							
Superficial	T1	0 – 5	Jal oxidado*	3.06	2.745	2.5Y 6/8 (Pardo amarillento)	10YR 5/8 (Pardo amarillento)
Perfil	T2s	0 – 30	Material de relleno**	7.61	0.413	2.5Y 6/4 (Pardo amarillento claro)	2.5Y 4/4 (Pardo olivo)
	T2i	30 – 80	Jal oxidado	5.63	2.300	2.5Y 7/8 (Amarillo)	10YR 5/6 (Pardo amarillento)
	T2p	80 – 100	Jal reducido*	4.68	2.535	2.5Y 6/2 (Gris pardusco claro)	2.5Y 3/2 (Pardo grisáceo muy oscuro)
Perfil	T3s	0 – 40	Material de relleno**	7.65	0.801	2.5Y 6/4 (Pardo amarillento claro)	2.5Y 4/4 (Pardo olivo)
	T3i	40 – 180	Jal oxidado	4.14	1.833	10YR 6/8 (Pardo amarillento)	10YR 4/6 (Pardo amarillento oscuro)
	T3p	180 – 200	Jal reducido	6.55	3.265	5Y 6/3 (Oliva pálido)	2.5Y 4/2 (Pardo grisáceo oscuro)
<b>Precipitado de lixiviado en Taxco, Guerrero</b>							
Superficial	T4	0 – 5	Precipitado de Lixiviado	4.34	***	***	***
<b>Jales del Tecolote en Sonora</b>							
Superficial	S1	0 – 5	Jal oxidado	7.87	4.860	2.5Y 5/4 (Pardo oliva claro)	2.5Y 4/2 (Pardo grisáceo oscuro)
Superficial	S2	0 – 5	Costra rojiza en el jal oxidado	3.98	4.985	5YR 5/6 (Rojo amarillento)	5YR 3/4 (Pardo rojizo oscuro)

\*El jal oxidado presenta una coloración anaranjada-amarilla y reducido presenta una coloración grisácea.

\*\*Material de relleno calcáreo que fue colocado encima de la presa de jales a fin de evitar la dispersión del residuo.

\*\*\*No determinado.

**Tabla 5 (continuación). Características físico-químicas de las muestras.**

Tipo de muestra	Clave	Profundidad (cm)	Característica de la muestra	pH	CE (mS/cm)	Color	
						Seco	Húmedo
<b>Suelos contaminados por lixiviados mineros en Sonora</b>							
Superficial	C1	0 – 5	Suelo contaminado por el derrame*	4.06 <sup>+</sup>	**	5Y 8/4 (Amarillo pálido)	**
Superficial	C2	0 – 5	Suelo contaminado por el derrame y tratado con cal*	6.29 <sup>+</sup>	0.952 <sup>+</sup>	10YR 7/4 (Pardo muy pálido)	**
Superficial	C3	0 – 5	Suelo lejano al derrame*	3.53 <sup>+</sup>	1.225 <sup>+</sup>	10YR 7/3 (Pardo muy pálido)	**
Superficial	C4	0 – 5	Suelo lejano al derrame*	5.40 <sup>+</sup>	1.022 <sup>+</sup>	10YR 6/8 (Pardo amarillento claro)	**
<b>Residuos metalúrgicos de Zn en San Luis Potosí</b>							
Superficial	SLP1	0 – 20	Residuos del beneficio del Zn	4.78	19.070	7.5YR 4/4 (Pardo oscuro)	**
Superficial	SLP2	0 – 20	Residuos del beneficio del Zn	4.09	21.700	10YR 4/6 (Pardo amarillento oscuro)	**

\*C1 y C2 son muestras cercanas al punto de derrame sobre el arroyo Tinajas, mientras que C3 se encuentra a 10 km del punto de derrame y C4 a 20 km.

\*\*No determinado.

+Relación 1:5 de muestra:agua.

Para un análisis detallado de cada muestra se puede consultar el Anexo 1. Análisis físico-químico y mineralógico detallado de residuos y suelos contaminados.

### ***I. Fe y otros elementos extraídos.***

En la Tabla 6 se muestran los resultados de la cuantificación multielemental de la digestión ácida y de las extracciones secuenciales. Aunque se observa un déficit de Fe extraíble (el Fe no extraíble es llamado Fe residual), y de otros elementos, éste se explica por las formas estables que persisten después de las extracciones secuenciales, como son los compuestos orgánicos, sulfuros y los fosfatos, entre otros. Los compuestos orgánicos y fosfatos aplican, principalmente, para las muestras superficiales de los perfiles y los suelos contaminados con lixiviados ácidos de Cu; el caso de los sulfuros es aplicable en mayor medida a los horizontes más profundos de los perfiles (T2p y T3p).







**Tabla 6 (continuación). Resultados de análisis elemental total por ICP y de extracciones secuenciales.**

Elemento		Al	As	Ca	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
<b>C4</b>												
Paso (mg/g)	1	<LoD	<LoD	41.745	<LoD	<LoD	0.001	<b>0.006</b>	0.041	0.002	<LoD	0.130
	2	1.729	<LoD	0.509	<LoD	0.003	0.091	<b>6.050</b>	0.314	<LoD	0.020	0.047
	3	3.291	<LoD	0.118	0.003	0.023	0.116	<b>22.487</b>	0.193	0.012	0.039	0.108
T. ext.*	mg/g	5.020	<LoD	42.372	0.003	0.026	0.208	<b>28.543</b>	0.548	0.015	0.059	0.285
T. dig.*	mg/g	15.143	0.044	41.647	0.005	0.026	0.280	<b>29.103</b>	0.587	0.019	0.067	0.283
Extraído	%	33.2	<LoD	101.7	69.0	100.5	74.4	<b>98.1</b>	93.3	78.0	88.2	100.7
<b>SLP1</b>												
Paso (mg/g)	1	0.017	<LoD	60.306	7.573	<LoD	3.679	<b>0.006</b>	7.688	0.007	0.359	66.981
	2	0.212	0.483	0.968	0.220	<LoD	0.665	<b>4.012</b>	18.570	<LoD	1.675	3.912
	3	2.533	1.573	0.183	0.579	0.029	4.152	<b>163.633</b>	3.675	0.011	4.868	24.419
T. ext.*	mg/g	2.762	2.056	61.457	8.373	0.029	8.496	<b>167.651</b>	29.933	0.019	6.903	95.312
T. dig.*	mg/g	3.077	2.127	61.832	7.966	0.044	8.797	<b>165.165</b>	29.842	0.024	17.308	95.110
Extraído	%	89.8	96.7	99.4	105.1	65.9	96.6	<b>101.5</b>	100.3	77.0	39.9	100.2
<b>SLP2</b>												
Paso (mg/g)	1	0.036	<LoD	61.107	7.057	<LoD	3.682	<b>0.008</b>	6.506	0.008	0.393	64.582
	2	0.216	0.483	0.732	0.177	<LoD	0.562	<b>3.907</b>	21.274	<LoD	1.577	3.090
	3	2.597	1.609	0.126	0.566	0.030	4.275	<b>168.080</b>	3.476	0.011	3.752	25.958
T. ext.*	mg/g	2.849	2.092	61.966	7.800	0.030	8.519	<b>171.995</b>	31.256	0.019	5.722	93.630
T. dig.*	mg/g	2.847	2.058	62.847	7.712	0.040	8.240	<b>171.090</b>	31.035	0.019	13.597	94.459
Extraído	%	100.1	101.7	98.6	101.1	75.8	103.4	<b>100.5</b>	100.7	100.7	42.1	99.1

\* T. ext. = total de extracción (suma de pasos 1, 2 y 3) y T. dig. = total de digestión ácida.

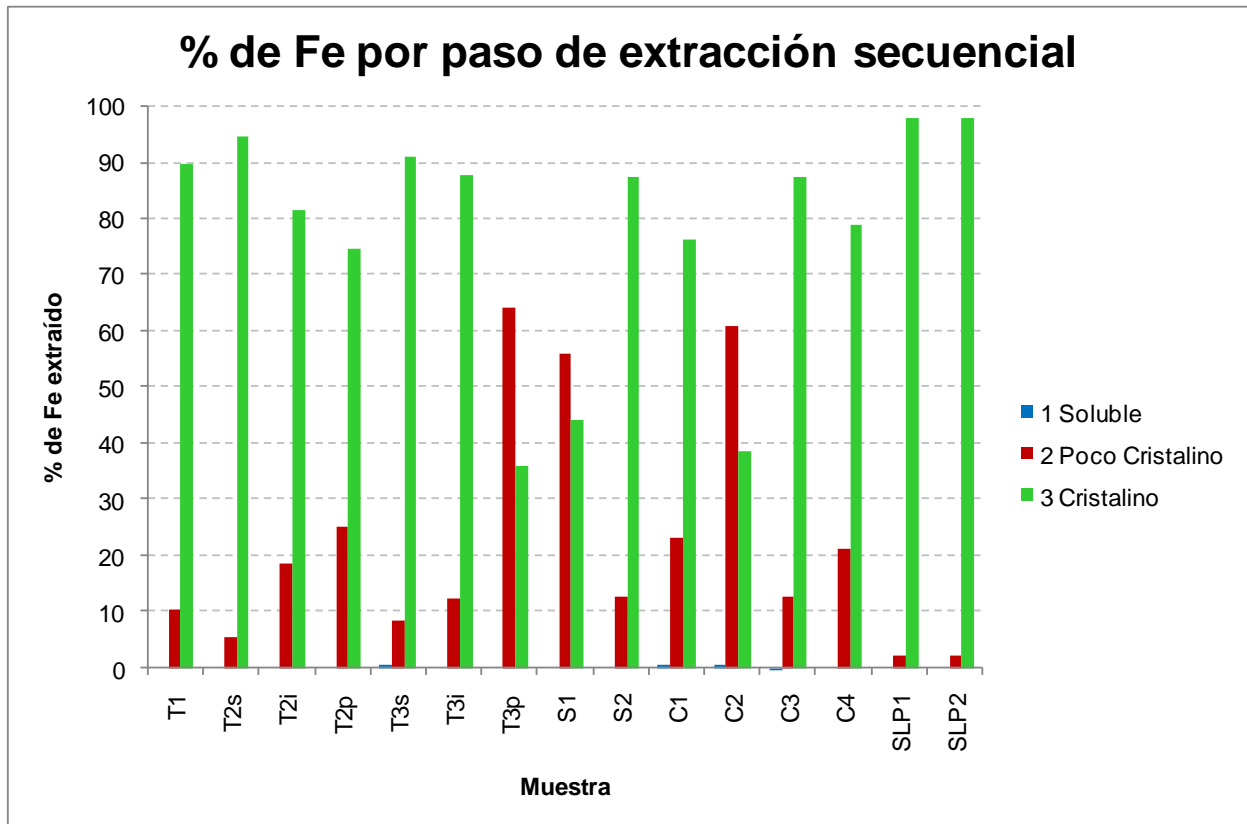
En la Tabla 7 se despliegan los resultados de las extracciones secuenciales en porcentaje de acuerdo al total extraído en los tres pasos. Para la muestra T4 no se realizaron las extracciones secuenciales por falta de sólido. Además, se volvió a colocar el porcentaje del Fe extraído en las extracciones secuenciales con respecto al Fe cuantificado de la digestión ácida de las muestras; los resultados de este elemento se pueden apreciar en la Figura 4.

**Tabla 7. Resultados de las extracciones secuenciales en porcentaje.**

Elemento		Al	As	Ca	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
<b>T1</b>												
Paso	1	30.1	≈ 0	95.6	43.1	≈ 0	10.8	<b>0.0</b>	60.2	≈ 0	≈ 0	31.9
	2	20.1	15.0	4.2	7.4	≈ 0	3.0	<b>10.6</b>	17.1	≈ 0	4.0	10.0
	3	49.9	85.0	0.2	49.5	≈ 0	86.2	<b>89.4</b>	22.8	100.0	96.0	58.1
Total ext.		12.0	76.0	104.8	101.4	≈ 0	71.5	<b>79.8</b>	105.2	96.1	69.7	101.7
<b>T2s</b>												
Paso	1	0.9	≈ 0	99.8	≈ 0	≈ 0	17.0	<b>0.0</b>	≈ 0	≈ 0	≈ 0	2.1
	2	0.9	≈ 0	0.2	≈ 0	≈ 0	21.3	<b>5.7</b>	66.2	13.8	≈ 0	36.1
	3	98.2	≈ 0	0.1	100.0	100.0	61.6	<b>94.3</b>	33.8	86.2	100.0	61.8
Total ext.		8.5	0.0	79.4	40.4	17.6	63.6	<b>58.9</b>	74.5	64.9	25.3	76.0
<b>T2i</b>												
Paso	1	0.3	≈ 0	97.3	≈ 0	≈ 0	≈ 0	<b>0.0</b>	3.6	≈ 0	≈ 0	0.4
	2	20.4	54.5	1.9	23.1	39.2	3.7	<b>18.7</b>	30.0	≈ 0	6.5	26.9
	3	79.4	45.5	0.7	76.9	60.8	96.3	<b>81.3</b>	66.4	100.0	93.5	72.7
Total ext.		20.8	93.5	81.0	79.4	64.6	86.8	<b>90.6</b>	78.5	105.1	74.3	88.2
<b>T2p</b>												
Paso	1	0.1	≈ 0	97.8	100.0	≈ 0	35.6	<b>0.0</b>	2.3	24.2	6.9	15.7
	2	51.0	63.5	0.2	≈ 0	48.5	44.5	<b>25.3</b>	4.4	≈ 0	38.9	28.1
	3	48.9	36.5	2.0	≈ 0	51.5	19.8	<b>74.6</b>	93.3	75.8	54.3	56.2
Total ext.		81.4	41.0	102.6	3.7	73.3	64.3	<b>30.0</b>	70.8	24.8	92.0	22.9
<b>T3s</b>												
Paso	1	2.9	≈ 0	94.6	≈ 0	≈ 0	14.4	<b>0.7</b>	0.7	≈ 0	≈ 0	5.6
	2	14.7	48.3	2.8	≈ 0	≈ 0	22.1	<b>8.6</b>	71.7	26.7	≈ 0	41.4
	3	82.5	51.7	2.7	100.0	100.0	63.5	<b>90.7</b>	27.6	73.3	100.0	53.0
Total ext.		10.2	75.6	87.9	26.2	17.7	67.6	<b>55.6</b>	85.0	68.2	26.5	103.0
<b>T3i</b>												
Paso	1	0.4	≈ 0	91.5	11.8	≈ 0	8.0	<b>0.0</b>	30.9	≈ 0	≈ 0	30.2
	2	16.5	18.9	4.6	17.0	23.8	7.2	<b>12.3</b>	15.1	≈ 0	9.1	8.5
	3	83.1	81.1	4.0	71.1	76.2	84.8	<b>87.7</b>	54.0	100.0	90.9	61.3
Total ext.		15.6	84.9	107.9	93.7	45.0	72.4	<b>98.1</b>	80.0	68.4	87.9	103.3
<b>T3p</b>												
Paso	1	≈ 0	≈ 0	98.5	12.3	≈ 0	0.8	≈ <b>0</b>	6.9	5.2	≈ 0	1.1
	2	16.0	96.7	0.7	62.5	57.4	99.2	<b>64.2</b>	73.9	75.1	63.9	94.0
	3	84.0	3.3	0.8	25.2	42.6	≈ 0	<b>35.8</b>	19.2	19.7	36.1	5.0
Total ext.		22.1	39.6	65.0	44.0	44.1	37.6	<b>46.3</b>	96.6	55.3	79.6	78.5
<b>S1</b>												
Paso	1	≈ 0	≈ 0	99.8	4.2	≈ 0	0.0	<b>0.0</b>	0.5	11.4	≈ 0	0.4
	2	17.6	≈ 0	0.1	81.8	43.6	97.4	<b>55.9</b>	80.0	28.3	73.7	93.3
	3	82.4	≈ 0	0.1	13.9	56.4	2.6	<b>44.1</b>	19.4	60.3	26.3	6.3
Total ext.		11.4	0.0	96.9	46.4	41.7	49.4	<b>38.7</b>	50.0	90.9	97.0	63.1

**Tabla 7 (continuación). Resultados de las extracciones secuenciales en porcentaje.**

Elemento		Al	As	Ca	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
<b>S2</b>												
Paso	1	0.4	≈ 0	98.5	≈ 0	≈ 0	≈ 0	<b>0.0</b>	3.2	≈ 0	≈ 0	4.1
	2	40.0	≈ 0	1.4	21.2	≈ 0	29.6	<b>12.7</b>	27.3	≈ 0	3.9	40.6
	3	59.6	≈ 0	0.1	78.8	100.0	70.4	<b>87.3</b>	69.5	≈ 0	96.1	55.4
Total ext.		11.8	0.0	100.5	13.8	23.8	35.5	<b>62.3</b>	9.2	0.0	102.1	12.1
<b>C1</b>												
Paso	1	10.0	≈ 0	34.1	42.6	16.4	65.4	<b>0.7</b>	52.3	100.0	≈ 0	67.8
	2	35.0	75.7	41.7	≈ 0	≈ 0	20.1	<b>23.1</b>	12.5	≈ 0	≈ 0	15.8
	3	55.0	0.0	24.1	57.4	83.6	14.5	<b>76.2</b>	35.2	≈ 0	100.0	16.5
Total ext.		22.5	94.1	26.1	51.2	39.0	33.9	<b>80.7</b>	100.4	27.4	14.9	90.6
<b>C2</b>												
Paso	1	1.2	≈ 0	98.0	≈ 0	≈ 0	1.4	<b>0.6</b>	3.1	≈ 0	≈ 0	26.3
	2	41.2	100.0	1.5	57.6	30.2	67.1	<b>60.7</b>	68.5	≈ 0	≈ 0	34.3
	3	57.6	≈ 0	0.5	42.4	69.8	31.5	<b>38.7</b>	28.5	100.0	100.0	39.4
Total ext.		21.4	81.9	101.8	57.7	37.7	80.0	<b>70.7</b>	86.5	36.3	43.8	100.0
<b>C3</b>												
Paso	1	0.6	≈ 0	96.4	≈ 0	≈ 0	21.3	<b>0.1</b>	19.7	≈ 0	≈ 0	14.1
	2	26.7	0.0	1.6	≈ 0	≈ 0	39.5	<b>12.9</b>	58.6	≈ 0	40.5	21.0
	3	72.7	≈ 0	2.1	100.0	100.0	39.2	<b>87.1</b>	21.7	100.0	59.5	64.9
Total ext.		25.4	4.5	92.8	56.1	61.2	102.4	<b>77.9</b>	100.9	46.0	76.2	98.8
<b>C4</b>												
Paso	1	≈ 0	≈ 0	98.5	≈ 0	≈ 0	0.5	<b>0.0</b>	7.5	16.7	≈ 0	45.6
	2	34.4	≈ 0	1.2	≈ 0	12.8	43.7	<b>21.2</b>	57.2	≈ 0	33.2	16.4
	3	65.6	≈ 0	0.3	100.0	87.2	55.8	<b>78.8</b>	35.3	83.3	66.8	38.0
Total ext.		33.2	0.0	101.7	69.0	100.5	74.4	<b>98.1</b>	93.3	78.0	88.2	100.7
<b>SLP1</b>												
Paso	1	0.6	≈ 0	98.1	90.5	≈ 0	43.3	<b>0.0</b>	25.7	39.2	5.2	70.3
	2	7.7	23.5	1.6	2.6	≈ 0	7.8	<b>2.4</b>	62.0	≈ 0	24.3	4.1
	3	91.7	76.5	0.3	6.9	100.0	48.9	<b>97.6</b>	12.3	60.8	70.5	25.6
Total ext.		89.8	96.7	99.4	105.1	65.9	96.6	<b>101.5</b>	100.3	77.0	39.9	100.2
<b>SLP2</b>												
Paso	1	1.3	≈ 0	98.6	90.5	≈ 0	43.2	<b>0.0</b>	20.8	41.1	6.9	69.0
	2	7.6	23.1	1.2	2.3	≈ 0	6.6	<b>2.3</b>	68.1	≈ 0	27.6	3.3
	3	91.2	76.9	0.2	7.3	100.0	50.2	<b>97.7</b>	11.1	58.9	65.6	27.7
Total ext.		100.1	101.7	98.6	101.1	75.8	103.4	<b>100.5</b>	100.7	100.7	42.1	99.1



**Figura 4. Muestra vs % de Fe extraído. % de Fe extraído para cada paso de la extracción secuencial; paso 1: fases solubles, paso 2: fases poco cristalinas y paso 3: fases cristalinas.**

Para las muestras que provienen de jales (T y S), se puede atribuir la mayoría del Fe residual a la pirita que puede estar presente en las muestras, aunque en algunos casos casi todo el Fe extraíble corresponde al Fe total. Como se observa en la Tabla 8 (donde se ha supuesto que todo el Fe residual es pirita), de los mayores porcentajes de pirita en las muestras de Taxco se encuentran en los horizontes más profundos de los perfiles, es decir, las muestras T2p y T3p. Lo cual es bastante lógico al ser la parte del jal que se observa no oxidado.

**Tabla 8. Relación en % de pirita supuesta en Fe residual de las muestras de jales y suelos contaminados.**

Muestra	Fe no extraído			% de Pirita en la muestra
	mg/g*	mmol Fe/g**	mg Pirita/g***	
T1	31.56	0.57	67.79	6.78
T2s	10.08	0.18	21.66	2.17
T2i	8.18	0.15	17.57	1.76
T2p	40.96	0.73	88.01	8.80
T3s	13.30	0.24	28.57	2.86
T3i	1.49	0.03	3.20	0.32
T3p	44.40	0.80	95.39	9.54
S1	41.66	0.75	89.51	8.95
S2	47.64	0.85	102.35	10.23
C1	8.13	0.15	17.47	1.75
C2	11.04	0.20	23.72	2.37
C3	5.65	0.10	12.14	1.21
C4	0.56	0.01	1.20	0.12

\*Fe no extraído = Fe total digestión – Fe total de extracción.

\*\*mmol Fe/g = Fe no extraído / Peso atómico de Fe (55.85).

\*\*\*mg Pirita/g = mmol Fe/g \* Peso molecular de la pirita (119.98).

Para la muestra T1 se calcula un porcentaje elevado de pirita, aunque no ha sido posible detectarla por DRX, como se observa en la Tabla 9. Las muestras provenientes del Tecolote, S1 y S2, también muestran altos porcentajes de pirita, lo cual se confirmó para la muestra S2 por DRX. Así mismo, se detectó pirita como posible traza en la muestra C1. Mientras que para las muestras del proceso de beneficio del Zn, SLP1 y SLP2, el porcentaje de Fe extraído es ~100%, por lo que se deduce que todas las fases de Fe en la muestra son oxidables y se omite su cálculo. Para un análisis detallado de cada muestra se puede consultar el Anexo 1. Análisis fisicoquímico y mineralógico detallado de residuos y suelos contaminados.

## **II. Resultados de DRX de residuos y suelos contaminados.**

La detección de fases cristalinas por DRX y el método semicuantitativo RIR revela los datos que se muestran en la Tabla 9. En la Figura 5 se muestran los difractogramas obtenidos para las muestras, donde se observa que la muestra T4 es muy diferente a las demás muestras, pues no es un material cristalino. También se observa que las muestras SLP son similares entre sí y presentan pocas difracciones similares a las demás muestras.

**Tabla 9. Fases identificadas por DRX.**

Muestra	Fases identificadas	Semicuantitativo (RIR)
T1	Yeso	61
	Cuarzo	20
	Feldespato	12
	Jarosita	7
T2s	Cuarzo	35
	Calcita	35
	Illita	17
	Albita cálcica	13
T2i	Cuarzo	45
	Caolinita	22
	Yeso	11
	Jarosita	10
	Ortoclasa	10
	Rozenita	2
T2p	Yeso	39
	Cuarzo	35
	Illita	18
	Ortoclasa	3
	Caolinita	3
	Pirita	2
T3s	Cuarzo	34
	Calcita	22
	Albita cálcica	16
	Micas	18
	Ca-Montmorillonita	9
T3i	Cuarzo	61
	Caolinita	17
	Moscovita	9
	Feldespato	7
	Jarosita	4
T3p	Yeso	2
	Feldespato	52
	Cuarzo	38
	Yeso	4
	Caolinita	3
	Pirita	2
T4	K-Jarosita	1
	Mica	1
	Material poco cristalino	-

\*Posibles trazas

Muestra	Fases identificadas	Semicuantitativo (RIR)
S1	Yeso	50
	Cuarzo	22
	Caolinita	10
	Basanita	6
	Calcita	5
	Rozenita	5
S2	Dolomita	4
	Yeso	42
	Cuarzo	21
	Feldespato	17
	Caolinita	11
	Anglesita	4
C1	Jarosita	3
	Pirita	3
	Cuarzo	52
	Mica	24
	Caolinita	11
	Jarosita	8
C2	Esmectita/vermiculita	5
	Schwertmannita*	<2
	Pirita*	<1
	Plagioclasa	47
	Cuarzo	45
	Zeolita	5
C3	Esmectita/vermiculita	3
	Hematita*	<1
	Cuarzo	46
	K-Feldespato	16
	Plagioclasa	12
	Mica	12
C4	Anfíbol	7
	Yeso	4
	Esmectita/vermiculita	3
	Plagioclasa	52
	Zeolita	22
	Yeso	20
SLP1	Esmectita	6
	Yeso	43
	Jarosita	38
	Franklinita	18
SLP2	Cuarzo	1
	Jarosita	53
	Yeso	29
	Franklinita	16
	Cuarzo	3

Para un análisis detallado de cada muestra se puede consultar el Anexo 1. Análisis fisicoquímico y mineralógico detallado de residuos y suelos contaminados.



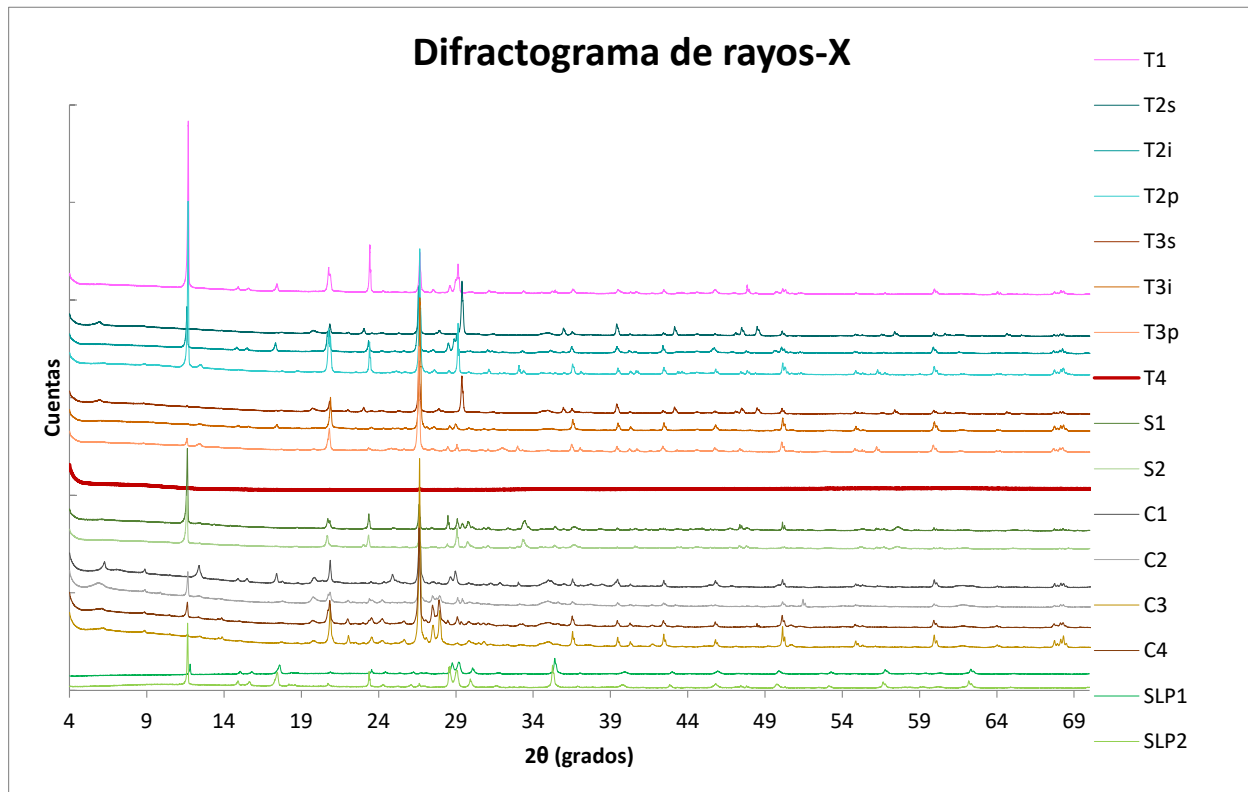


Figura 5. 2θ (grados) vs Cuentas. Difractogramas obtenidos de las muestras de residuos y suelos contaminados, la escala del eje y se omite por haber escalado los difractogramas.

### III. Resultados de $\mu$ -XAS en residuos y suelos contaminados.

En la Tabla 10 y Tabla 11 se observan las fases minerales determinadas por combinaciones lineales (LCF) de espectros de estándares, de las muestras reales analizadas por  $\mu$ -XAS; las cuales fueron seleccionadas por identificar jarosita por medio de DRX, así como las muestras de suelos contaminados por el derrame en Cananea para caracterizarlas más a fondo.

Tabla 10. Resultados de LCF de los EXAFS de Fe K-edge  $k^3$ -weighted.

Muestra	Punto	LCF $k^3$		$\chi^2$ reducido	Punto	LCF $k^3$		$\chi^2$ reducido
		Componente	%			Componente	%	
T1	P1	Pb0.18-As0.14- Jarosita	72.8	0.093	P3	Hematita	66.3	0.159
		Goethita	28.5			Schwertmannita	4.2	
	Total	101.3	Total		87.7			
	Pb0.18-As0.14- Jarosita	63.6	Magnetita		45.5			
P2	Magnetita	18.8	0.048	P4	Pb0.22-As0.40- Jarosita	25.9	0.088	
	Goethita	8.5			Goethita	13.2		
	Total	90.0			Total	84.6		

**Tabla 10 (continuación). Resultados de LCF de los EXAFS de Fe K-edge  $k^3$ -weighted.**

Muestra	Punto	LCF $k^3$		$\chi^2$ reducido	Punto	LCF $k^3$		$\chi^2$ reducido
		Componente	%			Componente	%	
T3i	P1	Goethita Pb-Jarosita Lepidocrocita Total	50.6 36.1 3.0 89.7	0.297	P3	FeSO4 Goethita GRSO4 Total	40.0 30.9 24.9 95.8	0.305
	P2	Goethita As0.14-Jarosita- Pb <sub>ads</sub> GRSO4 Total	57.7 29.7 5.8 93.8					
T4	P1	Schwertmannita As-Ferrihidrita Total	97.3 4.7 102.0	0.061				
S2	P1	Goethita Schwertmannita Pb-Jarosita Total	40.5 39.0 16.3 95.8	0.094	P2	Goethita Schwertmannit a GRSO4 Total	57.3 34.2 16.8 108.3	0.071
C1	P1	K-Jarosita Schwertmannita Total	86.6 11.4 97.6	0.149	P2	As0.62-Jarosita K-Jarosita Total	92.3 29.6 121.9	0.897
C2	P1	As-Ferrihidrita GRCO3 Total	50.6 38.8 89.4	2.967	P3	Schwertmannit a As-Ferrihidrita GRCO3 Total	90.4 11.8 5.9 108.1	0.135
	P2	Schwertmannita As-Ferrihidrita Escorodita Total	73.6 18.6 9.9 102.1	0.366				
C3	P1 XANES	Goethita Schwertmannita Maghemita Total	40.5 35.1 6.0 81.6	0.068	P3	Goethita Vivianita Total	67.3 14.7 82.0	1.482
	P2 XANES	Andradita Goethita GRSO4 Total	72.6 10.2 8.9 91.7	0.192				
C4	P1	Goethita As-Ferrihidrita GRSO4 Total	47.7 27.8 12.3 87.8	0.157	P2	Goethita As-Ferrihidrita GRSO4 Total	48.3 31.2 9.7 89.2	0.165
SLP1	P1	Pb0.18-As0.14- Jarosita Escorodita Lepidocrocita Total	78.5 15.8 11.7 106.0	0.892				
SLP2	P1	K-Jarosita Pb <sub>ads</sub> As-Ferrihidrita Total	75.9 32.3 108.2	0.364				

**Tabla 11. Resultados de LCF de los EXAFS de As K-edge  $k^3$ -weighted.**

Muestra	Punto	LCF $k^3$		$\chi^2$ reducido
		Componente	%	
SLP1	P1	As0.14-Jarosita	89.1	1.951
		Mimetita	17.9	
		AsS	7.2	
		Total	114.2	
SLP2	P1	As0.14-Jarosita Pb <sub>ads</sub>	69.0	0.410
		AFA	23.1	
		Pb0.16-As0.23-Jarosita	10.5	
		Total	102.6	

En las Figuras 6 a 8 se observa que hay buenas correspondencias entre las combinaciones lineales modeladas con los datos en  $\chi(k)$ , excepto para algunos puntos en donde puede haber otros minerales que no se encuentran en la base de datos, por lo que se restringió el análisis a la zona XANES para dichos espectros por contener más minerales en ese formato para poder modelar en el ajuste (muestra C3 P1 y C3 P2).

Los LCF que no presentaron mejoras para la sección XANES se omitieron, dejando el resultado obtenido para todo el espectro (EXAFS), como son los casos de C2 P1, C3 P3 y SLP1 P1 para los EXAFS de Fe y SLP1 P1 en EXAFS de As.

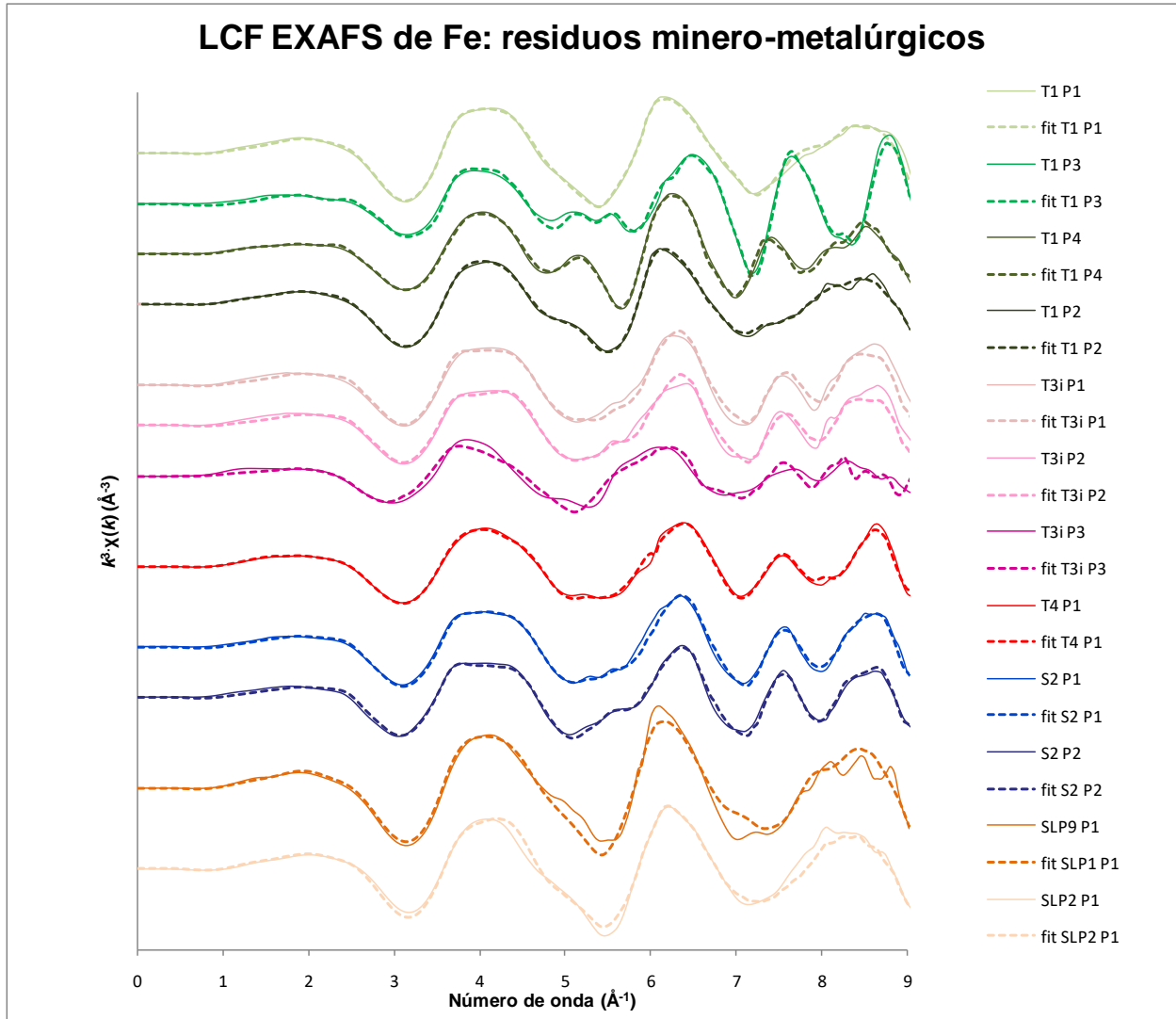


Figura 6. Número de onda ( $\text{\AA}^{-1}$ ) vs  $k^3\chi(k)$  ( $\text{\AA}^{-3}$ ), Fe K-edge LCF de las muestras de residuos minero-metalúrgicos, los datos han sido desplazados en el eje y para observar los datos sin traslape entre distintas muestras.

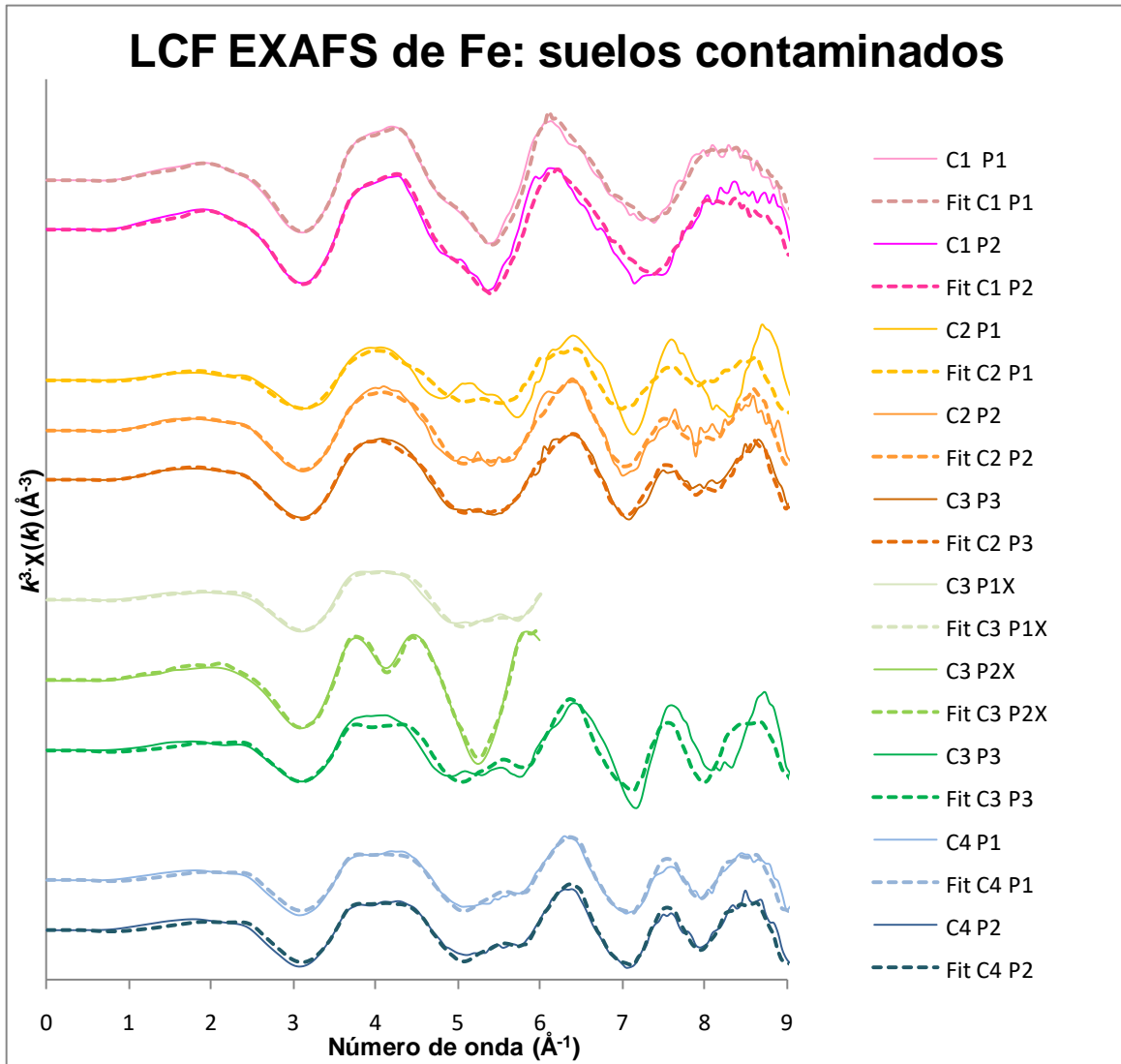


Figura 7. Número de onda ( $\text{\AA}^{-1}$ ) vs  $k^3\chi(k)$  ( $\text{\AA}^{-3}$ ), Fe K-edge LCF de las muestras de suelos contaminados por un derrame de lixiviado ácido en Cananea, Sonora, los datos han sido desplazados en el eje y para observar los datos sin traslape entre distintas muestras.

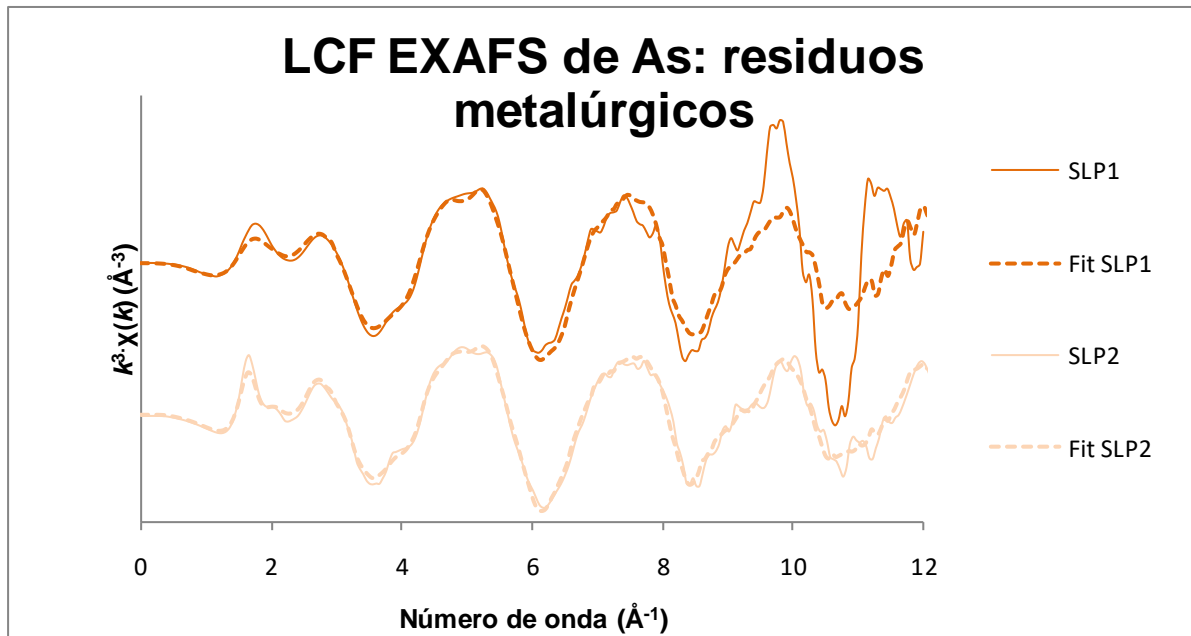


Figura 8. Número de onda ( $\text{\AA}^{-1}$ ) vs  $k^3 \cdot \chi(k)$  ( $\text{\AA}^{-3}$ ), As K-edge LCF de las muestras de residuos hidrometalúrgicos del proceso de Zn en San Luis Potosí, los datos han sido desplazados en el eje y para observar los datos sin traslape entre distintas muestras.

Para el análisis de datos de XAS es preciso indicar que la efectividad de las combinaciones lineales dependen de la base de datos con la cual se realizan, en nuestro caso podemos observar en la Tablas 3 y 4 los minerales empleados.

Otra observación que se debe hacer sobre los análisis  $\mu$ -XAS para muestras reales es la variabilidad entre puntos leídos, pues es una técnica microenfocada. Las muestras reales al no ser homogéneas y limitarse el número de puntos leídos, acotan la identificación de fases minerales, pudiendo no presentar la misma mineralogía que se detecta por DRX o gran diferencia entre puntos leídos.

Al mismo tiempo, ésta técnica nos permite diferenciar, entre minerales con diferentes grados de incorporación o adsorción de EPTs, como lo son As-jarositas con diferentes cantidades de As incorporado en sus estructuras sin/con Pb. Además de ser una técnica que permite la identificación de fases poco cristalinas, que no es posible detectar por DRX en mezclas tan complejas que contienen minerales cristalinos, a menos que se le dé un tratamiento de concentración a la muestra (Shah *et al.*, 2006).

Por lo que se deben interpretar correctamente los datos obtenidos por  $\mu$ -XAS, teniendo la confianza de dar resultados efectivos pero que pueden no ser representativos de la muestra; puesto que los porcentajes que se dan, se refieren a la composición molar con respecto al átomo absorbente del punto leído, no de la muestra en total. Así mismo, la falta de minerales en la base de datos hace que los resultados sean considerados buenas aproximaciones. Los resultados son mejores mientras el error ( $\chi^2$  reducido) se acerca a cero.

En el siguiente apartado se encuentra a manera de resumen los hallazgos con respecto a la mineralogía en las muestras estudiadas. Para un análisis detallado de cada muestra se puede consultar el Anexo 1. Análisis fisicoquímico y mineralógico detallado de residuos y suelos contaminados.

## **b. Análisis condensado de las condiciones geoquímicas y mineralógicas del Fe.**

Después de haber repasado los aspectos detallados de cada muestra y zona, podemos hacer un análisis más general de las condiciones geoquímicas y de la mineralogía asociada a Fe. Comenzando por el pH de cada muestra (Tabla 5), pues esta propiedad concordó con la mineralogía detectada por DRX (Tabla 9), con pH elevados para las muestras con minerales básicos como lo es la calcita (como en la muestra S1) o que aún no han sido suficientemente oxidados (como la muestra T2p) y valores de pH bajo para las muestras que ya han sido intemperizadas lo suficiente para observar los efectos de la oxidación, visible también en el color de la muestra, por ejemplo T1 y S2.

Provenientes de la oxidación de pirita, los sulfatos se observaron en casi todas las muestras, formando yeso, rozenita, green rust sulfato, schwertmannita o jarosita. No obstante, es preciso indicar que los sulfatos son componentes lixiviables en los jales si el flujo hídrico lo permite, lo que limitaría la formación de los minerales mencionados anteriormente. Es por eso que podemos observar la influencia de las condiciones geoquímicas impuestas por el clima.

La jarosita fue detectada en varias muestras y en un intervalo de pH amplio, desde 3.06 hasta 6.55, lo cual confirma su precipitación en ambientes ácidos y con altas concentraciones de sulfatos (Li *et al.*, 2014; Stoffregen, 1993); pues fue el mineral secundario de Fe(III) más abundante en los residuos minero-metalúrgicos (ácidos). Además, se observó un aumento en la estabilidad de este mineral secundario de Fe(III) que se puede explicar por la incorporación de EPTs en su estructura, lo que la hace más estable a valores neutros de pH (Kendall *et al.*, 2013).

La schwertmannita se forma en ambientes con concentraciones elevadas de sulfatos al igual que la jarosita; pero lo hace a pH más elevado que ésta última (Ahmed *et al.*, 2010; Li *et al.*, 2014; Walter *et al.*, 2003). Se observó en las muestras con pH desde 3.06 a 6.29. La ferrihidrita es el mineral siguiente en precipitar al aumentar el pH (en las



muestras de pH 4.34 a 6.29). La schwertmannita se presentó como mayoritaria en casi todas las muestras en que fueron detectadas fases poco cristalinas, esto se puede deber a la elevada concentración de sulfatos en el medio, lo que favoreció su precipitación y estabilización.

La ferrihidrita y schwertmannita son minerales metaestables, por lo tanto, se espera su transformación a jarosita o goethita dependiendo del pH. Aunque, se ha reportado la ralentización de dicho proceso en climas áridos y semiáridos (Acero *et al.*, 2006; Hayes *et al.*, 2014), así como al presentar EPTs dentro de su estructura por sustitución isomórfica (French *et al.*, 2012; Fukushi *et al.*, 2003; Hiemstra, 2013; Regenspurg y Peiffer, 2005; Schwertmann y Cornell, 2000; Swedlund *et al.*, 2014). Estos dos fenómenos podrían estar influyendo en la persistencia de la schwertmannita y la ferrihidrita en las muestras.

La goethita fue identificada en varias muestras (T1, T3i, C3, C4 y S2), desde pH 3.06 a 5.40. Dicho mineral es bastante ubicuo en la naturaleza por su estabilidad termodinámica (Schwertmann y Cornell, 2000). Sin embargo, no fue una fase mayoritaria en las muestras, posiblemente debido a la baja humedad. Asimismo, los sulfatos favorecen las condiciones para la precipitación de jarosita y schwertmannita (Acero *et al.*, 2006; Hayes *et al.*, 2014).

Además de los minerales de Si y Al mayoritarios en las muestras de residuos mineros y suelos contaminados con lixiviado ácido, sólo se observó a la jarosita como mineral de Fe(III) mayoritario por DRX, aunque sólo se trata de la fracción cristalina. Pero no se identificaron por DRX minerales de otros elementos, como Cu, Mn, Pb o Zn, a excepción de la franklinita en las muestras SLP1 y SLP2. Por ejemplo, la muestra S1 contiene una cantidad de Zn mayor que de Fe (Tabla 6) y no se observó ningún mineral relacionado a Zn por DRX (Tabla 9), por lo que podría encontrarse como un mineral poco cristalino o estar sorbido a alguna otra fase mineral. De hecho, los minerales secundarios de Fe(III) vistos anteriormente tienen capacidad de retención, ya sea por

procesos de adsorción o por incorporación en red cristalina, este último fenómeno se observó en las jarositas identificadas por XAS (Tablas 10 y 11).

Por otra parte, la presencia de minerales que contienen Fe(II) sugiere la existencia de condiciones reductoras, por la lenta oxidación en las zonas muestreadas, algunas de las cuales se encontrarían sumergidas bajo agua en época de lluvias (por ejemplo, las de Cananea). Primero se identificó pirita en las muestras T2p, T3p, C1 y S2, con pH de 4.68, 6.55, 4.06 y 3.98 respectivamente. Después las sales sulfato solubles identificadas en las muestras T2i, T3i y S1, con pH de 5.63, 4.14 y 7.87 respectivamente. Como se hizo notar en el apartado 5.a.II.ii. Sales eflorescentes, la precipitación de sales sulfatadas es un fenómeno común en la época de secas en los jales (Li *et al.*, 2014; Murray *et al.*, 2014). Siendo parte de la geoquímica que ocurre en estos sistemas como producto de la oxidación de pirita (ver ecuaciones 1, 6, 8 y 9 de la sección 5.a.II.i. Oxidación en jales). Además, se observó vivianita  $[\text{Fe}^{II}(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}]$  en pH 3.53, otra fase con Fe(II). Finalmente, green rust en pH desde 3.53 a 6.29 y magnetita en pH 3.06; así como franklinita en las muestras SLP1 (pH 4.78) y SLP2 (pH 4.09); todos estos últimos minerales conteniendo mezcla de Fe(II/III). El clima y su bajo flujo hídrico contribuyen a la permanencia de estas fases poco oxidadas. Aunque en el caso de la franklinita, la elevada concentración de Zn en la solución madre debe ser uno de los factores principales para su formación.

Podemos observar que aunque el pH sea bajo, existen fases con Fe(II), lo cual indica que los procesos de intemperismo no han finalizado. De hecho, la hematita se observa en la muestra T1 con pH 3.06, así como en C2 con pH de 6.29. La hematita puede coexistir con otros minerales más estables a bajo pH si el potencial redox es bajo, lo cual comprueba la persistencia de condiciones poco óxicas dentro de los jales y suelos contaminados, donde las sales solubles, jarositas y schwertmannita también prevalecen (Li *et al.*, 2014).

En general, los minerales cristalinos fueron mayoritarios en las muestras de residuos minero-metalúrgicos; mientras que en los suelos contaminados las fases poco

cristalinas tuvieron una aportación importante. Lo anterior podría deberse al tiempo de interacción que llevan los diferentes materiales analizados. Pues a mayor tiempo de reposo, los nanominerales metaestables pueden transformarse a fases más cristalinas, aunque las condiciones de humedad necesitan ser favorables para que se lleve a cabo dicho proceso. Las muestras de suelos de Cananea tuvieron un tiempo de contacto determinado con el lixiviado ácido, pues el contacto se limitó al evento del derrame; mientras que los residuos minero-metalúrgicos han estado depositados por un largo periodo de tiempo; en el caso de la presa de jales El Fraile en Taxco, los residuos han estado depositados por casi 80 años. Lo cual se traduce en la formación de fases que pueden cristalizar con el tiempo en éstos últimos.

Otros factores determinantes en la presencia mayoritaria de jarositas y compuestos de Fe cristalinos en los residuos minero-metalúrgicos es la concentración de sulfatos y las condiciones de acidez del medio, lo que favorece la precipitación de jarositas sobre schwertmannita y ferrihidrita (Hayes *et al.*, 2014; Schwertmann y Cornell, 2000). Mientras que el favorecimiento de minerales poco cristalinos en los suelos afectados por el derrame también se relaciona con la presencia de sustancias inhibitoras del proceso de cristalización; como lo son los compuestos orgánicos, fosfatos y silicatos que se encuentran ampliamente distribuidos en los suelos (Schwertmann y Cornell, 2000). Dichos inhibidores también estabilizan a los minerales poco cristalinos.

En la Figura 9 se presenta de manera visual los intervalos en pH de los minerales encontrados en las muestras, y en la Figura 10 un resumen gráfico de las características de las muestras.

Para un análisis detallado de cada muestra se puede consultar el Anexo 1. Análisis fisicoquímico y mineralógico detallado de residuos y suelos contaminados.

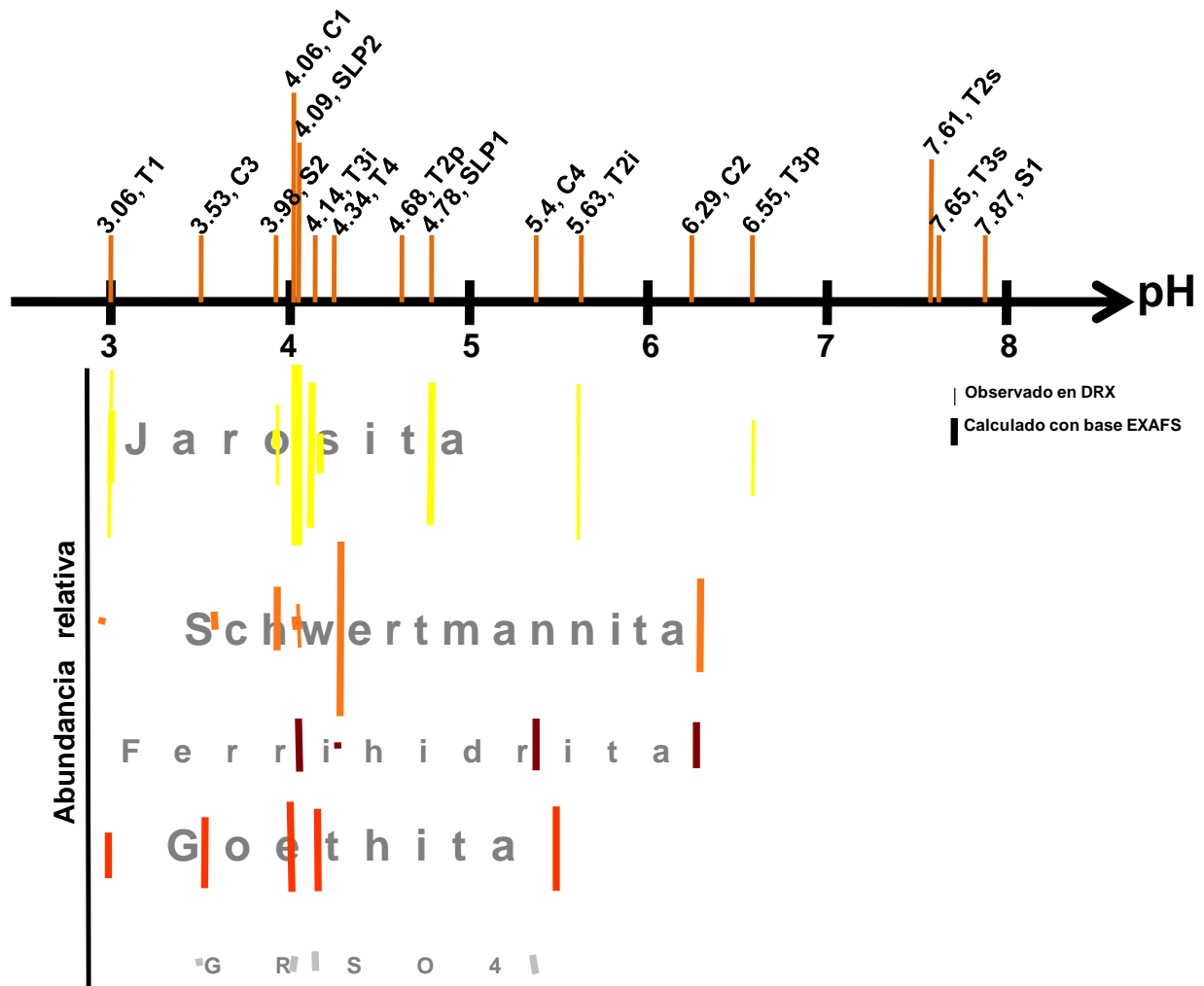


Figura 9. Minerales de Fe identificados en las muestras, ordenados según el pH y su abundancia relativa.

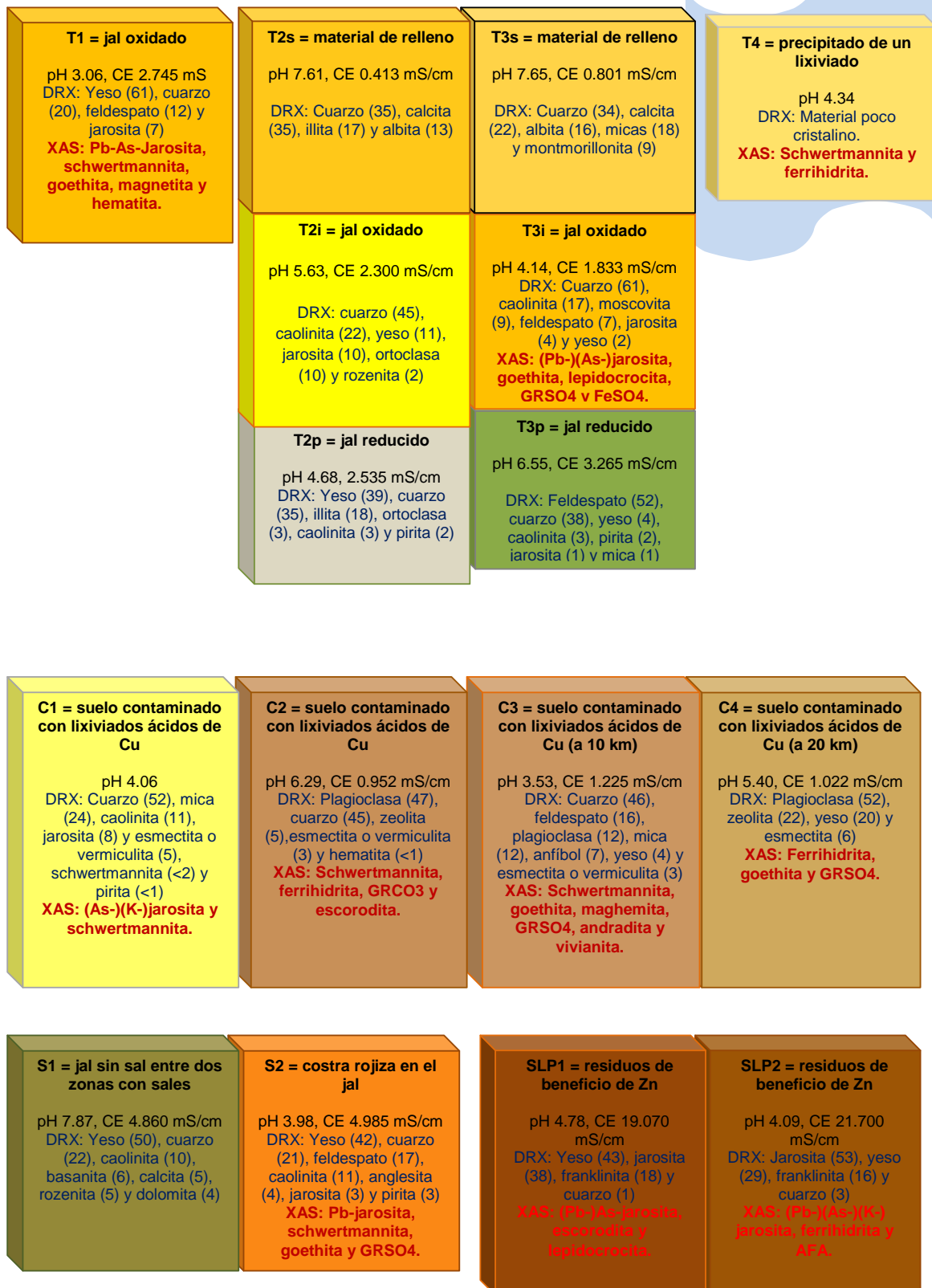


Figura 10. Características fisicoquímicas y mineralógicas de las muestras.

Nota: GR es green rust; GR CO<sub>3</sub> -[Fe<sup>II</sup><sub>4</sub>Fe<sup>III</sup><sub>2</sub>(OH)<sub>12</sub>][CO<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O]- y GR SO<sub>4</sub> -[Fe<sup>II</sup><sub>4</sub>Fe<sup>III</sup><sub>2</sub>(OH)<sub>12</sub>][SO<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O]-.

### **c. Extracciones secuenciales y digestión de las muestras.**

La mayoría de los residuos mineros presentó recobros de Fe por debajo del 100% en las extracciones secuenciales (Tabla 6), lo cual demuestra que existen muchas formas minerales de o conteniendo Fe estables a ataques químicos del tipo ligeramente ácidos.

Sin embargo, las muestras SLP1 y SLP2 pertenecen a residuos hidrometalúrgicos, los cuales son desechos de un proceso en el que los minerales sulfurosos son forzados a oxidarse. Los recobros de todos los elementos analizados en estas muestras fueron cercanos al 100%. Y aunque presentaron valores elevados asociados a fases cristalinas (Al, As, Cr, Cu, Fe, Ni y Pb), también se observaron concentraciones muy elevadas de fases solubles de Cd, Cu, Ni y Zn (incluso de Pb), lo cual los convierte en residuos que pueden ser peligrosos de haber flujos de agua descendentes que pueden fácilmente transportar esos EPTs a cuerpos de agua cercanos.

Para las demás muestras los recobros indican mayor estabilidad de los residuos, sobre todo para las fases que son solubles en agua y que son más lixiviables; siendo el Ca el principal elemento móvil en agua, esperable por la presencia de yeso detectada por DRX. Sin embargo, aunque el yeso es un mineral soluble en agua, el pH es un factor importante, pues se ha demostrado que su solubilidad aumenta cuando disminuye el pH (Shukla *et al.*, 2008). Otro factor que modifica su solubilidad son otras sales en solución (Klimchouk, 1996). En las muestras analizadas la contribución de los iones en solución y el pH deben estar modificando la solubilidad del yeso.

De hecho, se calcularon las correlaciones entre los elementos extraídos para cada paso de las extracciones secuenciales (Tabla 6). En el análisis de correlación se descartaron las muestras T2s y T3s que son materiales de relleno y no tienen mineralogía asociada a Fe, según los resultados de DRX. También se omitieron las muestras C3 y C4, pues su mineralogía se asocia más a suelos que a ambientes minero-metalúrgicos. Y se omitieron los valores de los elementos que contienen más

de la mitad de los datos en <LoD. Los resultados del análisis de correlación se pueden consultar en la Tabla 12.

**Tabla 12. Análisis de correlaciones de los elementos por paso de las extracciones secuenciales.**

Elemento	Fe	Al	As	Ca	Cd	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn
Fe	1										
Al	0.865*	1									
Ca	-0.479	-0.380	-	1							
Cd	-0.229	-0.151	-	0.203	1						
Cu	-0.216	-0.131	-	0.191	0.998	-	1				
Mn	-0.097	0.008	-	0.120	0.983	-	0.982	1			
Zn	-0.229	-0.149	-	0.201	1.000	-	0.998	0.982	-	-	1
mg ele/mg mta**											
Mínimo	<LoD	<LoD	<LoD	0.164	<LoD	<LoD	<LoD	0.004	<LoD	<LoD	0.004
Máximo	0.232	0.444	<LoD	103.991	7.573	0.001	3.682	7.688	0.008	0.393	66.981
LoD	0.0001	0.0001	0.0014	0.0009	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0004	0.0002
Fe	1										
Al	-0.283	1									
As	0.227	-0.164	1								
Ca	-0.073	-0.314	-0.049	1							
Cd	-0.370	-0.314	0.040	-0.028	1						
Cr	0.444	0.536	0.391	-0.492	-0.289	1					
Cu	0.025	-0.113	-0.368	-0.197	0.449	-0.124	1				
Mn	-0.463	-0.265	0.136	0.031	0.919	-0.294	0.119	1			
Pb	-0.313	0.058	0.266	-0.131	0.810	0.210	0.120	0.845	-	1	
Zn	0.408	-0.231	-0.133	-0.297	0.388	0.204	0.852	0.076	-	0.224	1
mg ele/mg mta											
Mínimo	3.907	0.087	<LoD	0.067	<LoD	<LoD	0.005	0.019	<LoD	<LoD	0.050
Máximo	24.543	8.793	1.413	2.982	0.220	0.010	2.782	21.274	0.012	1.675	23.268
LoD	0.0055	0.0024	0.0132	0.0196	0.0017	0.0017	0.0025	0.0023	0.0020	0.0057	0.0030
Fe	1										
Al	-0.339	1									
As	0.854*	-0.378	1								
Ca	-0.206	0.852	-0.107	1							
Cd	0.840	-0.007	0.566	-0.114	1						
Cr	0.728	0.190	0.492	0.064	0.955	1					
Cu	0.856	-0.032	0.516	-0.118	0.975	0.914	1				
Mn	0.720	0.069	0.414	-0.111	0.963	0.934	0.919	1			
Ni	0.515	-0.114	0.573	-0.129	0.597	0.629	0.522	0.463	1		
Pb	0.857	-0.288	0.965	0.011	0.592	0.520	0.558	0.444	0.570	1	
Zn	0.837	-0.001	0.562	-0.108	0.998	0.958	0.975	0.958	0.601	0.582	1
mg ele/mg mta											
Mínimo	10.297	0.216	<LoD	0.078	<LoD	<LoD	<LoD	0.044	<LoD	0.006	0.052
Máximo	168.080	8.424	1.925	0.856	0.579	0.030	4.275	3.675	0.013	4.961	25.958
LoD	0.0055	0.0024	0.0132	0.0196	0.0017	0.0017	0.0025	0.0023	0.0020	0.0057	0.0030

-Los valores se han omitido por carecer de sentido estadístico.

\*Los valores marcados en color verde indican alta correlación entre los datos.

\*\*mg ele/ mg mta = mg de elemento por mg de muestra.

A continuación, se presenta la Tabla 13 a modo de resumen de las correlaciones lineales significativas.

**Tabla 13. Correlaciones significativas.**

Paso	Correlaciones >0.8	Paso	Correlaciones >0.8
1	Fe - Al	3	Fe - As
	Cd - Cu		Fe - Cd
	Cd - Mn		Fe - Cu
	Cd - Zn		Fe - Pb
	Cu - Mn		Fe - Zn
	Cu - Zn		Al - Ca
	Mn - Zn		As - Pb
2	Cd - Mn		Cd - Cr
	Cd - Pb		Cd - Cu
	Cu - Zn		Cd - Mn
	Mn - Pb		Cd - Zn
			Cr - Cu
			Cr - Mn
			Cr - Zn
		Cu - Mn	
		Cu - Zn	
		Mn - Zn	

El primer paso de extracción, que estuvo destinado a las fases solubles, estas deben estar representadas por sales sulfatadas en este tipo de muestras, las cuales pueden incluir sulfatos puros de los metales o sales mezcladas compuestas por los metales con altas correlaciones, tipo halotrichita  $[\text{FeAl}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 22\text{H}_2\text{O}]$ , edwardsita  $[\text{Cu}_3\text{Cd}_2(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ , niedermayrita  $[\text{CdCu}_4(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ , campigliaita  $[\text{Mn}^{\text{II}}\text{Cu}_4(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ , lawsonbauerita  $[(\text{Mn}^{\text{II}},\text{Mg})_9\text{Zn}_4(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_{22} \cdot 8\text{H}_2\text{O}]$ , christelita  $[\text{Cu}_2\text{Zn}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ , entre otras, que cumplan con el criterio de ser solubles en agua. Estas sales podrían presentarse en muy bajas cantidades en las muestras, por lo que no fueron detectadas por DRX (los límites de detección para la técnica de DRX rondan el 0.1% al 1%, de acuerdo a las condiciones instrumentales y del peso por fase).

El yeso fue el único mineral soluble casi ubicuo en las muestras, aunque se trata de un sulfato de Ca, el cual no es considerado EPT. Sin embargo, en el caso de las muestras



SLP1 y SLP2, el yeso podría estar actuando como contenedor de algunos elementos solubles (Hao *et al.*, 2017; Inguaggiato *et al.*, 2018).

Para el caso del segundo paso de extracción, donde las fases poco cristalinas fueron el objetivo, no se encontraron coincidencias de minerales que contengan las relaciones de los elementos determinados (Tabla 13). Sin embargo, es bastante reportada la capacidad de adsorción que posee la birnesita, un óxido de Mn(IV) poco cristalino, especialmente con los metales catiónicos (como Cd y Pb; Manceau *et al.*, 2002; Tonkin *et al.*, 2004).

Para el paso tres, se observó una mayor correlación entre elementos (Tablas 12 y 13), sobre todo de Fe con EPTs, como lo son As, Cd y Pb. Dichos elementos se pueden adsorber en la superficie de la goethita o pueden formar parte estructural de la jarosita. Además, el Cd, Cr, Cu, Mn y Zn tienen correlaciones entre sí que pueden indicar las diferentes sustituciones isomórficas que pueden estar ocurriendo dentro de los minerales con estructura cristalina, las cuales son más resistentes al intemperismo (Bernstein y Waychunas, 1987; Endo *et al.*, 2008; Fukushi *et al.*, 2003; Swedlund *et al.*, 2014).

Por lo tanto, las extracciones secuenciales nos aportan información relevante sobre los fenómenos de inmovilización de EPT que podrían estar ocurriendo dentro de los residuos minero-metalúrgicos y las fases que podrían estar presentes, sobre todo con respecto a minerales de (hidr)óxidos de Fe y de Mn, para los que se eligieron esas fases de extracción específicas.

#### d. Capacidad de sorción de los residuos minero-metalúrgicos.

Para conocer la capacidad de los jales en la retención de iones contaminantes se realizaron los experimentos de sorción de Cr(VI) y As(V). Se seleccionaron dichos aniones por su baja o inexistente presencia (<LoD) en los residuos minero-metalúrgicos en la fase soluble. Adicionalmente, ambos elementos son considerados tóxicos, sus límites de acuerdo a la WHO son 0.05 mg/L para el Cr total y 0.01 mg/L para As (WHO, 2011).

Sólo se utilizaron cuatro muestras: T1, T3i, S2, SLP2; las cuales fueron seleccionadas por la presencia de minerales secundarios de Fe; adicionalmente, solo dos de ellas se utilizaron en experimentos a pH constante. En la Tabla 14 se muestra un resumen de las características importantes de las muestras utilizadas.

**Tabla 14. Residuos minero-metalúrgicos utilizados en los experimentos de sorción y sus características.**

Muestra	pH*	pH* Cr	pH* As	Minerales identificados		ASE** m <sup>2</sup> /g
				DRX	EXAFS	
T1	3.06	5.6 a 5.1	4.3 a 4.2	Yeso, cuarzo, feldespato, jarosita	Jarosita, goethita, hematita, ferrihidrita, magnetita, schwertmannita	47.42
T3i	4.14	6.5 a 6.6	6.5 a 6.4	Cuarzo, caolinita, moscovita, feldespato, jarosita, yeso	Jarosita, goethita, GRSO4	34.46
S2	3.98	4.9 a 4.4	~3.8	Yeso, cuarzo, feldespato, caolinita, anglesita, jarosita, pirita	Goethita, schwertmannita, GRSO4	14.04
SLP2***	4.09	6.4 a 6.3	5.3 a 4.8	Jarosita, yeso, franklinita, cuarzo	Jarosita, maghemita, lepidocrocita, ferrihidrita	6.460
	ss 4.20	ss ~7	ss 7.3 a 6.7			ss 9.812

\*pH determinado en relación 1:1 muestra:agua, pH Cr/As determinado en reacciones con 1 g de muestra en 50 mL de solución 150 ppm de Cr(VI) o As(V).

\*\*ASE = área superficial específica determinada por BET en el Laboratorio Universitario de Caracterización Espectroscópica (LUCE) del Instituto de Ciencias Aplicadas y Tecnología.

\*\*\*SLP2 será denominada como SLP2ss para la parte de la muestra que fue tratada con lavados para disminuir la cantidad de elementos solubles presentes.

Como se aprecia en la Figura 11, todas las muestras presentaron capacidad de sorción de Cr(VI), aunque no pudieron inmovilizar 150 ppm de Cr(VI) por completo a 21 días de reacción (Anexo 2. Experimentos de sorción de Cr y As).

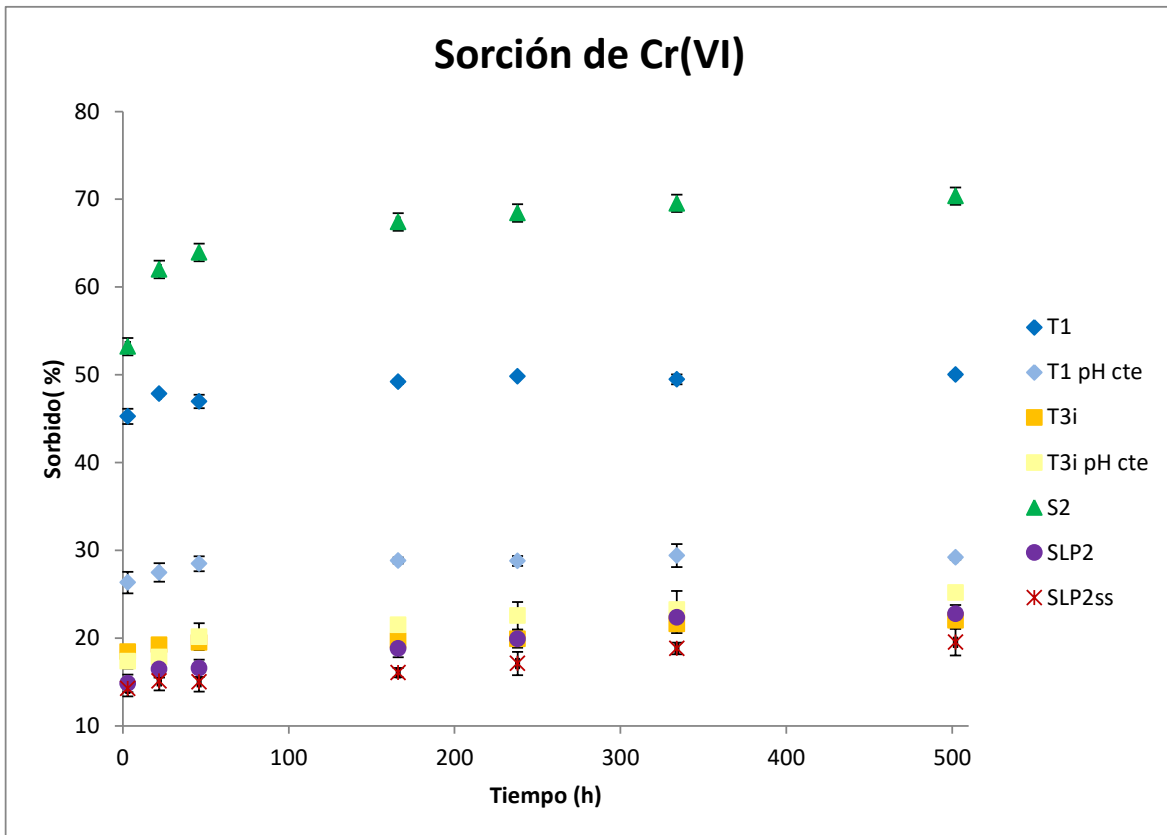


Figura 11. Tiempo (h) vs %Sorbido (en base a  $[Cr]_0=150$  mg/L y 20 g/L de sólido), tiempos de remoción de Cr(VI) sobre residuos minero-metalúrgicos determinado por ICP, las barras negras indican la desviación estándar en cada punto.

En la Tabla 15 se muestran los máximos de sorción para Cr(VI).

Tabla 15. Máxima cantidad de Cr(VI) sorbido por los residuos minero-metalúrgicos.

Muestra	Máximo de sorción Cr(VI) %	pH*		ASE m <sup>2</sup> /g
		Inicial	Final	
T1	50.02	5.64	5.11	47.42
	29.40	3.36	3.41	
T3i	22.03	6.54	6.61	34.46
	25.18	3.77	3.78	
S2	70.36	4.96	4.47	14.04
SLP2	22.77	6.48	6.38	6.460
SLP2ss	19.52	7.02	7.02	9.812

\*pH de la solución de Cr(VI) 7.86; pH de agua nanopura 5.32.

Se observó un descenso en la capacidad máxima de 50% (pH > 5) a 29% (pH ~3.4) a menor pH para la muestra T1. El menor pH favorece la aparición de cargas positivas en la superficie de los minerales, de esta forma se esperaría que un oxianión se

adsorbiera en mayor medida. Dicho fenómeno puede observarse en la muestra T3i, donde se registra un ligero aumento en la sorción de Cr(VI).

Si consideramos que todo el Ca soluble está formando yeso, la cantidad de sulfato en el sistema de la muestra T1 es mucho mayor que en la muestra T3i (Tablas 6, 9 y 16). Éste dato es relevante en el caso de los experimentos con Cr(VI) a pH constante, pues aunque el cromato se une con mayor fuerza a la goethita que el sulfato, al menos en experimentos en columnas, el sulfato en tan altas concentraciones puede competir por sitios con el cromato (Beinum *et al.*, 2006). De hecho, la adsorción del cromato a hidróxido amorfo de Fe(III) disminuye en presencia de otros oxianiones (Zachara *et al.*, 1987; Zachara *et al.*, 1988). Por lo tanto, se podría pensar que el sulfato en gran concentración para la muestra T1 pudo afectar la adsorción del Cr(VI) a bajo pH.

El green rust, magnetita, Fe(II) soluble o en superficie [con ecuación general:  $\text{Cr(VI)} + 3\text{Fe(II)} \rightarrow \text{Cr(III)} + 3\text{Fe(III)}$ ] y materia orgánica (como quinonas, materia orgánica amorfa disuelta, etc.) reducen el Cr(VI) a Cr(III) que es mucho menos soluble (Barrera-Díaz *et al.*, 2012; Chang *et al.*, 2011; Williams y Scherer, 2001). Si consideramos que tanto la adsorción superficial en los minerales de Fe como la reducción del Cr(VI) son mecanismos importantes en la muestra T1, la disolución de los minerales a bajo pH afectaría de manera negativa en la desaparición del Cr(VI) acuoso. De hecho, en la Tabla 16 podemos notar un incremento en la cantidad de Fe y Al soluble con respecto al blanco de reacción y al sistema con Cr(VI) sin fijar el pH; también se observa un incremento de Mn soluble en el sistema a pH constante en comparación con el sistema en el que no se fijó el pH.

Todas las muestras parecieron seguir una cinética de adsorción de pseudo segundo orden, visible en la Figura 12; lo cual podría ser tomado como una confirmación de la existencia de fenómenos de adsorción en los sistemas. Los pseudo ordenes de reacción se presentan cuando uno de los reactantes se encuentra en exceso, por lo que su concentración no se modifica apreciablemente. Para el caso de un pseudo segundo

orden de reacción, el mecanismo que se le atribuye es el modelo de quimiadsorción (Ho y McKay, 1999).

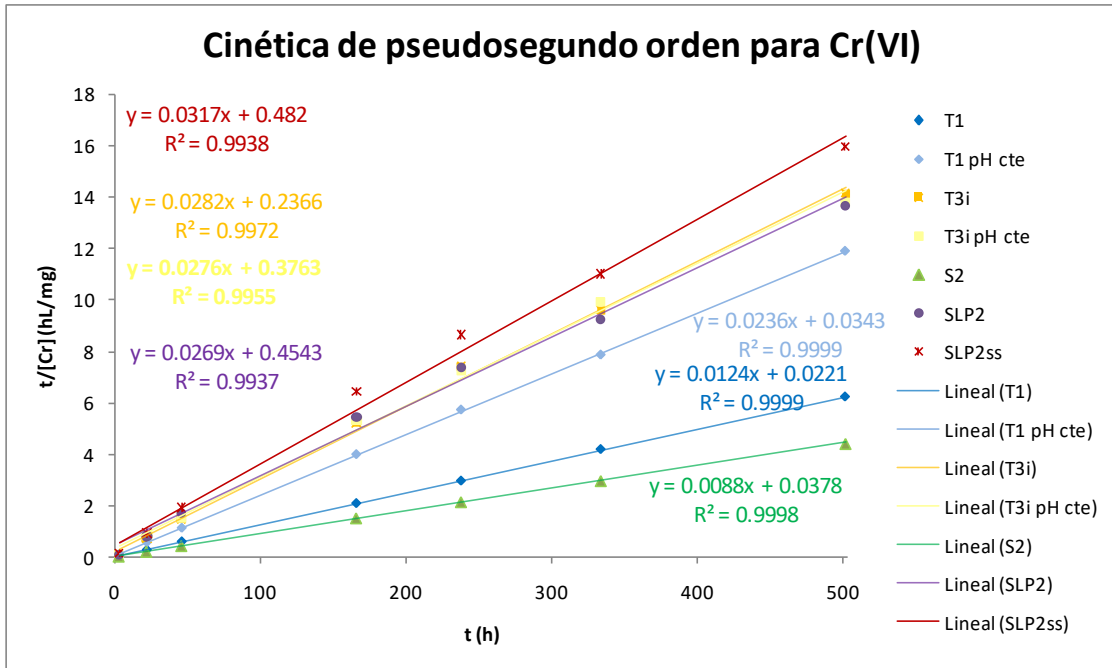


Figura 12. Tiempo (h) vs Tiempo/[Cr(VI)ads] (hL/mg), linealidad para cinética de sorción de pseudo segundo orden para la adsorción de Cr(VI) en residuos minero-metalúrgicos.

Sin embargo, la capacidad de inmovilización de Cr(VI) no parece estar relacionada con el ASE, como se muestra en la Figura 13.

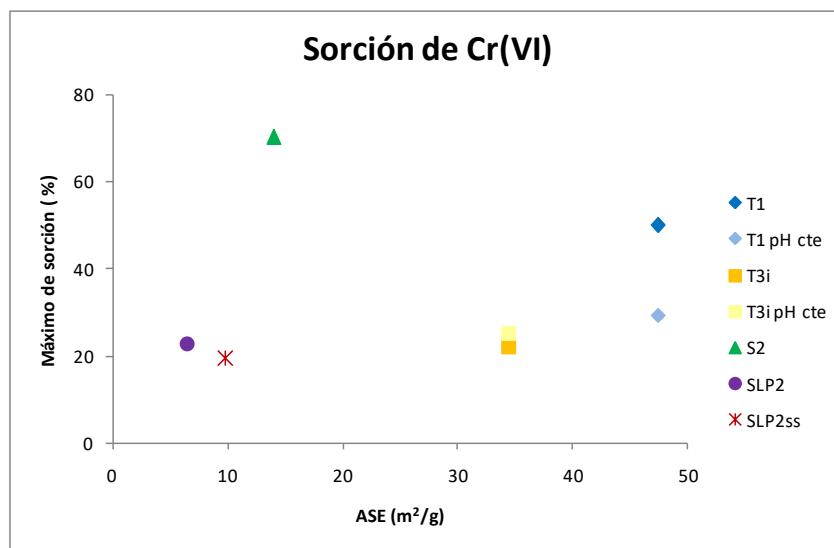


Figura 13. ASE (m<sup>2</sup>/g) vs Máximo de sorción de Cr(VI) (%), relación entre ASE de cada muestra con su capacidad máxima de inmovilización de Cr(VI).

La hematita, lepidocrocita, goethita y ferrihidrita adsorben Cr(VI) en medios ligeramente ácidos (Ajouyed *et al.*, 2010; Mamun *et al.*, 2017; Mineno y Okazaki 2004). En muestras reales se han encontrado correlaciones positivas entre el contenido de Cr y Mn en residuos mineros, y negativas para Cr –Fe, por lo que se especula la contención de Cr en sólidos de Mn, aunque por coprecipitación, más que en los de Fe (Gilchrist, 2011).

Además, la jarosita puede incorporar Cr(VI) en el sitio del sulfato, esta incorporación durante la génesis del mineral ha sido observada por Mireles *et al.* (2016). Y como ya se mencionó, la precipitación del Cr(III) al reducirse el Cr(VI), por minerales que contienen Fe(II) o materia orgánica, puede estar contribuyendo a la sorción de Cr(VI) en las muestras. Por lo tanto, algunos de los minerales de Fe presentes en las muestras podrían contribuir en la disminución de Cr(VI) en solución por adsorción superficial, reducción o incorporación estructural.

Por tanto, no se puede descartar la influencia de la mineralogía presente en los residuos mineros como retenedores de Cr(VI), probablemente fases de Fe, o su participación en la reducción de Cr(VI).

La muestra SLP2 presentó mayor ASE cuando ha sido sometida a lavados, que ha sido designada como SLP2ss, que podría ser causado por la disponibilidad de sitios superficiales dónde las sales solubles han sido eliminadas; no obstante, su capacidad de sorción en el experimento con Cr(VI) fue un poco menor que su similar con sales, lo cual podría ser indicativo de procesos de precipitación con las sales como responsables parciales de la inmovilización de Cr(VI). Por esta razón se analizaron los demás elementos solubles en las muestras durante el experimento.

El comportamiento general de los elementos solubles en los experimentos de sorción de Cr(VI) mostraron una disminución. Se presentan los resultados en la Tabla 16 y se muestran a manera de ejemplo las gráficas resultantes para las muestras T3i y S2 en las Figuras 14 y 15.

**Tabla 16. Cuantificación multielemental durante experimento de sorción de Cr(VI) en residuos minero-metalúrgicos.**

Elemento*		Al	Ca	Cd	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
		mg/g								
Agua		0.004	0.004	<LoD	0.003	0.005	<LoD	<LoD	<LoD	0.005
Cr(VI)		0.026	0.044	<LoD	<LoD	0.054	<LoD	<LoD	<LoD	0.011
Muestra	h	Al	Ca	Cd	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
T1 en agua	3	0.040	30.552	0.002	0.003	0.008	0.028	<LoD	0.002	0.062
	22	0.045	29.742	0.002	0.004	0.006	0.029	<LoD	0.002	0.062
	46	0.047	30.362	0.003	0.004	0.007	0.029	<LoD	0.002	0.074
	166	0.051	30.257	0.003	0.004	0.006	0.031	<LoD	0.003	0.074
	238	0.053	29.999	0.003	0.004	0.006	0.031	<LoD	0.003	0.076
	334	0.059	30.333	0.003	0.004	0.012	0.033	<LoD	0.003	0.080
	502	0.071	29.582	0.003	0.005	0.010	0.033	<LoD	0.003	0.073
T1 con Cr(VI)	3	0.002	29.462	0.000	<LoD	0.003	0.010	<LoD	<LoD	0.012
	22	0.004	29.057	0.000	<LoD	0.002	0.007	<LoD	<LoD	0.015
	46	0.003	29.334	0.000	<LoD	0.002	0.008	<LoD	<LoD	0.014
	166	0.004	29.667	0.001	<LoD	0.002	0.005	<LoD	<LoD	0.020
	238	0.004	30.256	0.001	<LoD	0.002	0.006	<LoD	<LoD	0.019
	334	0.004	30.006	0.001	<LoD	0.003	0.006	<LoD	<LoD	0.021
	502	0.009	29.137	0.001	<LoD	0.003	0.007	<LoD	<LoD	0.025
T1 Cr(VI) pH cte	3	0.043	28.956	0.002	<LoD	0.033	0.023	<LoD	<LoD	0.059
	22	0.064	28.369	0.002	<LoD	0.037	0.026	<LoD	<LoD	0.065
	46	0.071	27.729	0.002	<LoD	0.096	0.026	<LoD	<LoD	0.069
	166	0.096	27.458	0.003	<LoD	0.244	0.026	<LoD	<LoD	0.075
	238	0.109	28.216	0.003	<LoD	0.282	0.027	<LoD	<LoD	0.078
	334	0.115	28.050	0.003	<LoD	0.279	0.027	<LoD	<LoD	0.081
	502	0.109	29.134	0.003	<LoD	0.297	0.028	<LoD	<LoD	0.069
T3i en agua	3	0.000	0.908	0.000	0.000	0.003	0.018	<LoD	<LoD	0.029
	22	0.002	0.975	0.001	0.001	0.003	0.022	<LoD	<LoD	0.039
	46	0.002	1.009	0.001	0.001	0.003	0.026	<LoD	<LoD	0.042
	166	0.006	1.123	0.001	0.001	0.006	0.032	<LoD	0.001	0.055
	238	0.006	1.189	0.001	0.002	0.005	0.034	<LoD	0.001	0.068
	334	0.008	1.270	0.001	0.002	0.004	0.039	0.001	0.002	0.069
	502	0.014	1.329	0.002	0.003	0.005	0.042	0.001	0.003	0.072
T3i con Cr(VI)	3	<LoD	0.502	<LoD	<LoD	0.003	<LoD	<LoD	<LoD	0.001
	22	0.001	0.464	<LoD	<LoD	0.003	<LoD	<LoD	<LoD	0.001
	46	0.002	0.482	<LoD	<LoD	0.003	<LoD	<LoD	<LoD	0.001
	166	0.002	0.458	<LoD	<LoD	0.002	<LoD	<LoD	<LoD	0.001
	238	0.002	0.466	<LoD	<LoD	0.003	<LoD	<LoD	<LoD	0.001
	334	0.002	0.461	<LoD	<LoD	0.002	<LoD	<LoD	<LoD	0.001
	502	0.004	0.469	<LoD	<LoD	0.002	<LoD	<LoD	<LoD	0.001
T3i Cr(VI) pH cte	3	0.005	1.051	<LoD	<LoD	0.002	<LoD	<LoD	<LoD	0.047
	22	0.006	1.128	<LoD	<LoD	0.002	<LoD	<LoD	<LoD	0.060
	46	0.014	1.200	<LoD	<LoD	0.004	<LoD	<LoD	<LoD	0.058
	166	0.041	1.340	<LoD	<LoD	0.024	<LoD	<LoD	<LoD	0.077
	238	0.057	1.385	<LoD	<LoD	0.032	<LoD	<LoD	<LoD	0.084
	334	0.063	1.415	<LoD	<LoD	0.023	<LoD	<LoD	<LoD	0.084
	502	0.059	1.296	<LoD	<LoD	0.021	<LoD	<LoD	<LoD	0.085

\*El arsénico se ha omitido por presentarse <LoD en todos los casos.

**Tabla 16 (continuación). Cuantificación multielemental durante experimento de sorción de Cr(VI) en residuos minero-metalúrgicos.**

Elemento*		Al	Ca	Cd	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
		mg/g								
S2 en agua	3	0.167	29.507	0.019	0.546	0.040	0.161	0.001	0.002	2.265
	22	0.181	29.569	0.019	0.592	0.023	0.164	0.001	0.002	2.305
	46	0.209	29.851	0.020	0.640	0.047	0.171	0.001	0.002	2.339
	166	0.254	29.332	0.020	0.699	0.013	0.173	0.001	0.002	2.486
	238	0.274	29.058	0.021	0.729	0.018	0.172	0.001	0.002	2.354
	334	0.385	25.546	0.019	0.868	0.538	0.157	0.002	0.006	2.318
	502	0.740	26.718	0.181	1.277	2.758	0.406	0.002	0.217	5.126
S2 con Cr(VI)	3	0.027	28.182	0.016	0.125	0.002	0.140	0.001	<LoD	2.034
	22	0.034	28.814	0.018	0.160	0.002	0.145	0.001	<LoD	2.142
	46	0.037	28.875	0.013	0.175	0.004	0.135	0.001	<LoD	2.193
	166	0.039	28.226	0.018	0.176	0.004	0.143	0.001	<LoD	2.219
	238	0.041	28.312	0.018	0.180	0.002	0.146	0.001	<LoD	2.240
	334	0.064	29.793	0.019	0.182	0.003	0.146	0.002	<LoD	2.350
	502	0.065	28.371	0.020	0.208	0.003	0.149	0.002	0.014	2.365
SLP2 en agua	3	0.007	5.329	1.369	0.570	0.002	1.317	0.001	0.059	17.826
	22	0.009	5.357	1.368	0.574	0.002	1.315	0.001	0.054	17.963
	46	0.009	5.473	1.341	0.560	0.002	1.296	0.001	0.046	17.534
	166	0.008	5.370	1.362	0.560	0.001	1.328	0.001	0.036	17.546
	238	0.008	5.420	1.372	0.563	0.001	1.304	0.001	0.035	18.161
	334	0.007	5.230	1.290	0.538	0.002	1.288	0.002	0.030	16.896
	502	0.012	4.953	1.223	0.519	0.002	1.268	0.002	0.092	16.038
SLP2 con Cr(VI)	3	0.002	5.127	1.182	0.038	0.003	1.109	0.002	<LoD	16.053
	22	0.002	5.347	1.176	0.038	0.002	1.124	0.002	<LoD	16.546
	46	0.002	5.180	1.170	0.036	0.002	1.071	0.002	<LoD	16.465
	166	0.003	5.287	1.187	0.027	0.002	1.048	0.002	<LoD	16.322
	238	0.003	5.242	1.177	0.027	0.002	1.037	0.002	<LoD	16.206
	334	0.003	5.266	1.181	0.028	0.003	1.031	0.002	<LoD	16.291
	502	0.002	5.245	1.179	0.028	0.002	1.013	0.002	<LoD	16.214
SLP2 en agua	3	0.001	0.058	0.018	0.027	0.004	0.089	<LoD	0.215	0.112
	22	0.001	0.082	0.023	0.026	0.002	0.108	<LoD	0.124	0.151
	46	0.002	0.075	0.021	0.025	0.002	0.101	<LoD	0.123	0.135
	166	0.002	0.096	0.028	0.034	0.002	0.136	<LoD	0.125	0.181
	238	0.002	0.112	0.029	0.036	0.002	0.155	<LoD	0.113	0.308
	334	0.003	0.112	0.033	0.050	0.003	0.193	0.001	0.123	0.217
	502	0.007	0.129	0.035	0.081	0.003	0.274	0.001	0.113	0.250
SLP2ss con Cr(VI)	3	0.001	0.128	0.002	<LoD	0.003	0.009	<LoD	<LoD	<LoD
	22	0.003	0.136	0.004	<LoD	0.004	0.005	<LoD	<LoD	<LoD
	46	0.003	0.113	0.004	0.023	0.002	0.008	0.002	<LoD	<LoD
	166	0.002	0.122	0.003	<LoD	0.002	0.007	<LoD	<LoD	<LoD
	238	0.003	0.118	0.003	0.022	0.002	0.007	0.002	<LoD	<LoD
	334	0.003	0.138	0.002	<LoD	0.002	0.007	0.001	<LoD	<LoD
	502	0.003	0.138	0.002	<LoD	0.003	0.004	<LoD	<LoD	<LoD

\*El arsénico se ha omitido por presentarse <LoD en todos los casos.



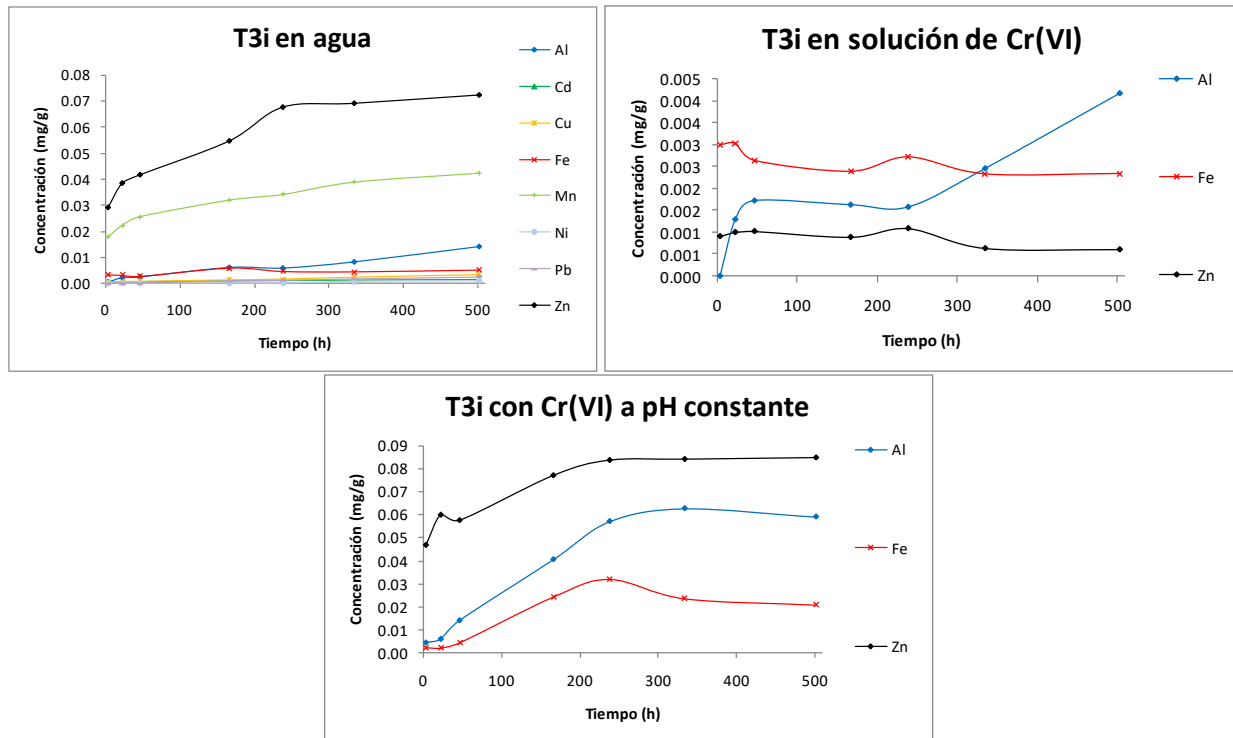


Figura 14. Tiempo (h) vs Concentración (mg/g), gráficas de los elementos solubles cuantificados por ICP, en la parte superior, a la izquierda la muestra T3i en agua y a la derecha T3i en el experimento de sorción de Cr(VI); en la parte inferior el experimento a pH constante. El Ca es omitido de las gráficas por estar alrededor de 1 mg/g en agua y a pH contante, y de 0.5 mg/g en la sorción de Cr(VI).

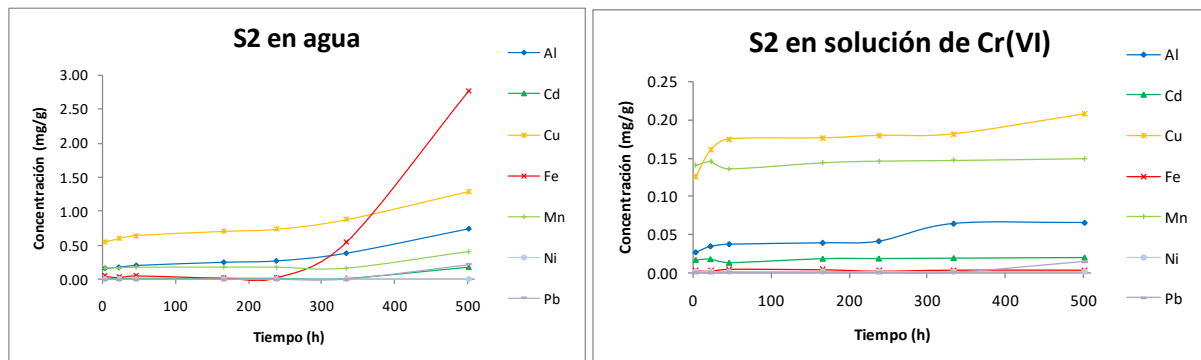


Figura 15. Tiempo (h) vs Concentración (mg/g), gráficas de los elementos solubles cuantificados por ICP, a la izquierda la muestra S2 en agua y a la derecha S2 en el experimento de sorción de Cr(VI). El Ca es omitido de las gráficas por estar alrededor de 29 mg/g en ambas muestras y también el Zn es omitido por encontrarse en concentraciones mayores de 2 mg/g.

Se pudo observar una sinergia entre el Cr(VI) y los demás elementos solubles, pues, en su mayoría, están siendo inmovilizados. Razón por la cual se puede pensar en la precipitación como un mecanismo importante en la inmovilización de Cr(VI). Adicionalmente a la retención de Cr(VI) por los residuos, éstos últimos disminuirían su

peligrosidad al contener menos elementos solubles. Al menos en una situación donde el Cr(VI) fuera el principal elemento contaminante en el agua.

De hecho, hay elementos solubles de las muestras en agua que desaparecieron de la fase soluble en los experimentos de sorción, como el Cu y Pb en la muestra T1; Cd, Cu, Mn, Ni, Pb en la muestra T3i; Pb en S2 y SLP2; y Cu, Pb y Zn en la muestra SLP2ss. Los sólidos predichos por Visual MINTEQ 3.1, son compuestos de Al [principalmente (hidr)óxidos, como diáspora  $\alpha$ -AlO(OH), boehmita  $\gamma$ -AlO(OH), gibbsita  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ; pero también hercynita  $\text{Fe}^{2+}\text{Al}_2\text{O}_4$ ], Cu [azurita  $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ , malaquita  $\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$ , tenorita  $\text{CuO}$ ], Pb (éste último siendo el único en forma de cromato  $\text{PbCrO}_4(\text{s})$ , además de cerusita  $\text{PbCO}_3$ , hydrocerussita  $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ ) y Zn (hidrocincita  $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$ , smithsonita  $\text{ZnCO}_3$ ; Gustafsson, 2014). Aunque pueden existir otros equilibrios no tomados en cuenta en los cálculos, pues no se tiene una caracterización completa de la composición química presente en los jales.

A continuación se muestran los resultados para los experimentos con As(V), Figura 16.

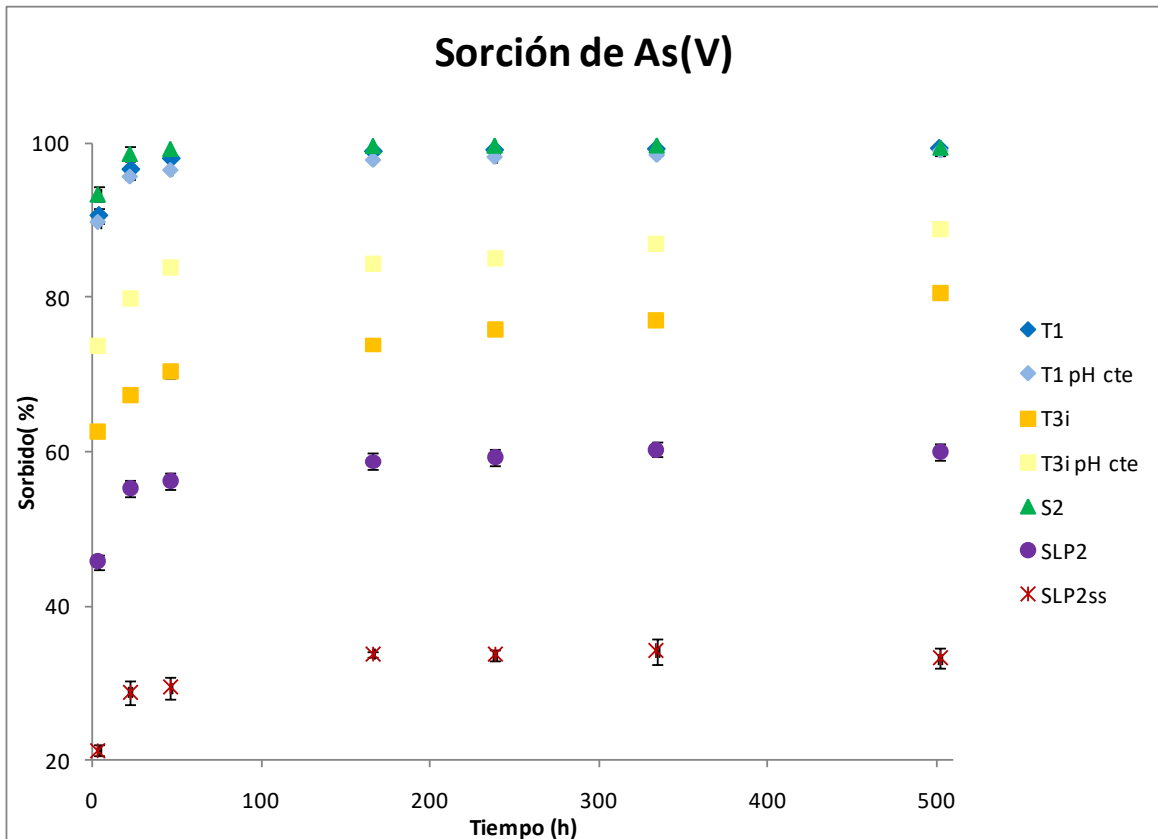


Figura 16. Tiempo (h) vs %Sorbido (en base a  $[As]_0=150$  mg/L, y 20 g/L de sólido), tiempos de remoción de As(V) sobre residuos minero-metalúrgicos determinado por ICP, las barras negras indican la desviación estándar en cada punto.

En el caso de la sorción de As(V) en los residuos minero-metalúrgicos se observó que las muestras T1 y S2 volvieron a ser las muestras que presentaron mayor poder sorbente. Sin embargo, ambas muestras tuvieron un comportamiento similar; de hecho, los puntos muestreados se solapan en la Figura 16, mientras que para el Cr(VI) la muestra S2 tenía mucha mayor capacidad de sorción.

En la Tabla 17 se aprecia que las muestras T1 y S2 están contribuyendo a inmovilizar As(V) hasta en un 99%. Comparando los valores de máximos de sorción para As(V) y Cr(VI) (Tablas 15 y 17) se observa una mayor sorción de As(V) en todas las muestras, lo cual podría deberse a la mayor afinidad de los arseniatos a las superficies minerales disponibles en las muestras, y sugiere que son los (hidr)óxidos de Fe los involucrados en esta sorción pues tienen una afinidad mucho mayor por el As(V) que por el Cr(VI). La muestra SLP2ss fue la muestra que presentó menor sorción para ambos elementos,

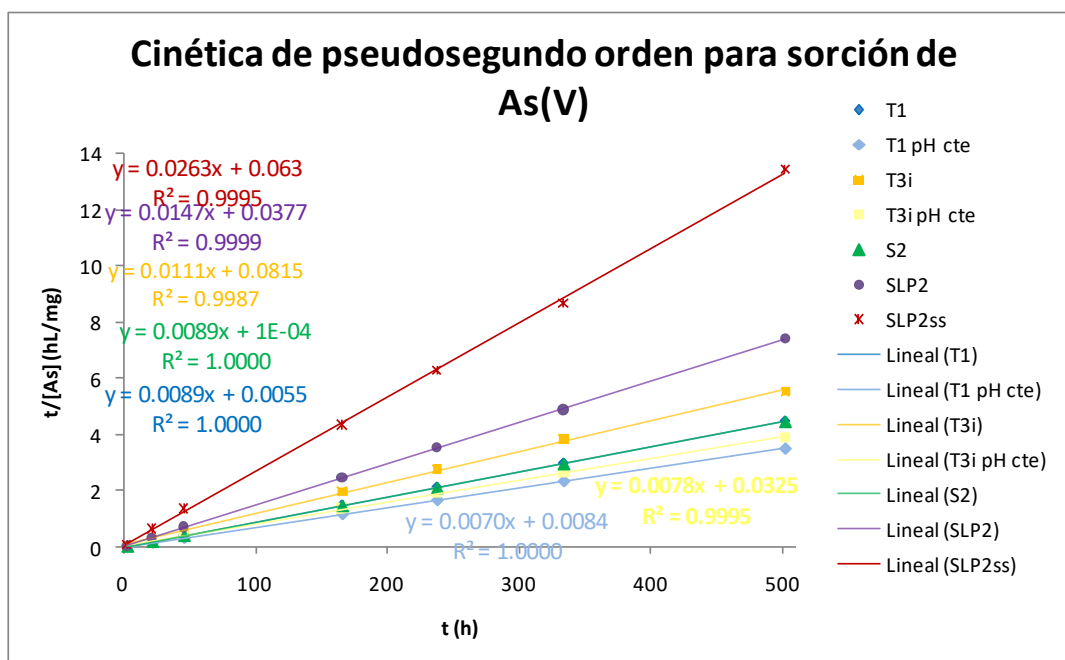
lo que podría indicar que los fenómenos de precipitación de Cr(VI) y As(V) con los elementos solubles en las muestras también participan en la inmovilización de dichos elementos.

**Tabla 17. Máxima cantidad de As(V) sorbido por los residuos minero-metalúrgicos.**

Muestra	Máximo de sorción As(V) %	pH*		ASE m <sup>2</sup> /g
		Inicial	Final	
T1	99.43	4.35	4.25	47.42
	99.16	3.43	3.36	
T3i	80.65	6.53	6.40	34.46
	88.77	3.83	3.86	
S2	99.80	3.85	3.82	14.04
SLP2	60.34	5.37	4.85	6.460
SLP2ss	34.14	7.31	6.76	9.812

\*pH de la solución de As(V) 8.21.

Otro resultado en común para ambos oxianiones fue la linealidad para cinéticas de pseudo segundo orden de los experimentos, ver Figura 17. Lo que se puede tomar como un indicio de que la sorción es responsable en la remoción de dichos iones en solución.



**Figura 17. Tiempo (h) vs Tiempo/[As(V)ads] (hL/mg), linealidad para cinética de sorción de pseudo segundo orden para la adsorción de As(V) en residuos minero-metalúrgicos.**

En la Tabla 18 se muestran los resultados del comportamiento de los demás iones en solución para el blanco y el experimento con As(V). De nueva cuenta, se observó un comportamiento generalizado de disminución en la concentración de los elementos en solución en los experimentos con oxianión presente en comparación con las reacciones blanco.

Sin embargo, para los experimentos a pH constante se notó aumento de algunos elementos en solución comparados con el blanco de reacción. Los experimentos a pH constante mostraron un ligero aumento en la cantidad de Al y Fe solubles. Fenómeno que también se observó para los sistemas con Cr(VI) y que podría deberse a la disolución de minerales a bajo pH.

**Tabla 18. Cuantificación multielemental durante experimento de sorción de As(V) en residuos minero-metalúrgicos.**

Elemento*		Al	Ca	Cd	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
		mg/g								
Agua		<LoD	<LoD	<LoD	<LoD	0.003	<LoD	<LoD	<LoD	0.002
As(V)		<LoD	0.048	<LoD	0.009	0.006	<LoD	<LoD	<LoD	<LoD
Muestra	h	Al	Ca	Cd	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
T1 en agua	3	0.040	30.552	0.002	0.003	0.008	0.028	<LoD	0.002	0.062
	22	0.045	29.742	0.002	0.004	0.006	0.029	<LoD	0.002	0.062
	46	0.047	30.362	0.003	0.004	0.007	0.029	<LoD	0.002	0.074
	166	0.051	30.257	0.003	0.004	0.006	0.031	<LoD	0.003	0.074
	238	0.053	29.999	0.003	0.004	0.006	0.031	<LoD	0.003	0.076
	334	0.059	30.333	0.003	0.004	0.012	0.033	<LoD	0.003	0.080
	502	0.071	29.582	0.003	0.005	0.010	0.033	<LoD	0.003	0.073
T1 con As(V)	3	0.013	33.413	0.001	<LoD	0.002	0.025	<LoD	<LoD	0.053
	22	0.015	33.089	0.001	<LoD	0.002	0.026	<LoD	<LoD	0.062
	46	0.015	31.796	0.001	<LoD	0.001	0.027	<LoD	<LoD	0.057
	166	0.017	32.655	0.002	<LoD	0.001	0.029	<LoD	<LoD	0.063
	238	0.018	30.593	0.002	<LoD	0.001	0.029	<LoD	<LoD	0.070
	334	0.020	31.009	0.002	<LoD	0.001	0.029	<LoD	<LoD	0.067
	502	0.030	31.534	0.002	<LoD	0.004	0.030	<LoD	<LoD	0.067
T1 As(V) pH cte	3	0.041	28.707	0.002	0.004	0.006	0.027	<LoD	<LoD	0.084
	22	0.053	28.757	0.002	0.005	0.006	0.029	<LoD	<LoD	0.077
	46	0.066	28.478	0.002	0.006	0.014	0.030	<LoD	<LoD	0.074
	166	0.088	28.665	0.003	0.007	0.034	0.032	<LoD	<LoD	0.080
	238	0.094	28.422	0.003	0.007	0.037	0.033	<LoD	<LoD	0.084
	334	0.102	28.762	0.003	0.007	0.047	0.035	<LoD	<LoD	0.098
	502	0.115	27.173	0.003	0.009	0.048	0.035	<LoD	<LoD	0.089

\*El cromo se ha omitido por presentarse <LoD en todos los casos.

**Tabla 18 (continuación). Cuantificación multielemental durante experimento de sorción de As(V) en residuos minero-metalúrgicos.**

Muestra	h	Al	Ca	Cd	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
		mg/g								
T3i en agua	3	0.000	0.908	0.000	0.000	0.003	0.018	<LoD	<LoD	0.029
	22	0.002	0.975	0.001	0.001	0.003	0.022	<LoD	<LoD	0.039
	46	0.002	1.009	0.001	0.001	0.003	0.026	<LoD	<LoD	0.042
	166	0.006	1.123	0.001	0.001	0.006	0.032	<LoD	0.001	0.055
	238	0.006	1.189	0.001	0.002	0.005	0.034	<LoD	0.001	0.068
	334	0.008	1.270	0.001	0.002	0.004	0.039	0.001	0.002	0.069
	502	0.014	1.329	0.002	0.003	0.005	0.042	0.001	0.003	0.072
T3i con As(V)	3	<LoD	0.233	<LoD	<LoD	0.002	<LoD	<LoD	<LoD	0.001
	22	<LoD	0.200	<LoD	<LoD	0.001	<LoD	<LoD	<LoD	0.001
	46	<LoD	0.211	<LoD	<LoD	0.000	<LoD	<LoD	<LoD	0.001
	166	<LoD	0.194	<LoD	<LoD	0.000	<LoD	<LoD	<LoD	0.001
	238	<LoD	0.196	<LoD	<LoD	0.001	<LoD	<LoD	<LoD	0.001
	334	<LoD	0.203	<LoD	<LoD	0.001	<LoD	<LoD	<LoD	0.001
	502	<LoD	0.266	<LoD	<LoD	0.001	<LoD	<LoD	<LoD	0.001
T3i As(V) pH cte	3	0.003	0.894	0.001	0.001	0.002	0.018	<LoD	<LoD	0.037
	22	0.005	0.936	0.000	0.001	0.002	0.021	<LoD	<LoD	0.041
	46	0.013	1.124	0.001	0.003	0.003	0.029	<LoD	<LoD	0.057
	166	0.042	1.371	0.001	0.006	0.004	0.044	<LoD	<LoD	0.101
	238	0.046	1.327	0.001	0.007	0.003	0.045	<LoD	<LoD	0.102
	334	0.050	1.313	0.001	0.007	0.003	0.044	<LoD	<LoD	0.090
	502	0.063	1.333	0.001	0.008	0.003	0.046	<LoD	<LoD	0.108
S2 en agua	3	0.167	29.507	0.019	0.546	0.040	0.161	0.001	0.002	2.265
	22	0.181	29.569	0.019	0.592	0.023	0.164	0.004	0.002	2.305
	46	0.209	29.851	0.020	0.640	0.047	0.171	0.001	0.002	2.339
	166	0.254	29.332	0.020	0.699	0.013	0.173	0.001	0.002	2.486
	238	0.274	29.058	0.021	0.729	0.018	0.172	0.001	0.002	2.354
	334	0.385	25.546	0.019	0.868	0.538	0.157	0.002	0.006	2.318
	502	0.740	26.718	0.181	1.277	2.758	0.406	0.002	0.217	5.126
S2 con As(V)	3	0.110	31.133	0.019	0.437	0.008	0.150	0.002	<LoD	2.373
	22	0.136	31.470	0.019	0.492	0.006	0.156	0.002	<LoD	2.474
	46	0.150	31.596	0.019	0.511	0.006	0.158	0.002	<LoD	2.496
	166	0.182	31.496	0.020	0.535	0.015	0.161	0.002	<LoD	2.558
	238	0.194	30.700	0.019	0.546	0.080	0.160	0.002	<LoD	2.478
	334	0.214	30.939	0.020	0.583	0.004	0.163	0.002	<LoD	2.555
	502	0.523	30.333	0.022	1.053	0.363	0.176	0.002	<LoD	2.791
SLP2 en agua	3	0.007	5.329	1.369	0.570	0.002	1.317	0.001	0.059	17.826
	22	0.009	5.357	1.368	0.574	0.002	1.315	0.001	0.054	17.963
	46	0.009	5.473	1.341	0.560	0.002	1.296	0.001	0.046	17.534
	166	0.008	5.370	1.362	0.560	0.001	1.328	0.001	0.036	17.546
	238	0.008	5.420	1.372	0.563	0.001	1.304	0.001	0.035	18.161
	334	0.007	5.230	1.290	0.538	0.002	1.288	0.002	0.030	16.896
	502	0.012	4.953	1.223	0.519	0.002	1.268	0.002	0.092	16.038

\*El cromo se ha omitido por presentarse <LoD en todos los casos.

**Tabla 18 (continuación). Cuantificación multielemental durante experimento de sorción de As(V) en residuos minero-metalúrgicos.**

Muestra	h	Al	Ca	Cd	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
		mg/g								
SLP2 con As(V)	3	<LoD	5.533	0.961	0.120	0.001	1.161	0.002	<LoD	17.699
	22	<LoD	5.729	1.075	0.204	0.000	1.155	0.002	<LoD	17.862
	46	<LoD	5.519	1.080	0.215	<LoD	1.147	0.002	<LoD	17.207
	166	<LoD	5.525	1.084	0.224	<LoD	1.147	0.002	<LoD	17.155
	238	<LoD	5.603	1.094	0.228	0.000	1.156	0.002	<LoD	17.390
	334	<LoD	5.633	1.099	0.230	<LoD	1.176	0.002	<LoD	17.446
	502	<LoD	5.606	1.091	0.230	0.000	1.162	0.002	<LoD	17.618
SLP2ss en agua	3	0.001	0.058	0.018	0.027	0.004	0.089	<LoD	0.215	0.112
	22	0.001	0.082	0.023	0.026	0.002	0.108	<LoD	0.124	0.151
	46	0.002	0.075	0.021	0.025	0.002	0.101	<LoD	0.123	0.135
	166	0.002	0.096	0.028	0.034	0.002	0.136	<LoD	0.125	0.181
	238	0.002	0.112	0.029	0.036	0.002	0.155	<LoD	0.113	0.308
	334	0.003	0.112	0.033	0.050	0.003	0.193	0.001	0.123	0.217
	502	0.007	0.129	0.035	0.081	0.003	0.274	0.001	0.113	0.250
SLP2ss con As(V)	3	<LoD	0.068	<LoD	0.001	0.001	0.013	<LoD	<LoD	<LoD
	22	<LoD	0.084	<LoD	0.000	0.001	0.008	<LoD	<LoD	<LoD
	46	<LoD	0.086	<LoD	0.001	0.003	0.008	<LoD	<LoD	<LoD
	166	<LoD	0.096	<LoD	0.000	0.000	0.008	<LoD	<LoD	<LoD
	238	<LoD	0.096	<LoD	0.002	0.000	0.009	<LoD	<LoD	<LoD
	334	<LoD	0.110	<LoD	0.001	0.002	0.010	<LoD	<LoD	<LoD
	502	<LoD	0.112	<LoD	0.001	0.002	0.010	<LoD	<LoD	<LoD

\*El cromo se ha omitido por presentarse <LoD en todos los casos.

A manera de ejemplo, se despliegan los resultados gráficos de la cuantificación mostrada en la Tabla 18 para las muestras T3i y S2 en las Figuras 18 y 19, respectivamente. En dichas figuras, se puede observar que hay elementos que ya no se cuantificaron en solución (se determinaron como <LoD) durante los experimentos con As(V), mientras que en los experimentos a pH constante hubo una concentración ligeramente mayor de elementos solubles que en los sistemas a pH libre.

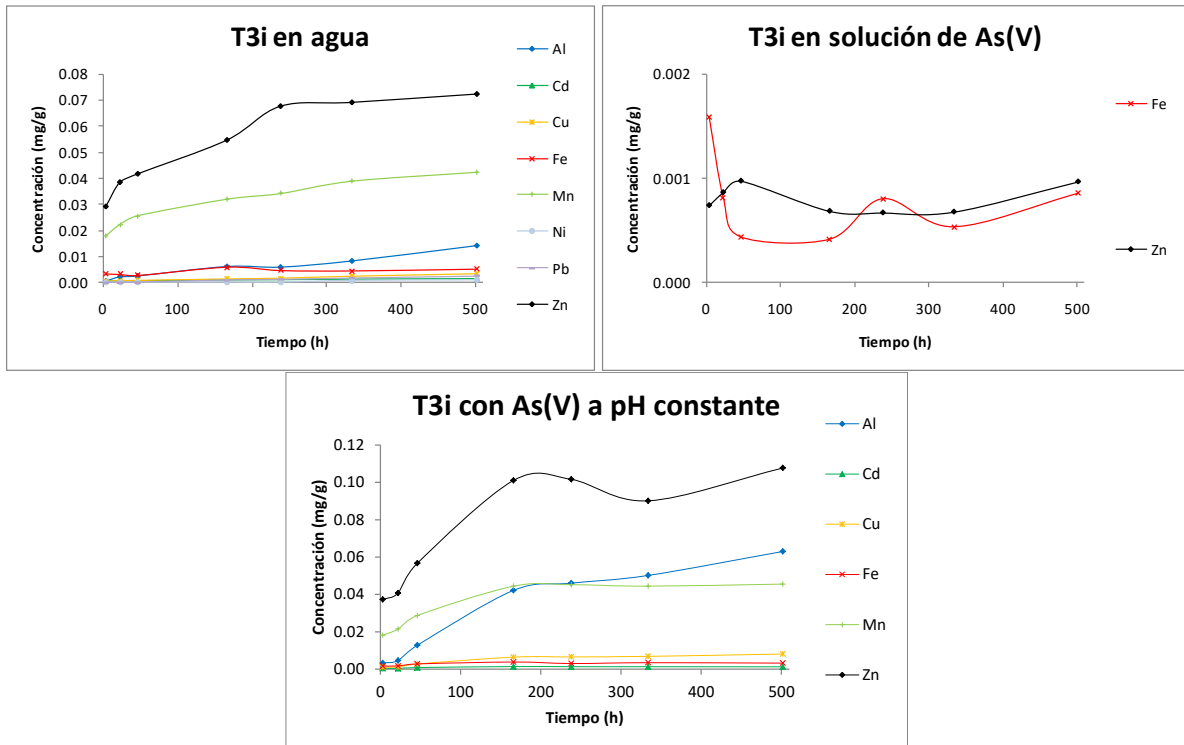


Figura 18. Tiempo (h) vs Concentración (mg/g), gráficas de los elementos solubles cuantificados por ICP, en la parte superior, a la izquierda la muestra T3i en agua y a la derecha T3i en el experimento de sorción de As(V); en la parte inferior, el experimento a pH constante. Ca es omitido de las gráficas por estar alrededor de 1 mg/g en agua y 0.2 mg/g en la sorción de As(V).

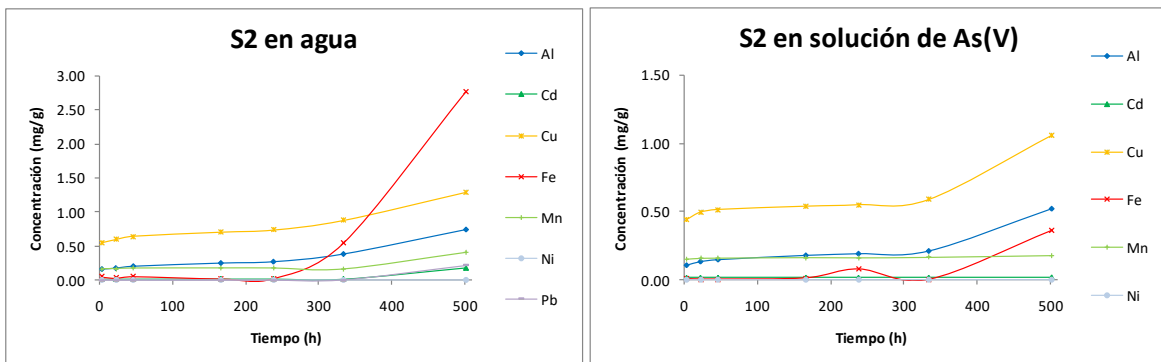


Figura 19. Tiempo (h) vs Concentración (mg/g), gráficas de los elementos solubles cuantificados por ICP, a la izquierda la muestra S2 en agua y a la derecha S2 en el experimento de sorción de As(V). Ca es omitido de las gráficas por estar alrededor de 30 mg/g en ambas muestras y Zn por arriba de 2 mg/g.

La muestra T3i presentó un incremento en la capacidad máxima de sorción para As(V), al pasar del 80% al 88% al mantener fijo el pH a 3.8. Por lo que, en esa muestra la precipitación no es el fenómeno principal de remoción de As(V). La adsorción sería el fenómeno mayoritario al haber más superficie cargada positivamente.



De hecho, lo mismo se observó con los demás experimentos a pH constante, excepto para la muestra T1 con Cr(VI), donde la capacidad máxima de sorción disminuyó a pH fijo bajo (3.4). Lo que podría ser explicado por la mayor competencia de los sulfatos con los cromatos sobre las superficies minerales, mientras el arseniato no tendría esa competencia al tener mayor afinidad química con las superficies de las fases sólidas. También la disolución mineral que puede suceder a bajo pH podría contribuir a disminuir la reducción del Cr(VI), disminuyendo la precipitación del Cr(III) formado.

Los resultados anteriores demuestran que el Cr(VI), el As(V) y, probablemente, otros oxianiones son inmovilizados por varios mecanismos en sistemas acuosos con residuos minero-metalúrgicos suspendidos. El fenómeno mayoritario que definirá la inmovilización dependerá tanto del sólido utilizado como del sistema acuoso. Si bien los residuos minero-metalúrgicos podrían ser susceptibles de ser utilizados como materiales sorbentes de oxianiones contaminantes en sistemas acuosos, un estudio del comportamiento de la interacción específica entre sólido-sistema acuoso deberá ser realizado en laboratorio para determinar que sólido podría tener mayor efectividad y el efecto que el pH pueda tener en dicho sistema.

### e. Modelaciones EXAFS y refinamientos Rietveld de (Pb-)(As-)jarositas sintéticas.

Parte de la mineralogía de Fe en las muestras fue identificada gracias al procedimiento de LCF de EXAFS de Fe y de As. Algunos de los minerales secundarios de Fe(III) observados, tanto en los residuos minero-metalúrgicos como en los suelos contaminados, son jarositas que presentan sustituciones de As por S e incorporación de Pb en el sitio del catión, Figura 20. De hecho, la jarosita es un miembro del grupo isoestructural jarosita-alunita, tienen como fórmula general (Chukanov, 2014; Li *et al.*, 2014; Norton *et al.*, 1991)  $DG_3(TO_4)_2X_6$ , donde:

T=  $S^{6+}$ ,  $P^{5+}$  o  $As^{5+}$ ; en coordinaciones tetraédricas.

G=  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $V^{3+}$ ,  $Ga^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$  o  $Zn^{2+}$ ; con coordinaciones octaédricas. Aunque también pueden presentarse vacancias.

D=  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Tl^+$ ,  $Ag^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $H_3O^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$ ,  $REE^{3+}$  (Rare-earth elements, tierras raras),  $Bi^{3+}$ ,  $Th^{4+}$ ,  $H_2O$  o vacancia; con números de coordinación igual a 9 o mayores (12).

X es usualmente aniones  $OH^-$ .

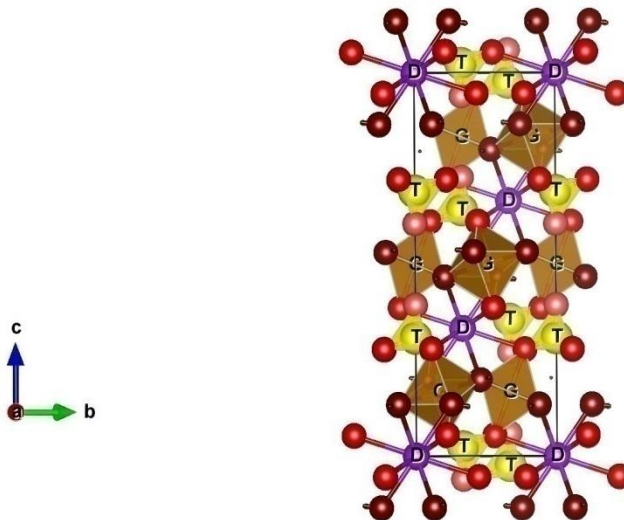


Figura 20. Representación poliédrica de la estructura de la jarosita observada a lo largo del eje a, la posición D del catión se representa como una esfera morada; los oxígenos ecuatoriales del octaedro en G se marcan en un rojo oscuro, en rojo los oxígenos axiales del octaedro y que son compartidos con el tetraedro de la posición T, mientras que los oxígenos no compartidos de la posición T se observan un color rojo claro. Modelo creado en VESTA, disponible en <http://jp-minerals.org/vesta/en/>

La jarosita se presenta en un sistema cristalino trigonal (Schwertmann y Cornell, 2000) con un grupo de simetría espacial ( $R\bar{3}m -166-$ ; Drouet *et al.*, 2004). En la Figura 20 se puede apreciar que el sitio ocupado por G, generalmente  $Fe^{3+}$ , tiene una coordinación de seis, donde dos sitios son compartidos por enlaces con  $O^{2-}$  del  $TO_4^{2-}$  tetraédrico, generalmente  $SO_4^{2-}$ , y cuatro grupos  $OH^-$ , mientras el sitio de D, ocupado generalmente por  $K^+$ , se encuentra en coordinación con seis  $O^{2-}$  de seis grupos  $TO_4^{2-}$  tetraédricos y seis grupos  $OH^-$ . Cuando hay cationes divalentes o trivalentes en la posición de D, la carga se compensa por la presencia de vacancias por el reemplazo de cationes divalentes en el lugar de G o por sustitución de aniones trivalentes en lugar del sulfato (Vasconcelos *et al.*, 1994).

Por otro lado, la modelación de datos EXAFS nos permite obtener más información sobre el entorno químico del átomo absorbente (Fe y As para nuestros casos), lo que nos permite entender mejor las sustituciones de As y S para el grupo T y Pb en la posición D dentro de la jarosita. Puesto que Aguilar-Carrillo *et al.* (2018) reporta la formación de un subproducto poco cristalino en la síntesis de (Pb-)As-jarositas cuando la concentración de As aumenta, es importante confirmar la incorporación de As y Pb dentro de su estructura cristalina.

Dicho fenómeno se podría llevar a cabo en sistemas reales, como se observó en las muestras analizadas durante el presente trabajo de investigación. De ésta manera, al entender los cambios estructurales en la jarosita al llevarse a cabo una sustitución isomórfica, se podrían hacer recomendaciones en el manejo de los residuos mineros para favorecer la precipitación de jarosita y que ésta actúe como sumidero de EPTs.

En la Tabla 19 se muestran los resultados obtenidos de las modelaciones EXAFS de Fe para las (Pb-)(As-)jarositas. Se debe recordar que los parámetros R y  $\sigma^2$  están agrupados; en el caso de R al notar las incertidumbres mostradas entre paréntesis se observa el agrupamiento hecho.

**Tabla 19. Parámetros estructurales de (Pb-)(As-)jarositas en modelaciones EXAFS de Fe.**

CIF	Dispersión	NC*	R (Å)	$\sigma^2$ (Å <sup>2</sup> )	$\Delta E_0$ (eV)	R- factor
<b>K-Jarosita, Intervalo 1.00 - 3.75 Å</b>						
K-J**	Fe-O <sub>Ec</sub> ***	4.0	1.969 (8)****	0.003 (1)	1.61	0.018
K-J	Fe-O <sub>Ax</sub>	2.0	2.039 (8)			
K-J	Fe-S	2.0	3.204 (20)	0.006 (3)		
H3O-J	Fe-(H <sub>3</sub> O)	0.3 <sup>+</sup>	3.515 (20)			
K-J	Fe-K	1.7 <sup>+</sup>	3.534 (20)			
K-J	Fe-O <sub>Ax</sub> [2]	4.0	3.606 (20)			
K-J	Fe-Fe	3.1	3.626 (20)			
K-J	Fe-O <sub>Ec</sub> [2]	2.0	3.708 (20)			
<b>Na-Jarosita, Intervalo 1.00 - 3.80 Å</b>						
Na-J	Fe-O <sub>Ec</sub>	4.0	1.973 (8)	0.004 (1)	1.12	0.019
Na-J	Fe-O <sub>Ax</sub>	2.0	2.024 (8)			
Na-J	Fe-S	2.0	3.183 (8)			
Na-J	Fe-Na	1.4 <sup>+</sup>	3.462 (8)			
H3O-J	Fe-(H <sub>3</sub> O)	0.6 <sup>+</sup>	3.514 (8)			
Na-J	Fe-Fe	2.1	3.657 (20)			
Na-J	Fe-O <sub>Ec</sub> [2]	2.0	3.746 (20)			
<b>Pb-Jarosita, Intervalo 1.00 - 3.75 Å</b>						
Pb-J	Fe-O <sub>Ec</sub>	4.0	1.973 (7)	0.005 (1)	0.68	0.015
Pb-J	Fe-O <sub>Ax</sub>	2.0	2.035 (7)			
Pb-J	Fe-S	2.0	3.193 (7)			
Pb-J	Fe-Pb	0.3 <sup>+</sup>	3.785 (194)	0.017 (3)		
H3O-J	Fe-(H <sub>3</sub> O)	1.7 <sup>+</sup>	3.816 (194)			
Pb-J	Fe-O <sub>Ax</sub> [2]	4.0	3.593 (20)			
Pb-J	Fe-Fe	3.8	3.642 (20)			

\*NC = número de coordinación, R = distancia interatómica,  $\sigma^2$  = Factor Debye-Waller,  $\Delta E_0$  = corrección de energía y R-factor = suma normalizada de cuadrados de los residuos del ajuste.

\*\* K-J = K<sub>0.95</sub>-jarosita código amcsd (American Mineralogist Crystal Structure Database) 0004437, H3O-J = H3O<sub>0.92</sub>-jarosita código amcsd 0004441, Na-J = Na<sub>0.87</sub>-jarosita código amcsd 0004577, Pb-J = Pb<sub>0.5</sub>-jarosita código cod (Crystallography Open Database) 4111756.

\*\*\* Átomos involucrados en la dispersión. Abreviaciones Ec = ecuatorial, Ax =axial. El número entre corchetes indica que se trata del mismo tipo de átomo señalado pero en diferente esfera.

\*\*\*\* Incertidumbres mostradas entre paréntesis.

+ Valor fijado de acuerdo al valor calculado por ICP.

**Tabla 19 (continuación). Parámetros estructurales de (Pb-)(As-)jarositas en modelaciones EXAFS de Fe.**

CIF	Dispersión	NC*	R (Å)	$\sigma^2$ (Å <sup>2</sup> )	$\Delta E_0$ (eV)	R- factor
<b>As<sub>0.07</sub>-Jarosita, Intervalo 1.00 - 3.75 Å</b>						
H3O-J**	Fe-O <sub>Ec-Ax</sub> ***	6.0	1.989 (6)****	0.005 (1)	1.55	0.015
H3O-J	Fe-S	1.93 <sup>+</sup>	3.216 (6)			
Beu	Fe-As	0.07 <sup>+</sup>	3.282 (6)			
Na-J	Fe-Na	0.1 <sup>+</sup>	3.478 (6)			
H3O-J	Fe-(H <sub>3</sub> O)	0.7 <sup>+</sup>	3.530 (6)			
K-J	Fe-K	1.1 <sup>+</sup>	3.550 (6)			
H3O-J	Fe-Fe	3.1	3.632 (13)			
H3O-J	Fe-O <sub>Ec-Ax</sub> [.2]	2.0	3.742 (13)			
<b>As<sub>0.14</sub>-Jarosita, Intervalo 1.00 - 3.74 Å</b>						
H3O-J	Fe-O <sub>Ec-Ax</sub>	6.0	1.988 (6)	0.005 (1)	1.36	0.014
H3O-J	Fe-S	1.86 <sup>+</sup>	3.215 (6)			
Beu	Fe-As	0.14 <sup>+</sup>	3.281 (6)			
Na-J	Fe-Na	0.2 <sup>+</sup>	3.434 (14)			
H3O-J	Fe-K	0.7 <sup>+</sup>	3.486 (14)			
K-J	Fe-(H <sub>3</sub> O)	1.1 <sup>+</sup>	3.505 (14)			
H3O-J	Fe-Fe	3.5	3.624 (14)			
H3O-J	Fe-O <sub>Ec-Ax</sub> [.2]	2.0	3.733 (14)			
<b>As<sub>0.32</sub>-Jarosita, Intervalo 1.00 - 3.79 Å</b>						
H3O-J	Fe-O <sub>Ec-Ax</sub>	6.0	1.986 (8)	0.006 (1)	1.32	0.019
H3O-J	Fe-S	1.7 <sup>+</sup>	3.193 (18)			
Beu	Fe-As	0.3 <sup>+</sup>	3.260 (18)			
Na-J	Fe-K	0.2 <sup>+</sup>	3.456 (18)			
H3O-J	Fe-(H <sub>3</sub> O)	0.8 <sup>+</sup>	3.508 (18)			
K-J	Fe-Na	1.0 <sup>+</sup>	3.527 (18)			
H3O-J	Fe-Fe	2.9	3.646 (18)			
H3O-J	Fe-O <sub>Ec-Ax</sub> [.2]	2.0	3.755 (18)			

\*NC = número de coordinación, R = distancia interatómica,  $\sigma^2$  = Factor Debye-Waller,  $\Delta E_0$  = corrección de energía y R-factor = suma normalizada de cuadrados de los residuos del ajuste.

\*\* H3O-J = H3O<sub>0.92</sub>-jarosita código amcsd (American Mineralogist Crystal Structure Database) 0004441, Beu = beudantita código amcsd 0005220, Na-J = Na<sub>0.87</sub>-jarosita código amcsd 0004577, K-J = K<sub>0.95</sub>-jarosita código amcsd 0004437.

\*\*\* Átomos involucrados en la dispersión. Abreviaciones Ec = ecuatorial, Ax =axial. El número entre corchetes indica que se trata del mismo tipo de átomo señalado pero en diferente esfera.

\*\*\*\* Incertidumbres mostradas entre paréntesis.

+ Valor fijado de acuerdo al valor calculado por ICP.

**Tabla 19 (continuación). Parámetros estructurales de (Pb-)(As-)jarositas en modelaciones EXAFS de Fe.**

CIF	Dispersión	NC*	R (Å)	$\sigma^2$ (Å <sup>2</sup> )	$\Delta E_0$ (eV)	R- factor
<b>Pb<sub>0.18</sub>-As<sub>0.14</sub>-Jarosita, Intervalo 1.00 - 3.78 Å</b>						
H3O-J**	Fe-O <sub>Ec-Ax</sub> ***	6.0	1.990 (7)****	0.005 (1)	1.08	0.014
H3O-J	Fe-S	1.9 <sup>+</sup>	3.216 (7)			
Beu	Fe-As	0.1 <sup>+</sup>	3.283 (7)			
Na-J	Fe-Na	0.4 <sup>+</sup>	3.471 (14)			
Beu	Fe-Pb	0.4 <sup>+</sup>	3.522 (14)			
H3O-J	Fe-(H <sub>3</sub> O)	1.2 <sup>+</sup>	3.523 (14)			
H3O-J	Fe-Fe	2.9	3.661 (14)			
<b>Pb<sub>0.16</sub>-As<sub>0.23</sub>-Jarosita, Intervalo 1.00 - 3.75 Å</b>						
<b>Estructura A (10%), ocupación de Pb del 10%<sup>++</sup></b>						
H3O-J	Fe-O <sub>Ec-Ax</sub>	0.6	1.992 (7)	0.005 (1)	1.07	0.015
H3O-J	Fe-H	0.4	2.379 (7)			
H3O-J	Fe-S	0.18 <sup>+</sup>	3.218 (7)			
Beu	Fe-As	0.02 <sup>+</sup>	3.285 (7)			
Na-J	Fe-Na	0.05 <sup>+</sup>	3.469 (16)			
Beu	Fe-Pb	0.02 <sup>+</sup>	3.520 (16)			
H3O-J	Fe-(H <sub>3</sub> O)	0.12 <sup>+</sup>	3.521 (16)			
H3O-J	Fe-Fe	0.3	3.659 (16)			
H3O-J	Fe-O <sub>Ec-Ax</sub> [2]	0.2	3.768 (16)			
<b>Estructura B (90%), ocupación de Pb del 6%<sup>++</sup></b>						
H3O-J	Fe-O <sub>Ec-Ax</sub>	5.4	1.992 (7)	0.005 (1)	1.07	0.015
H3O-J	Fe-H	3.6	2.379 (7)			
H3O-J	Fe-S	1.59 <sup>+</sup>	3.218 (7)			
Beu	Fe-As	0.21 <sup>+</sup>	3.285 (7)			
Beu	Fe-Pb	0.11 <sup>+</sup>	3.469 (16)			
Na-J	Fe-Na	0.50 <sup>+</sup>	3.520 (16)			
H3O-J	Fe-(H <sub>3</sub> O)	1.19 <sup>+</sup>	3.521 (16)			
H3O-J	Fe-Fe	2.6	3.659 (16)			
H3O-J	Fe-O <sub>Ec-Ax</sub> [2]	1.8	3.768 (16)			

\*NC = número de coordinación, R = distancia interatómica,  $\sigma^2$  = Factor Debye-Waller,  $\Delta E_0$  = corrección de energía y R-factor = suma normalizada de cuadrados de los residuos del ajuste.

\*\* H3O-J = H3O<sub>0.92</sub>-jarosita código amcsd (American Mineralogist Crystal Structure Database) 0004441, Beu = beudantita código amcsd 0005220, Na-J = Na<sub>0.87</sub>-jarosita código amcsd 0004577, K-J = K<sub>0.95</sub>-jarosita código amcsd 0004437.

\*\*\* Átomos involucrados en la dispersión. Abreviaciones Ec = ecuatorial, Ax = axial. El número entre corchetes indica que se trata del mismo tipo de átomo señalado pero en diferente esfera.

\*\*\*\* Incertidumbres mostradas entre paréntesis.

+ Valor fijado de acuerdo al valor calculado por ICP.

++ Para las jarositas con dos estructuras con diferente cantidad de Pb en cada una, el NC ha sido dividido entre ambas estructuras según su contribución.

**Tabla 19 (continuación). Parámetros estructurales de (Pb-)(As-)jarositas en modelaciones EXAFS de Fe.**

CIF	Dispersión	NC*	R (Å)	$\sigma^2$ (Å <sup>2</sup> )	$\Delta E_0$ (eV)	R- factor
<b>Pb<sub>0.22</sub>-As<sub>0.40</sub>-Jarosita, intervalo 1.00 - 3.76 Å</b>						
<b>Estructura A (90%), ocupación de Pb del 13%<sup>++</sup></b>						
H3O-J**	Fe-O <sub>Ec-Ax</sub> ***	5.4	1.992 (5)****	0.006 (1)	1.07	0.008
H3O-J	Fe-H	3.6	2.380 (5)			
H3O-J	Fe-S	1.44 <sup>+</sup>	3.219 (5)			
Beu	Fe-As	0.36 <sup>+</sup>	3.285 (5)			
Na-J	Fe-Na	1.41 <sup>+</sup>	3.649 (11)			
Beu	Fe-Pb	0.23 <sup>+</sup>	3.509 (11)			
H3O-J	Fe-(H <sub>3</sub> O)	1.06 <sup>+</sup>	3.511 (11)			
H3O-J	Fe-Fe	1.01	3.459 (11)			
H3O-J	Fe-O <sub>Ec-Ax</sub> [2]	1.8	3.758 (11)			
<b>Estructura B (10%), ocupación de Pb del 9%<sup>++</sup></b>						
H3O-J	Fe-O <sub>Ec-Ax</sub>	0.6	1.992 (5)	0.006 (1)	1.07	0.008
H3O-J	Fe-H	0.4	2.380 (5)			
H3O-J	Fe-S	0.16 <sup>+</sup>	3.219 (5)			
Beu	Fe-As	0.04 <sup>+</sup>	3.285 (5)			
Na-J	Fe-Na	0.06 <sup>+</sup>	3.459 (11)			
Beu	Fe-Pb	0.02 <sup>+</sup>	3.509 (11)			
H3O-J	Fe-(H <sub>3</sub> O)	0.13 <sup>+</sup>	3.511 (11)			
H3O-J	Fe-Fe	0.32	3.649 (11)			
H3O-J	Fe-O <sub>Ec-Ax</sub> [2]	0.2	3.758 (11)			

\*NC = número de coordinación, R = distancia interatómica,  $\sigma^2$  = Factor Debye-Waller,  $\Delta E_0$  = corrección de energía y R-factor = suma normalizada de cuadrados de los residuos del ajuste.

\*\* H3O-J = H3O<sub>0.92</sub>-jarosita código amcsd (American Mineralogist Crystal Structure Database) 0004441, Beu = beudantita código amcsd 0005220, Na-J = Na<sub>0.87</sub>-jarosita código amcsd 0004577.

\*\*\* Átomos involucrados en la dispersión. Abreviaciones Ec = ecuatorial, Ax = axial. El número entre corchetes indica que se trata del mismo tipo de átomo señalado pero en diferente esfera.

\*\*\*\* Incertidumbres mostradas entre paréntesis.

+ Valor fijado de acuerdo al valor calculado por ICP.

++ Para las jarositas con dos estructuras con diferente cantidad de Pb en cada una, el NC ha sido dividido entre ambas estructuras según su contribución.

De acuerdo a los resultados de refinamiento Rietveld de DRX de las muestras, Aguilar-Carrillo *et al.* (2018) indicó la presencia de dos estructuras de jarositas con diferentes ocupaciones de Pb entre ellas para dos de las Pb-As-jarositas. Por esto se decidió modelar con dos jarositas las  $Pb_{(0.16, 0.22)}-As_{(0.23, 0.40)}$ -jarositas, simulando una mezcla donde hay una jarosita con mayor cantidad de Pb que la otra. Los valores de ocupación se fijaron conforme a lo calculado por ICP y se hicieron pruebas modificando dichos valores para Pb y también variando la proporción entre ambas estructuras (denominadas A y B). En la Tabla 20 se indican los valores obtenidos, donde se aprecia que la jarosita con mayor cantidad de Pb en estructura se encuentra en menor proporción en la  $Pb_{0.16}-As_{0.23}$ -jarosita; presentándose el caso contrario en la  $Pb_{0.22}-As_{0.23}$ -jarosita, donde la jarosita con mayor cantidad de Pb es más abundante.

**Tabla 20. Parámetros químicos fijados para modelaciones EXAFS de Fe de Pb-As-jarositas con dos estructuras.**

	Pb <sub>0.16</sub> -As <sub>0.23</sub> -Jarosita	Pb <sub>0.22</sub> -As <sub>0.40</sub> -Jarosita
Estructura	%	
A	10	90
B	90	10
Ocupación	%	
H3O en A	62	59
H3O en B	66	63
Na	28	28
Pb en A	10	13
Pb en B	6	9
	%	
Total Pb	16	22

Se intentó modelar dos estructuras para la  $Pb_{0.18}-As_{0.14}$ -jarosita, pero no se obtuvieron mejoras en la modelación, por lo que se descarta la posibilidad de tener dos estructuras definidas con diferentes cantidades de Pb conformando dicha muestra.

En la Figura 21 se pueden apreciar las modelaciones obtenidas en espacio R que equivale a la magnitud de la Transformada de Fourier de  $\chi(k)$ . Las correspondencias



observadas y los valores de R-factor indican modelos correctos para las (Pb-)(As-)jarositas.

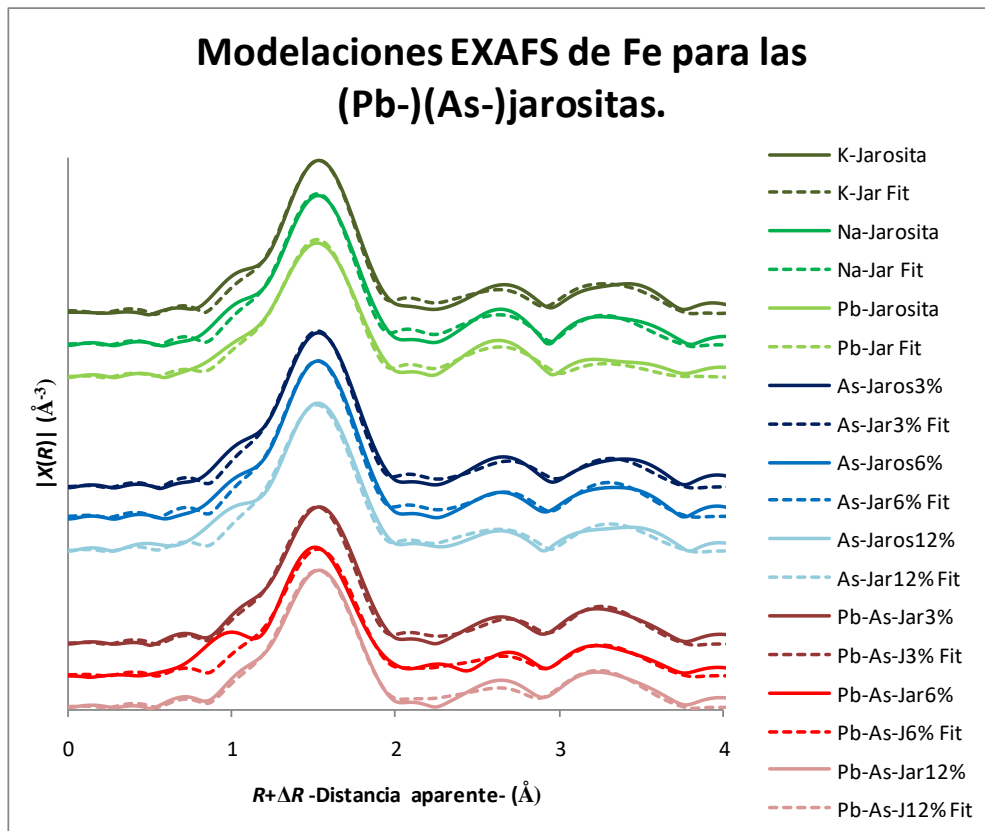


Figura 21.  $R + \Delta R$  –Distancia aparente- ( $\text{\AA}$ ) vs  $|\chi(R)|$  ( $\text{\AA}^{-3}$ ). Modelaciones EXAFS de Fe para las (Pb-)(As-)jarositas.

Se sabe que las jarositas presentan vacancias en el sitio ocupado por Fe (Savage *et al.*, 2005), es debido a esto que se permitió el libre cálculo de la ocupación de dicho elemento en las muestras; excepto para la Pb-jarosita, pues los valores de ocupación de Fe no eran físicamente posibles. En las modelaciones, el valor de ocupación del Fe fue menor a 1, lo que indica vacancias en la estructura para el sitio G.

En la Tabla 21 se muestran los valores de ocupación de Fe con respecto a ICP y EXAFS, donde se observa que las ocupaciones son menores en el caso de las calculadas por EXAFS. La diferencia puede deberse a los errores propios de cada técnica.

**Tabla 21. Ocupación de Fe calculada por ICP y EXAFS de Fe.**

Jarosita	En fórmula por ICP*	% ICP	%EXAFS	En fórmula por EXAFS*
K	2.79	93.00	77.01	2.31
Na	2.74	91.33	52.14	1.56
Pb	2.87	95.67	-	-
As <sub>0.07</sub>	2.55	85.00	77.69	2.33
As <sub>0.14</sub>	2.77	92.33	87.14	2.61
As <sub>0.32</sub>	2.90	96.67	72.07	2.16
Pb <sub>0.18</sub> -As <sub>0.14</sub>	2.59	86.33	71.27	2.14
Pb <sub>0.16</sub> -As <sub>0.23</sub>	2.62	87.33	72.10	2.16
Pb <sub>0.22</sub> -As <sub>0.40</sub>	2.49	83.00	79.39	2.38

\*Subíndice en fórmula molecular [ideal =  $KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$ ].

A continuación, se presentan en la Tabla 22 los resultados de las modelaciones EXAFS de As para las (Pb)-As-jarositas. Mientras que en la Figura 22, podemos observar la correspondencia entre las modelaciones y los datos experimentales obtenidos.

Las dispersiones entre el As, átomo absorbente en los EXAFS de As, y los oxígenos que lo rodean (denotados como O<sub>Th</sub>, tetraédricos) se modelaron por medio de diferentes archivos .cif de arseniatos de Fe y K. Sin embargo, las dispersiones generadas por los datos de las jarositas concuerdan para el resto de los datos. Aunque las modelaciones presentan mayores R-factors que para los EXAFS de Fe y las gráficas (Figuras 21 y 22) también denotan mayores diferencias entre los datos experimentales y los modelados, no se logró obtener mejores resultados al combinar otros minerales simulando mezclas. De acuerdo con los resultados de DRX publicados por Aguilar-Carrillo *et al.* (2018) de las muestras, se esperaba encontrar un arseniato férrico amorfo (AFA) para las muestras As<sub>0.14</sub>-jarosita y Pb<sub>0.22</sub>-As<sub>0.40</sub>-jarosita. A pesar de que se intentó modelar varios arseniatos de Fe y/o Na y/o K junto con la jarosita, no se logró mejorar el modelo en ningún caso.

**Tabla 22. Parámetros estructurales de (Pb-)As-jarositas en modelaciones EXAFS de As.**

CIF	Dispersión	NC*	R (Å)	$\sigma^2$ (Å <sup>2</sup> )	$\Delta E_0$ (eV)	R- factor
<b>As<sub>0.14</sub>-Jarosita, Intervalo 1.00 - 3.75 Å</b>						
AFe**	As-O <sub>Th</sub> ***	4.0	1.683 (7)****	0.002 (1)	4.51	0.052
H3O-J	As-Fe	3.0	3.240 (22)	0.006 (3)		
H3O-J	As-O <sub>Ec</sub>	3.0	3.372 (22)			
H3O-J	As-O <sub>Ec</sub>	3.0	3.797 (22)			
H3O-J	As-O <sub>Ax</sub>	6.0	4.008 (22)			
H3O-J	As-O <sub>Ec</sub>	6.0	4.193 (22)			
K-J	As-K	0.3 <sup>+</sup>	4.254 (22)			
H3O-J	As-(H <sub>3</sub> O)	5.4 <sup>+</sup>	4.295 (22)			
<b>As<sub>0.32</sub>-Jarosita, Intervalo 1.00 - 3.75 Å</b>						
AFe	As-O <sub>Th</sub>	4.0	1.683 (6)	0.002 (1)	5.57	0.060
H3O-J	As-Fe	3.0	3.254 (18)	0.006 (2)		
H3O-J	As-O <sub>Ec</sub>	3.0	3.386 (18)			
H3O-J	As-O <sub>Ec</sub>	3.0	3.811 (18)			
H3O-J	As-O <sub>Ax</sub>	6.0	4.023 (18)			
H3O-J	As-O <sub>Ec</sub>	6.0	4.207 (18)			
K-J	As-K	0.3 <sup>+</sup>	4.269 (18)			
H3O-J	As-(H <sub>3</sub> O)	5.4 <sup>+</sup>	4.309 (18)			
<b>Pb<sub>0.18</sub>-As<sub>0.14</sub>-Jarosita, Intervalo 0.90 - 4.08 Å</b>						
AFe	As-O <sub>Th</sub>	4.0	1.682 (7)	0.002 (1)	5.24	0.069
H3O-J	As-Fe	3.0	3.244 (15)	0.004 (2)		
H3O-J	As-O <sub>Ec</sub>	3.0	3.376 (15)			
H3O-J	As-O <sub>Ec</sub>	3.0	3.801 (15)			
H3O-J	As-O <sub>Ax</sub>	6.0	4.013 (15)			
Beu	As-Pb	1.1 <sup>+</sup>	4.015 (15)			
H3O-J	As-(H <sub>3</sub> O)	4.9 <sup>+</sup>	4.299 (15)			

\*NC = número de coordinación, R = distancia interatómica,  $\sigma^2$  = Factor Debye-Waller,  $\Delta E_0$  = corrección de energía y R-factor = suma normalizada de cuadrados de los residuos del ajuste.

\*\* AFe = Na<sub>3</sub>Fe<sub>2</sub>(AsO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> código cod (Crystallography Open Database) 1529838, H3O-J = H3O<sub>0.92</sub>-jarosita código amcsd (American Mineralogist Crystal Structure Database)0004441, K-J = K<sub>0.95</sub>-jarosita código amcsd 0004437, Beu = beudantita código amcsd 0005220.

\*\*\* Átomos involucrados en la dispersión. Abreviaciones Th = tetraédrico, =Ec = ecuatorial, Ax =axial. El número entre corchetes indica que se trata del mismo tipo de átomo señalado pero en diferente esfera.

\*\*\*\* Incertidumbres mostradas entre paréntesis.

+ Valor fijado de acuerdo al valor calculado por ICP.

**Tabla 22 (continuación). Parámetros estructurales de (Pb-)As-jarositas en modelaciones EXAFS de As.**

CIF	Dispersión	NC*	R (Å)	$\sigma^2$ (Å <sup>2</sup> )	$\Delta E_0$ (eV)	R- factor
<b>Pb<sub>0.16</sub>-As<sub>0.23</sub>-Jarosita, Intervalo 0.90 - 3.85 Å</b>						
<b>Estructura A (90%), ocupación de Pb del 10%**</b>						
AFe**	As-O <sub>Th</sub> ***	3.6	1.681 (6)****	0.002 (1)	4.09	0.035
H3O-J	As-Fe	2.7	3.244 (14)	0.004 (2)		
H3O-J	As-O <sub>Ec</sub>	2.7	3.375 (14)			
H3O-J	As-O <sub>Ec</sub>	2.7	3.800 (14)			
H3O-J	As-O <sub>Ax</sub>	5.4	4.012 (14)			
H3O-J	As-O <sub>Ec</sub>	5.4	4.196 (14)			
Beu	As-Pb	0.5 <sup>+</sup>	4.014 (14)			
H3O-J	As-(H <sub>3</sub> O)	1.5 <sup>+</sup>	4.260 (14)			
Na-J	As-Na	1.7 <sup>+</sup>	4.298 (14)			
<b>Estructura B (10%), ocupación de Pb del 6%**</b>						
AFe	As-O <sub>Th</sub>	0.4	1.681 (6)	0.002 (1)	4.09	0.035
H3O-J	As-Fe	0.3	3.244 (14)	0.004 (2)		
H3O-J	As-O <sub>Ec</sub>	0.3	3.375 (14)			
H3O-J	As-O <sub>Ec</sub>	0.3	3.800 (14)			
H3O-J	As-O <sub>Ax</sub>	0.6	4.012 (14)			
H3O-J	As-O <sub>Ec</sub>	0.6	4.196 (14)			
Beu	As-Pb	0.04 <sup>+</sup>	4.014 (14)			
H3O-J	As-(H <sub>3</sub> O)	0.2 <sup>+</sup>	4.260 (14)			
Na-J	As-Na	0.2 <sup>+</sup>	4.298 (14)			
<b>Pb<sub>0.22</sub>-As<sub>0.40</sub>-Jarosita, Intervalo 1.00 - 3.76 Å</b>						
AK	As-O <sub>Th</sub>	4.0	1.682 (6)	0.001 (1)	5.43	0.048
H3O-J	As-Fe	3.0	3.256 (19)	0.005 (2)		
H3O-J	As-O <sub>Ec</sub>	3.0	3.387 (19)			
H3O-J	As-O <sub>Ec</sub>	3.0	3.812 (19)			
H3O-J	As-O <sub>Ax</sub>	6.0	4.024 (19)			
H3O-J	As-O <sub>Ec</sub>	6.0	4.208 (19)			
Beu	As-Pb	1.3 <sup>+</sup>	4.026 (19)			
H3O-J	As-(H <sub>3</sub> O)	4.7 <sup>+</sup>	4.310 (19)			

\*NC = número de coordinación, R = distancia interatómica,  $\sigma^2$  = Factor Debye-Waller,  $\Delta E_0$  = corrección de energía y R-factor = suma normalizada de cuadrados de los residuos del ajuste.

\*\* AFe = Na<sub>3</sub>Fe<sub>2</sub>(AsO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> código cod (Crystallography Open Database) 1529838, H3O-J = H3O<sub>0.92</sub>-jarosita código amcsd (American Mineralogist Crystal Structure Database) 0004441, Beu = beudantita código amcsd 0005220, Na-J = Na<sub>0.87</sub>-jarosita código amcsd 0004577, AK = metaarseniato de potasio código cod 4511758.

\*\*\* Átomos involucrados en la dispersión. Abreviaciones Th = tetraédrico, =Ec = ecuatorial, Ax =axial. El número entre corchetes indica que se trata del mismo tipo de átomo señalado pero en diferente esfera.

\*\*\*\* Incertidumbres mostradas entre paréntesis.

+ Valor fijado de acuerdo al valor calculado por ICP.

\*\* Para las jarositas con dos estructuras con diferente cantidad de Pb en cada una, el NC ha sido dividido entre ambas estructuras según su contribución.

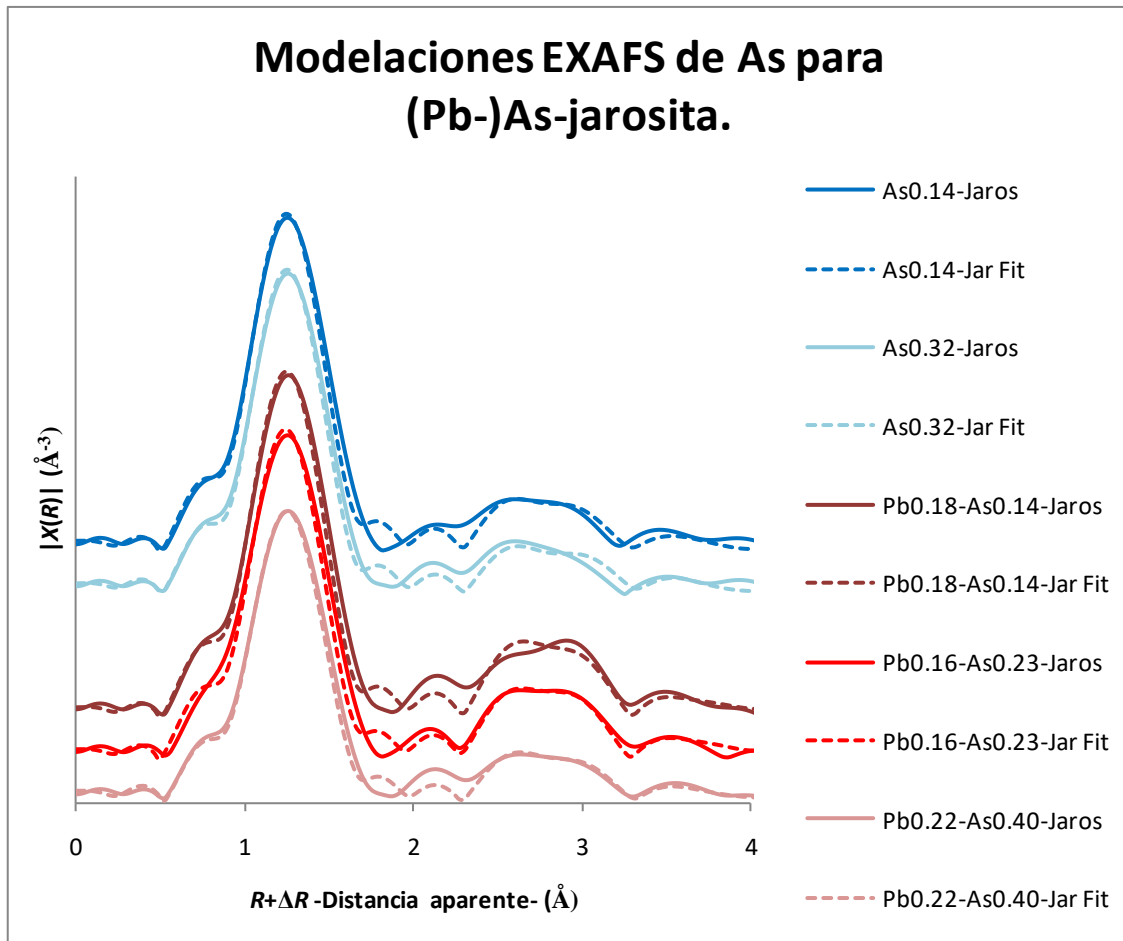


Figura 22.  $R + \Delta R$  -Distancia aparente- ( $\text{\AA}$ ) vs  $|\chi(R)|$  ( $\text{\AA}^{-3}$ ). Modelaciones EXAFS de As para las (Pb-)As-jarositas.

Para el caso de las  $\text{Pb}_{(0.16, 0.22)}\text{-As}_{(0.23, 0.40)}$ -jarositas, se intentó modelar ambas estructuras calculadas por EXAFS de Fe; no obstante, sólo para el caso de la  $\text{Pb}_{0.16}\text{-As}_{0.23}$ -jarosita se logró modelar ambas estructuras (las ocupaciones fijadas para el modelo son iguales a las indicadas en la Tabla 20), pero con el porcentaje de contribución invertido. Es decir, la estructura A, con mayor cantidad de Pb, es minoritaria según el modelo obtenido por EXAFS de Fe, mientras que en los resultados de EXAFS de As es la estructura mayoritaria.

Los resultados, aparentemente contradictorios, pueden explicarse mejor con la ayuda de la Figura 23. Si tanto el Pb como el As se encuentran preferentemente cercanos entre sí, en la Figura indicada se observa que la cantidad de estructura A (con mayor cantidad de Pb) respecto a Fe es poca, mientras que la cantidad de esa misma

estructura A con respecto a As es mayor. Al no poder modelar ambas estructuras para la  $Pb_{0.22}-As_{0.40}$ -jarosita, no se puede corroborar o refutar que suceda un efecto similar u opuesto en esa muestra, ya que la estructura A es menor en el caso de EXAFS de Fe para ésta última muestra.

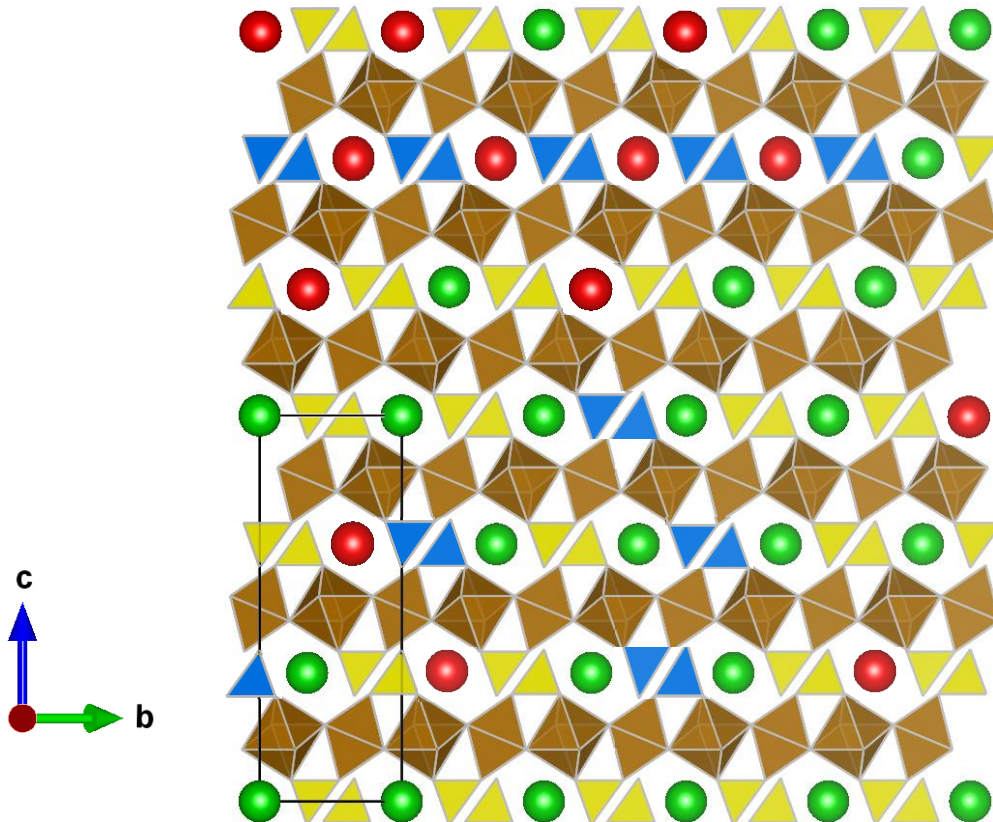


Figura 23. Representación poliédrica de la estructura de la  $Pb_{0.16}-As_{0.23}$ -jarosita modelada, vista desde el eje *a*, la posición D del catión se representa como una esfera verde para el Na y roja para el Pb; los octaedros de Fe se marcan en café y los tetraedros de S en amarillo y en azul los de As.

Algunos puntos importantes de mencionar para las modelaciones EXAFS de Fe de las (Pb-)(As-)jarositas en estudio son que la Pb-jarosita se modeló correctamente con un patrón donde el eje cristalográfico  $c \approx 17 \text{ \AA}$ , lo que indica la presencia mayoritaria de otro catión en la posición D, como lo es el hidronio [conforme indica Aguilar-Carrillo *et al.* (2018)=  $(H_3O)_{0.74}Pb_{0.13}Fe_{2.87}(SO_4)_2(OH,H_2O)_6$ ], por lo que la estructura con eje  $c \approx 17 \text{ \AA}$  prevalece. La Pb-jarosita con sólo Pb en la posición D y vacancias se identifica con un eje  $c \approx 33 \text{ \AA}$  (Basciano y Peterson, 2007). Además, en el caso de las (Pb-)As-jarositas, el octaedro de Fe presentó una contracción con respecto a las jarositas de Na, K y Pb.

También se confirmó que el Pb y el As en las Pb-As-jarositas se encuentran dentro de la estructura cristalina. Y las  $Pb_{(0.16, 0.22)}-As_{(0.23, 0.40)}$ -jarositas se presentan como mezcla de dos jarositas con diferente cantidad de Pb en cada estructura. Para el caso de la  $Pb_{0.16}-As_{0.23}$ -jarosita se presume la preferencia de Pb y As a encontrarse cerca uno del otro dentro de la estructura de jarosita con mayor concentración de Pb.

Por otra parte, el refinamiento Rietveld de datos de DRX es otro método útil para analizar los cambios en la estructura cristalina, en este caso de la jarosita al sustituir As y Pb. Este método se utiliza para caracterizar materiales cristalinos, pues da información de la estructura del mismo; en el caso de esta investigación, los cambios en la celda unitaria, por lo que sirve para conocer los intervalos de valores de los ejes cristalográficos  $a (= b)$  y  $c$  de la jarosita antes de que el subproducto poco cristalino sea mayoritario. En la Tabla 23 se observan los parámetros de red obtenidos por el refinamiento Rietveld en FullProf. En el Anexo 3 (Gráficas de los refinamientos Rietveld en FullProf) se pueden observar los refinamientos y los residuales de los mismos.

**Tabla 23. Parámetros de red y ocupaciones refinadas para las (Pb-)(As-)jarositas.**

Jarosita	$a$ (Å)	$c$ (Å)	Vol (Å <sup>3</sup> )	Pb*	H <sub>3</sub> O*	K/Na*	Fe	As*	S*	$\chi^2$ ***
				Ocupación**						
K	7.3194(1) <sup>+</sup>	17.0477(4)	790.945(26)	-	0.013	0.070	0.213(0)	-	0.167	1.55
Na	7.3369(2)	16.6109(5)	774.380(41)	-	0.025	0.058	0.238(0)	-	0.167	1.27
Pb	7.3313(2)	16.8889(4)	786.135(32)	0.011	0.062	-	0.202(0)	-	0.167	2.77
As <sub>0.071</sub>	7.3214(2)	16.8674(4)	794.029(34)	-	0.037	0.042	0.203(0)	0.006	0.161	2.63
As <sub>0.14</sub> **	7.3207(3)	17.1022(8)	793.751(62)	-	0.036	0.047	0.210(1)	0.012	0.155	9.68
As <sub>0.32</sub>	7.3237(2)	17.1280(5)	795.609(38)	-	0.041	0.043	0.221(0)	0.027	0.140	1.83
Pb <sub>0.18</sub> -As <sub>0.14</sub>	7.3352(1)	16.8595(3)	785.600(21)	0.015	0.053	0.015	0.221(0)	0.012	0.155	1.48
Pb <sub>0.16</sub> -As <sub>0.23</sub>	7.3348(1)	16.8323(4)	784.243(26)	0.013	0.047	0.023	0.204(0)	0.019	0.147	2.34
Pb <sub>0.22</sub> -As <sub>0.40</sub>	7.3347(2)	16.8150(5)	783.421(37)	0.018	0.042	0.023	0.215(0)	0.033	0.133	2.28

\*Datos fijados de acuerdo a lo obtenido por ICP (Aguilar-Carrillo *et al.*, 2018).

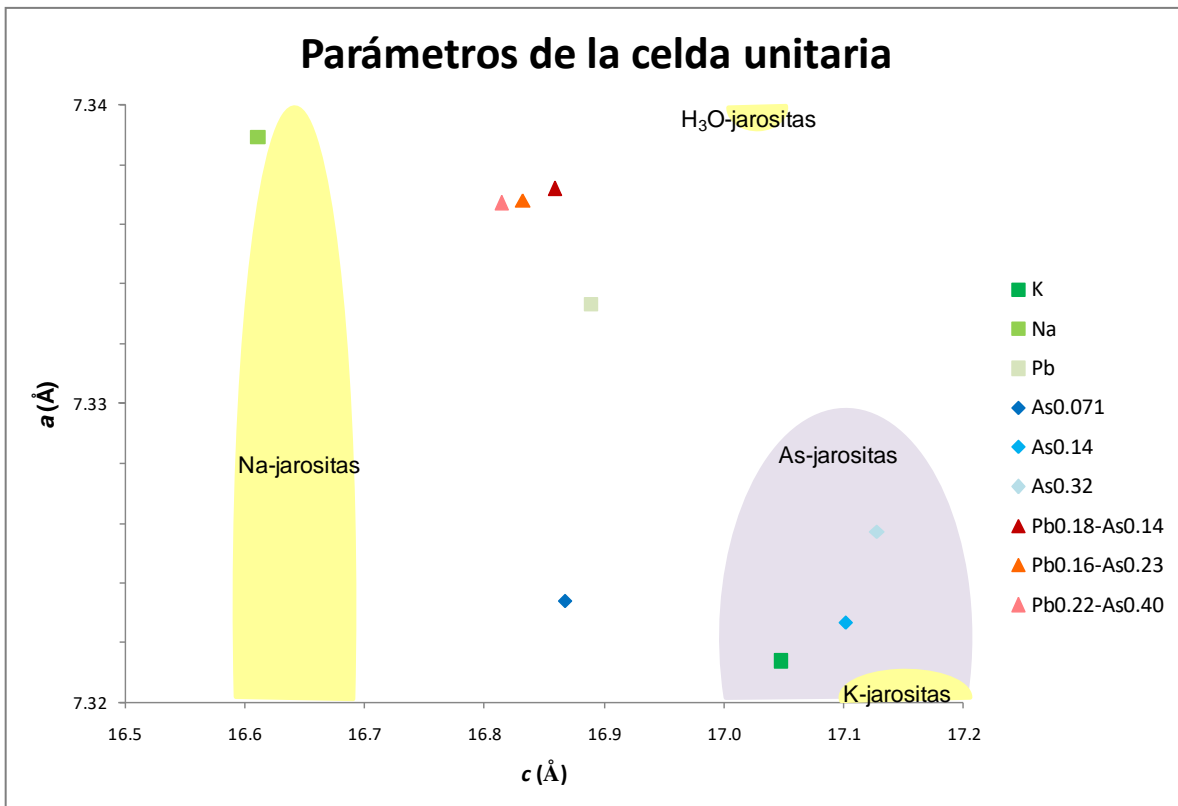
\*\*Ocupación determinada por posición de Wyckoff para el grupo  $R\bar{3}m$  (No. 166, ejes hexagonales) = multiplicidad del sitio/multiplicidad general. Multiplicidad general de 36; multiplicidad del sitio de K/H<sub>3</sub>O/Na/Pb de 3, Fe de 9 y S/As de 6. Ocupaciones de K/H<sub>3</sub>O/Na/Pb: 0.08333, Fe: 0.25 y S/As: 0.16667.

\*\*\*Bondad del ajuste.

\*Incertidumbre indicada entre paréntesis.

\*\*Difractograma obtenido con diferentes condiciones de lectura por falta de muestra, consultar sección *c. Caracterización espectroscópica, I. Análisis por DRX*, página 29.

En la Figura 24 se observan los cambios en los parámetros de la celda unitaria calculados en los refinamientos para las muestras sintéticas de jarosita. Mientras las As-jarositas presentan valores similares a los reportados por Savage *et al.* (2005), las Pb-As-jarositas muestran valores intermedios para el eje cristalográfico *c* entre jarositas con K, con y sin As, y Na. Mientras su valor en *a* es muy parecido a la Pb-jarosita sintetizada y a los valores reportados para H<sub>3</sub>O-jarositas por Alpers *et al.* (1989); lo cual tiene sentido al contener de 50-64% de H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> en su estructura (ver Abreviaturas y fórmulas minerales o página 33).



**Figura 24.** *c* (Å) vs *a* (Å), valores de los ejes cristalográficos obtenidos en los refinamientos Rietveld para las (Pb-)(As-)jarositas. Las siluetas amarillas son las zonas de los valores reportados para jarositas puras en Alpers *et al.* (1989), mientras la zona lila son los valores reportados para As-jarositas por Savage *et al.* (2005).

En la Figura 25 se puede observar una tendencia en el volumen de la celda unitaria, con las Pb-As-jarositas mostrando un valor menor que las As-jarositas; lo cual es lógico, pues el ión Pb<sup>2+</sup> (1.21 Å) y Na<sup>+</sup> (0.95 Å) son más pequeños que el K<sup>+</sup> (1.33 Å).



De acuerdo a los resultados anteriores, la reducción en el volumen ocupado por el ión  $\text{Pb}^{2+}$  puede estar incidiendo en el mayor intercambio de As ( $0.47 \text{ \AA}$ , radio iónico de  $\text{As}^{5+}$ ) por S ( $0.29 \text{ \AA}$ , radio iónico de  $\text{S}^{6+}$ ) en las jarositas. Además, la presencia de un ion divalente en la posición D de la estructura de la jarosita induce a la mayor cantidad de sitios vacantes en ese mismo sitio, por lo que las tensiones en la estructura generadas por el aumento del volumen de los sitios tetraédricos, pueden contrarrestarse con la contracción del volumen en los sitios de la posición D.

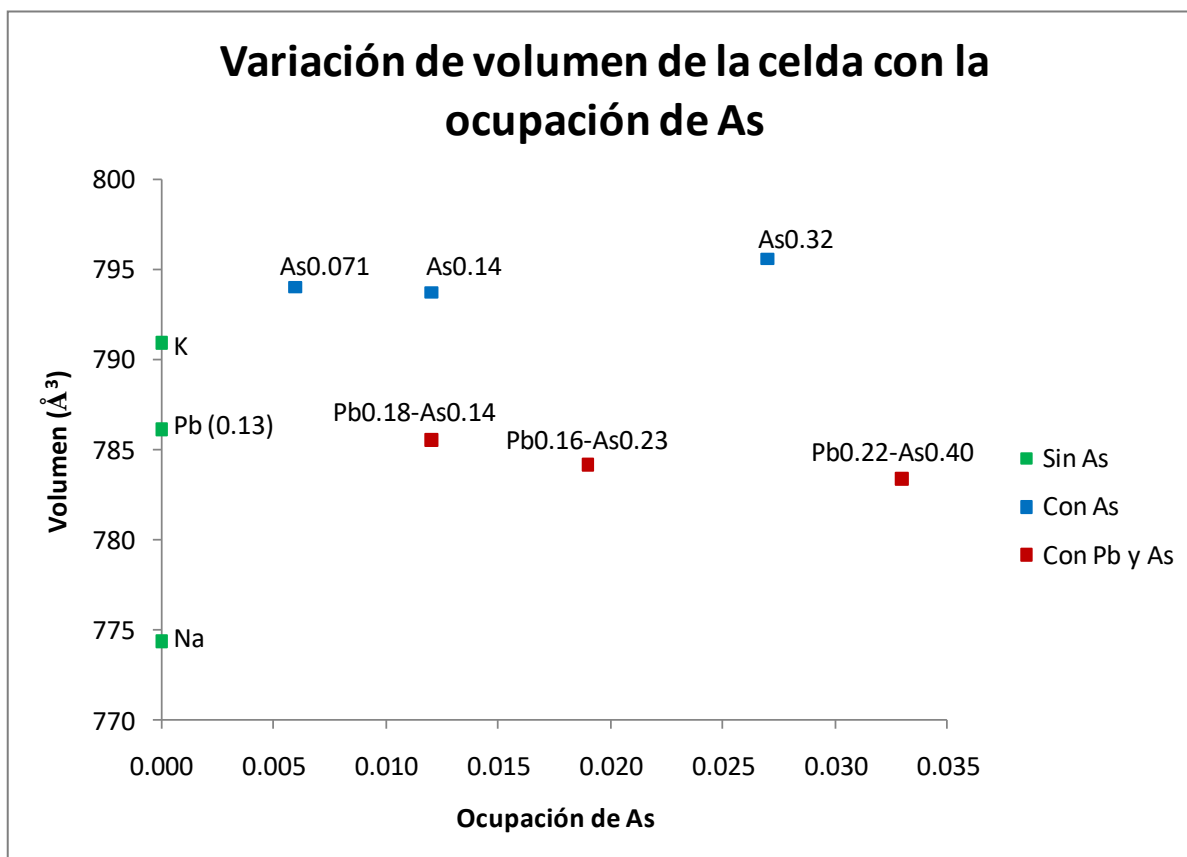


Figura 25. Ocupación de As vs volumen de la celda unitaria ( $\text{\AA}^3$ ). Variación en el volumen de la celda unitaria con la ocupación de As ( $\text{S}+\text{As} = 0.16667$ ) para las (Pb-)(As-)jarositas.

El aumento de As en las jarositas sintéticas da como resultado un subproducto poco cristalino, como reporta Aguilar-Carrillo *et al.* (2018), lo que podría deberse más al cambio que sufre el tetraedro del S al estar el As en dicha posición, que a la posición D del catión; sin embargo, la menor ocupación en volumen del catión intersticial podría compensar el cambio de tamaño en los tetraedros al aumentar por la presencia de As.

## 8. CONCLUSIONES

La formación y estabilidad de los minerales mayoritarios secundarios de Fe(III) en los residuos minero-metalúrgicos y suelos contaminados con los mismos, siguió la secuencia jarosita, schwertmannita y ferrihidrita conforme el pH aumentó.

La existencia de dichos minerales en valores de pH fuera de su intervalo de estabilidad común, jarosita o schwertmannita a un valor de pH > 6, apunta a la presencia de sustituciones isomórficas o coprecipitación con otros minerales que ayudan a su estabilización, además de una cinética lenta de transformación propia de ambientes con poca humedad.

En cuanto a la schwertmannita y la ferrihidrita, se encontró que fueron más abundantes en los suelos que fueron contaminados por el derrame ácido, y en el precipitado de un DAM. El poco tiempo de añejamiento después de la precipitación, el bajo flujo hídrico y/o los diversos inhibidores de cristalinización, son los factores determinantes para la permanencia y abundancia de aquellos nanominerales metaestables en dichas muestras.

El bajo flujo de agua al que son sometidas las diversas zonas de muestreo, es un factor determinante en su mineralogía, pues se observan sales sulfatadas de Fe, como rozenita, y la coexistencia de jarosita y pirita en ciertas muestras, lo que demuestra el lento avance en la disolución oxidativa de ésta última.

Otros (hidr)óxidos secundarios de Fe(III) se identificaron en forma minoritaria, como lo son la hematita, lepidocrocita y maghemita. También se observó la presencia de arseniatos de Fe(III), como escorodita y arseniato férrico amorfo. Adicionalmente, vivianita, mineral de Fe en forma de fosfato, fue identificada en los suelos contaminados con lixiviados ácidos de Cu. Por último, se identificaron minerales mixtos de Fe(II/III), principalmente como green rust, además de magnetita en los residuos mineros y franklinita en los residuos hidrometalúrgicos.

La identificación de la mineralogía de Fe permitió intuir que el derrame ácido en agosto del 2014 en Cananea tuvo un impacto menor a los 10 y 20 km de distancia río abajo después del punto del derrame. Pues las muestras más cercanas, por lo tanto más afectadas, presentan mineralogías mayoritarias de Fe(III) en forma de hidroxisulfatos; mientras que al alejarse del origen del derrame, son silicatos y fosfatos los minerales de Fe identificados.

En cuanto a los residuos minero-metalúrgicos que se pusieron a prueba en contacto con sistemas acuosos de As(V) y de Cr(VI), mostraron sorción de dichos elementos y una tendencia a la disminución en la concentración de otros elementos solubles en agua. Si bien las capacidades máximas de sorción fueron diferentes para cada caso y los mecanismos involucrados sugieren ser múltiples, la capacidad de estos residuos en tener una segunda función como materiales de remediación es evidente. Por ésta razón sería interesante estudiar residuos mineros en sistemas acuosos contaminados, ambos de la misma región, para de ésta forma estudiar la viabilidad de ser utilizados en la descontaminación de cuerpos de agua.

Además, diversas jarositas con incorporación de As y/o Pb fueron identificadas por XAS en los residuos minero-metalúrgicos y los suelos contaminados. En éste orden de ideas, se logró modelar por EXAFS la incorporación de dichos elementos dentro de la estructura de jarositas sintéticas, hallando una relación entre la incorporación de As y Pb en sitios preferentemente cercanos entre ellos en la jarosita con fórmula  $(\text{H}_3\text{O})_{0.56}\text{Na}_{0.28}\text{Pb}_{0.16}\text{Fe}_{2.62}(\text{SO}_4)_{1.77}(\text{AsO}_4)_{0.23}(\text{OH},\text{H}_2\text{O})_6$ ; seguramente, dicho acomodo permite equilibrar los cambios estructurales debido a la diferencia entre los tamaños iónicos de As/S y  $\text{H}_3\text{O}/\text{Pb}$ .

De hecho, los Refinamientos Rietveld de las (Pb-)(As-)jarositas sintetizadas muestran una disminución en el volumen de la celda unitaria para las Pb-(As-)jarositas, lo que refuerza la idea de que el menor tamaño del  $\text{Pb}^{2+}$  permite un mejor acomodo de los tetraedros de As en la estructura cristalina de la jarosita. Mientras las Pb-As-jarositas

estudiadas tenían una cantidad semejante de Pb entre sí, sería interesante estudiar los cambios al introducir cantidades diferentes tanto de Pb como de As en las jarositas.

## 9. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Acero, P., Ayora, C., Torrentó, C. y Nieto, J. M. (2006). The behavior of trace elements during schwertmannite precipitation and subsequent transformation into goethite and jarosite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70(16), 4130-4139. doi: 10.1016/j.gca.2006.06.1367
- Aguilar-Carrillo, J., Villalobos, M., Pi-Puig, T., Escobar-Quiroz, I.N., Romero, F.M. (2018). Synergistic arsenic(V) and lead(II) retention on synthetic jarosite. I. Simultaneous structural incorporation behaviour and mechanism. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 20(2), 354-369. doi: 10.1039/c7em00426e
- Ahmed, I., Benning, L., Kakonyi, G., Sumoondur, A., Terrill, N. y Shaw, S. (2010). Formation of green rust sulfate: A combined in situ time-resolve X-ray scattering and electrochemical study. *Langmuir*, 26(9), 6593-6603. doi: 10.1021/la903935j
- Ajouyed, O., Hurel, C., Ammari, M., Allal, L. B., y Marmier, N. (2010). Sorption of Cr(VI) onto natural iron and aluminum (oxy)hydroxides: Effects of pH, ionic strength and initial concentration. *Journal of Hazardous Materials*, 174(1-3), 616-622. doi: 10.1016/j.jhazmat.2009.09.096
- Alpers, C. N., Nordstrom, D. K. y Ball, J. W. (1989). Solubility of jarosite solid solutions precipitated from acid mine waters, Iron Mountain, California, U.S.A.: Sciences Géologiques. Bulletin, 42(4), 281-298. doi: 10.3406/sgeol.1989.1829
- Aquino, A., Tunega, D., Haberhauer, G., Gerzabek, M. y Lischka, H. (2008). Acid-Base properties of a goethite surface model: A theoretical view. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72(15), 3587-3602. doi: 10.1016/j.gca.2008.04.037
- Baron, D. y Palmer, C. D. (2002). Solid-solution aqueous-solution reactions between jarosite ( $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ ) and its chromate analog. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66(16), 2841-2853. doi: 10.1016/S0016-7037(02)00880-3
- Bartlett, B. M. y Nocera, D. G. (2005). Long-Range Magnetic Ordering in Iron Jarosites Prepared by Redox-Based Hydrothermal Methods. *Journal of the American Chemical Society*, 127(25), 8985-8993. doi: 10.1021/ja050205d
- Basciano, L. C. y Peterson, R. C. (2007). Jarosite-hydronium jarosite solid-solution series with full iron site occupancy: Mineralogy and crystal chemistry. *American Mineralogist*, 92(8-9), 1464-1473. doi: 10.2138/am.2007.2432
- Basciano, L. C. y Peterson, R. C. (2008). Crystal chemistry of the natrojarosite-jarosite and natrojarosite-hydronium jarosite solid-solution: A synthetic study with full Fe site occupancy. *American Mineralogist*, 93(5-6), 853-862. doi: 10.2138/am.2008.2731

- Barrera-Díaz, C. E., Lugo-Lugo, V. y Bilyue, B. (2012). A review of chemical, electrochemical and biological methods for aqueous Cr(VI) reduction. *Journal of Hazardous Materials*, 223–224, 1–12. doi: 10.1016/j.jhazmat.2012.04.054
- Beattie, D., Chapelet, J., Gräfe, M., Skinner, W. y Smith, E. (2008). *In situ* ATR FTIR studies of SO<sub>4</sub> adsorption on goethite in the presence of copper ions. *Environmental Science & Technology*, 42(24), 9191-9196. doi: 10.1021/es801767b
- van Beinum, W., Meeussen, J. C. L. y Riemsdijk, van W. H. (2006). Competitive sorption and diffusion of chromate and sulphate in a flow system with goethite in gel beads. *Contaminant Hydrology*, 86(3-4), 262–278. doi: 10.1016/j.jconhyd.2006.04.001
- Berner, R. (1969). Goethite stability and the origin of red beds. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 33(2), 267-273. doi: 10.1016/0016-7037(69)90143-4
- Bernstein, L. y Waychunas, G. (1987). Germanium crystal chemistry in hematite and goethite from the Apex Mine, Utah, and some new data on germanium in aqueous solution and stottite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51(3), 623-630. doi: 10.1016/0016-7037(87)90074-3
- Blowes, D., Reardon, E., Jambor, J. y Cherry, J. (1991). The formation and potential importance of cemented layers in inactive sulfide mine tailings. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55, 965-978. doi: 10.1016/0016-7037(91)90155-X.
- Bruno, J., Stumm, W., Wersin, P. y Brandberg, F. (1992). On the influence of carbonate in mineral dissolution: I. The thermodynamics and kinetics of hematite dissolution in bicarbonate solutions at T = 25°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56(3), 1139-1147. doi: 10.1016/0016-7037(92)90051-J
- Burger, P. V., Papike, J. J., Shearer, C. K. y Karner, J. M. (2009). Jarosite growth zoning as a recorder of fluid evolution. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73(11), 3248-3259. doi: 10.1016/j.gca.2009.02.031
- Calvin, S. (2013). XAFS for everyone, Florida: CRC Press.
- Carrillo, A., Morton, O., González, E., Rivas, H., Oesler, G., García, V., Hernández, E., Morales, P. y Cienfuegos, E. (2003). Environmental geochemistry of the Guanajuato mining district, Mexico. *Ore Geology Reviews*, 23(3-4), 277-297. doi: 10.1016/S0169-1368(03)00039-8
- Chang, H. S., Singer, J. H. y Seaman, J. C. (2011). *In Situ* Chromium(VI) Reduction Using Iron(II) Solutions: Modeling Dynamic Geochemical Gradients. *Vadose Zone Journal*, 11(2), 1976-1982. doi: 10.2136/vzj2011.0172

- Chukanov, N. V. (2014). *Infrared spectra of mineral species. Extended library, Vol. 1*, Springer.  
Doi: 10.1007/978-94-007-7128-4
- Contreras, M. (2009). Evaluación del empleo de cubierta biológica en muestras de jales con alto contenido de carbonatos (Tesis de Maestría en Ciencias Ambientales). UASLP, México.
- Cruz-Hernández, Y., Ruiz-García, M., Villalobos, M., Romero, F. M., Meza-Figueroa, D., Garrido, F., Hernández-Alvarez, E. y Pi-Puig, T. (2018). Fractionation and mobility of thallium in areas impacted by mining-metallurgical activities: Identification of a water-soluble Tl(I) fraction. *Environmental Pollution*, 237, 154-165. doi: 10.1016/j.envpol.2018.02.031
- Das, M., Hendry, J. y Essilfie, J. (2011). Transformation of two-line ferrihydrite to goethite and hematite as a function of pH and temperatures. *Environmental Science & Technology*, 45(1), 268-275. doi: 10.1021/es101903y
- Dold, B., (2010). Basic concepts in environmental geochemistry of sulfide mine-waste management. En S. Kumar (Ed.), *Waste Management* (pp. 173-198). Recuperado de: <https://www.intechopen.com/books/>
- Drahota, P., Grösslová, Z. y Kindlová, H. (2014). Selectivity assessment of an arsenic sequential extraction procedure for evaluating mobility in mine wastes. *Analytica Chimica Acta*, 839, 34–43. doi: 10.1016/j.aca.2014.06.022
- Drouet, C., Pass, K. L., Baron, D., Draucker, S. y Navrotsky, A. (2004). Thermochemistry of jarosite-alunite and natrojarosite-natroalunite solid solutions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68(10), 2197-2205. doi: 10.1016/j.gca.2003.12.001
- Endo, S., Terada, Y., Kato, Y. y Nakai, I. (2008). Chemical speciation of Arsenic-accumulating mineral in a sedimentary iron deposit by synchrotron radiation multiple X-ray analytical techniques. *Environmental Science & Technology*, 42(19), 7152-7158. doi: 10.1021/es8006518
- Espino, V. (2014). Afectación de suelos y sedimentos por la dispersión de los residuos mineros históricos del distrito minero San Antonio – El triunfo, B.C.S. (Tesis para Licenciatura en Ingeniería Geológica). UNAM, México.
- Espinoza, I. (2005). Análisis del comportamiento de residuos mineros a partir de estudios experimentales (Tesis de Maestría en Ingeniería). UNAM, México.
- Filip, J., Zboril, R., Schneeweiss, O., Zeman, J., Cernik, M., Kvapil, P. y Otyepka, M. (2007). Environmental applications of chemically pure natural ferrihydrite. *Environmental Science & Technology*, 41(12), 4376-4374. doi: 10.1021/es062312t

- French, R. A., Caraballo, M. A., Kim, B., Rimstidt, J. D., Murayama, M. y Hochella Jr., M. F. (2012). The enigmatic iron oxyhydroxysulfate nanomineral schwertmannite: Morphology, structure, and composition. *American Mineralogist*, 97(8-9), 1469-1482. doi: 10.2138/am.2012.4032
- Fukushi, K., Sato, T. y Yanase N. (2003). Solid-Solution reactions in As(V) sorption by schwertmannite. *Environmental Science & Technology*, 37(16), 3581-3586. doi: 10.1021/es026427i
- Gerth, J. (1990). Unit-cell dimensions of pure and trace metal-associated goethites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54(2), 363-371. doi: 10.1016/0016-7037(90)90325-F
- Gilchrist, S., Gates, A., Elzinga, E., Goring, M. y Szabo, Z. (2011). Source and Fate of Inorganic Soil Contamination Around the Abandoned Phillips Sulfide Mine, Hudson Highlands, New York. *Soil Sediment Contamination*, 20(1), 54-74. doi: 10.1080/15320383.2011.528712
- Gustafsson, J. P. (2014), Visual MINTEQ 3.1 User Guide. Recuperado de: <https://vminteq.lwr.kth.se/>
- Hansel, C., Benner, S. y Fendorf, S. (2005). Competing Fe(II)-induced mineralization pathways of ferrihydrite. *Environmental Science & Technology*, 39(18), 7147-7153. doi: 10.1021/es050666z
- Hao, Y., Li, Q., Pan, Y., Liu, Z., Wu, S., Xu, Y. y Qian, G. (2017). Heavy metals distribution characteristics of FGD gypsum samples from Shanxi province 12 coal-fired power plants and its potential environmental Impacts. *Fuel*, 209(1), 238–245. doi: 10.1016/j.fuel.2017.07.094
- Hayes, S., Root, R., Perdrial, N., Maier, R. M. y Chorover, J. (2014). Surficial weathering of iron sulfide mine tailings under semi-arid climate. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 141(15), 240-257. doi: 10.1016/j.gca.2014.05.030
- Hiemstra, T. (2013). Surface and mineral structure of ferrihydrite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 105, 316-325. doi: 10.1016/j.gca.2012.12.002
- Hiemstra, T. y Van, W. (2009). A surface structural model for ferrihydrite I: Sites related to primary charge, molar mass, and mass density. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73(15), 4423-2236. doi: 10.1016/j.gca.2009.04.032
- Ho, Y. S. y McKay, G. (1999). Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*, 34(5), 451–465. doi: 10.1016/S0032-9592(98)00112-5
- <http://jp-minerals.org/vesta/en/visitada> el 03/feb/20.
- <http://smn.cna.gob.mx/imagenes/mapas/mapmex03.gif> visitada el 21/oct/15.



- <http://www.handbookofmineralogy.org/search.html?p=all> visitada el 03/feb/20.
- <http://www.cuentame.inegi.org.mx/monografias/informacion/slp/territorio/clima.aspx?tema=me&e=24> visita el 15/jun/16
- [http://www.sgm.gob.mx/index.php?option=com\\_content&task=view&id=67&Itemid=74](http://www.sgm.gob.mx/index.php?option=com_content&task=view&id=67&Itemid=74) visitada el 16/oct/15 <http://www.sgm.gob.mx/pdfs/GUERRERO.pdf>.
- <https://sites.google.com/a/lbl.gov/als-beamline1032/software-download> visitada el 20/10/2015.
- Inguaggiato, C., Iñiguez, E., Peiffer, L., Kretzschmar, T., Brusca, L., Mora-Amador, R., Ramirez, C., Bellomo, S., Gonzalez, G. y Rouwet, D. (2018). REE fractionation during the gypsum crystallization in hyperacid sulphate-rich brine: The Poás Volcano crater lake (Costa Rica) exploited as laboratory, *Gondwana Research*, 59, 87-96. doi: 10.1016/j.gr.2018.02.022
- International Organization for Standardization (ISO). (2005). ISO 10390:2005, Soil quality. Determination of pH, Geneva, Switzerland, ISO, 7.
- Jang, J., Dempsey, B. y Burgos, W. (2007). Solubility of hematite revisited: Effects of hydration. *Environmental Science & Technology*, 41(41), 7303-7308. doi: 10.1021/es070535t
- Johnston, J. H. (1977). Jarosite and akaganéite from White Island volcano, New Zealand: an X-ray and Mössbauer study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 41(4), 539-544. doi: 10.1016/0016-7037(77)90291-5
- Jubb, A. y Allen, H. (2010). Vibrational spectroscopic characterization of hematite, maghemite, and magnetite thin films produced by vapor deposition. *Applied Materials & Interfaces*, 2(10), 2804-2812. doi: 10.1021/am1004943
- Kendall, M. R., Madden, A. S., Elwood Madden, M. E. y Hu, Q. (2013). Effects of arsenic incorporation on jarosite dissolution rates and reaction products. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 112, 192–207. doi: 10.1016/j.gca.2013.02.019
- Klimchouk, A. (1996). The dissolution and conversion of gypsum and anhydrite. *International Journal of Speleology*, 25(3-4), 21-36. doi: 10.5038/1827-806X.25.3.2
- Li, J., Kawashima, N., Fan, R., Schumann, R., Gerson, A. y Smart, R. (2014). Method for distinctive estimation of stored acidity forms in acid mine wastes. *Environmental Science & Technology*, 48(10), 11445-11452. doi: 10.1021/es502482m
- Mamun, A. A., Morita, M., Matsuoka, M. y Tokoro, C. (2017). Sorption mechanisms of chromate with coprecipitated ferrihydrite in aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, 334, 142–149. doi: 10.1016/j.jhazmat.2017.03.058
- Manceau, A., Lanson, B. y Drits, B. A.. (2002). Structure of heavy metal sorbed birnessite. Part III: Results from powder and polarized extended X-ray absorption fine structure

- spectroscopy. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66(15), 2639-2663. doi: 10.1016/S0016-7037(02)00869-4
- Marcus, M. A., MacDowell, A. A., Celestre, R., Manceau, A., Miller, T., Padmore, H. A. y Sublett, R. E. (2004). Beamline 10.3.2 at ALS: a hard X-ray microprobe for environmental and materials sciences. *Journal of Synchrotron Radiation*, 11(3), 239-247.
- Marshall, T., Morris, K., Law, G., Livens, F., Mosselmans, J., Bots, P. y Shaw, S. (2014). Incorporation of uranium into hematite during crystallization from ferrihydrite. *Environmental Science & Technology*, 48(7), 3724-3731. doi: 10.1021/es500212a
- Meinert, L. D. (1982). Skarn, manto, and breccia pipe formation in sedimentary rocks of the Cananea mining district, Sonora, Mexico. *Economic Geology*, 77(4), 919-949. doi: 10.2113/gsecongeo.77.4.919
- Mineno, T. y Okazaki, M. (2004). Adsorption of Cr(VI) ion on synthetic hydrated oxides of iron. *Journal of Soil Science and Plant Nutrition*, 50(7), 1043-1046. doi: 10.1080/00380768.2004.10408572
- Mireles, I., Reyes, I. A., Flores, V. H., Patino, F., Flores, M.U., Reyes, M., Acosta, M., Cruz, R. y Gutierrez, E. J. (2016). Kinetic Analysis of the Decomposition of the  $KFe_3(SO_4)_{(2-x)}(CrO_4)_{(x)}(OH)_{(6)}$  Jarosite Solid Solution in  $Ca(OH)_{(2)}$  Medium, *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 27(6), 1014-1025. doi: 10.5935/0103-5053.20150357
- Murray, J., Kirschbaum, A., Dold, B., Mendes, E. y Pannunzio, E. (2014). Jarosite versus soluble iron-sulfate formation and their role in acid mine drainage formation at the Pan de Azúcar Mine tailings (Zn-Pb-Ag), NW Argentina. *Minerals*, 4(2), 477-502. doi: 10.3390/min4020477.
- Nordstrom, D., Blowes, D. y Ptacek, C. (2015). Hydrogeochemistry and microbiology of mine drainage: An update. *Applied Geochemistry*, 57, 3-16. doi: 10.1016/j.apgeochem.2015.02.008
- Norma Oficial Mexicana NOM-052-SEMARNAT-2005, Que establece las características, el procedimiento de identificación, clasificación y los listados de los residuos peligrosos. Diario Oficial de la Federación, México, 23 de junio de 2006.
- Norma Oficial Mexicana NOM-141-SEMARNAT-2003, Que establece el procedimiento para caracterizar los jales, así como las especificaciones y criterios para la caracterización y preparación del sitio, proyecto, construcción, operación y postoperación de presas de jales. Diario Oficial de la Federación, México, 13 de septiembre de 2004.

- Norma Oficial Mexicana NOM-157-SEMARNAT-2009, Que establece los elementos y procedimientos para instrumentar planes de manejo de residuos mineros. Diario Oficial de la Federación, México, 30 de agosto de 2011.
- Norma Oficial Mexicana NOM-159-SEMARNAT-2011, Que establece los requisitos de protección ambiental de los sistemas de lixiviación de cobre. Diario Oficial de la Federación, 13 de febrero del 2012.
- Norton, G., Richardson, R., Markuszewski, R. y Levine, A. (1991). Precipitation of jarosita compounds as a method for removing impurities from acidic wastes from chemical coal cleaning. *Environmental Science & Technology*, 25(3), 449-455. doi: 10.1021/es00015a011
- Ochoa-Landín, L., Pérez-Segura, E., Río-Salas, R. y Valencia-Moreno, M. (2011). Depósitos minerales de Sonora, México, en Calmus, T. (ed.), Panorama de la geología de Sonora, México. Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Geología, 299–331.
- Peak, D., Ford, R. y Sparks, D. (1999). An *in situ* ATR-FTIR investigation of sulfate bonding mechanisms on goethite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 218(1), 289-299. doi: 10.1006/jcis.1999.6405
- Savage, K. S, Bird, D. K. y O'Day, P. A. (2005). Arsenic speciation in synthetic jarosite. *Chemical Geology*, 215, 473– 498. doi: 10.1016/j.chemgeo.2004.06.046
- Schwertmann, U. y Cornell, R. (2000). *Iron oxides in the laboratory. Preparation and characterization*. Alemania: Wiley-VCH.
- Shah, B., Kakumanu, V. K. y Bansal, A. K. (2006). Analytical Techniques for Quantification of Amorphous/Crystalline Phases in Pharmaceutical Solids. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 95(8), 1641–1665. doi: 10.1002/jps.20644
- Sheals, J., Sjöberg, S. y Persson, P. (2002). Adsorption of glyphosate on goethite: Molecular characterization of surface complexes. *Environmental Science & Technology*, 36(14), 3090-3095. doi: 10.1021/es010295w
- Shukla, J., Mohandas, V. P. y Kumar, A. (2008). Effect of pH on the Solubility of  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  in Aqueous NaCl Solutions and Physicochemical Solution Properties at 35 °C. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 53(12), 2797–2800. doi: 10.1021/je800465f
- Smith, A., Hudson, K., Dubbin, W. y Wright, K. (2006). Dissolution of jarosita  $[\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6]$  at pH 2 and 8: Insights from batch experiments and computational modeling. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70(3), 608-621. doi: 10.1016/j.gca.2005.09.024

- Stoffregen, R. E. (1993). Stability relations of jarosite and natrojarosite at 150-250°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57, 2417-2429. doi: 10.1016/0016-7037(93)90406-M
- Swedlund, P., Holtkamp, H., Song, Y. y Daughney, C. (2014). Arsenate-ferrihydrate systems from minutes to months: A macroscopic and IR spectroscopic study of an elusive equilibrium. *Environmental Science & Technology*, 48(5), 2759-2765. doi: 10.1021/es04742c
- Szymanski, J. T. (1988). The crystal structure of beudantite,  $Pb(Fe,Al)_3((As,S)O_4)_2(OH)_6$ . *The Canadian Mineralogist*, 26, 923-932.
- Ravel, B. y Newville, M. (2005). ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT. *Journal of Synchrotron Radiation*, 12, 537-541. doi:10.1107/S0909049505012719
- Raven, K., Jain, A. y Loeppert, R. (1998). Arsenite and arsenate adsorption on ferrihydrate: Kinetics, equilibrium, and adsorption envelopes. *Environmental Science & Technology*, 32(3), 344-349. doi: 10.1021/es970421p
- Regenspurg, S. y Peiffer, S. (2005). Arsenate and chromate incorporation in schwertmannite. *Applied Geochemistry*, 20(6), 1226-1239. doi: 10.1016/j.apgeochem.2004.12.002
- Rodríguez-Carvajal, J. (2001). Recent developments of the program FULLPROF. *Commission on Powder Diffraction Newsletter*, 26, 12-19. Recuperado de: <https://www.iucr.org/resources/commissions/powder-diffraction/newsletter>
- Romero, F. M., Armienta, M. A. y González-Hernández, G. (2007). Solid-phase control on the mobility of potentially toxic elements in an abandoned lead/zinc mine tailings impoundment, Taxco, México. *Applied Geochemistry*, 22(1), 109-127. doi: 10.1016/j.apgeochem.2006.07.017
- Romero, F. M., Armienta, M., Gutiérrez, M. y Villaseñor, G. (2008). Factores geológicos y climáticos que determinan la peligrosidad y el impacto ambiental de jales mineros. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 24(2), 43-54. Recuperado de: <http://www.scielo.org.mx/>
- Romero, F. M. y Gutiérrez-Ruiz, M. (2010). Estudio comparativo de la peligrosidad de jales en dos zonas mineras localizadas en el sur y centro de México. *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana*, 62(1), 43-53. Recuperado de: <http://www.scielo.org.mx/>
- Thomas, G.W. (1996). Soil pH and Soil Acidity, en Sparks, D.L., Page, A.L., Helmke, P.A., Loeppert, R.H. (eds.). *Methods of Soil Analysis Part 3— Chemical Methods*, SSSA Book

- Series 5.3.* Madison: Soil Science Society of America, Inc. and American Society of Agronomy, Inc., 475-490.
- Tonkin, J. W., Balistrieri, L. S. y Murray, J. W. (2004). Modeling sorption of divalent metal cations on hydrous manganese oxide using the diffuse double layer model. *Applied Geochemistry*, 19(1), 29-53. doi: 10.1016/S0883-2927(03)00115-X
- Vasconcelos, P. M., Brimhall, G. H., Becker, T. A. y Renne, P. R. (1994). 40Ar/39Ar analysis of supergene jarosite and alunite: Implications to the paleoweathering history of the western USA and West Africa. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58(1), 401-420. doi: 10.1016/0016-7037(94)90473-1
- Walter, M., Arnold, T., Reich, T. y Bernhard, G. (2003). Sorption of uranium(VI) onto ferric oxides in sulfate-rich acid waters. *Environmental Science & Technology*, 37(13), 2898-2904. doi: 10.1021/es025749j
- Williams, A. y Scherer, M. (2001). Kinetics of Cr(VI) Reduction by Carbonate Green Rust, *Environmental Science & Technology*, 35(17), 3488–3494. doi: 10.1021/es010579g
- World Health Organization. (2011). Guidelines for drinking-water quality. 4<sup>e</sup>. Recuperado de: <https://www.who.int/>
- Zachara, J. M., Girvin, D. C., Schmidt, R. L. y Resch, C. T. (1987). Chromate adsorption on amorphous iron oxyhydroxide in the presence of major groundwater ions. *Environmental Science & Technology*, 21(6), 589-594. doi: 10.1021/es00160a010
- Zachara, J. M; Cowan, C. E., Schmidt, R. L. y Ainsworth, C. C. (1988). Chromate adsorption by kaolinite. *Clays and Clay Minerals*, 36(4), 317-326.

## 10. ANEXOS

### **Anexo 1. Análisis fisicoquímico y mineralógico detallado de residuos y suelos contaminados.**

Todas las muestras pertenecen a lugares con climas cálidos y no húmedos (San Luis Potosí, Sonora y Guerrero). Por tanto, podemos esperar la presencia de especies sulfatadas, como se indica para las muestras, puesto que por DRX se identificó yeso, jarosita y rozenita ( $\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , Tabla 9). Las únicas muestras en las que no se detectó ninguno de esos minerales son T2s y T3s, que son materiales de relleno calcáreos que fueron colocados encima de la presa de jales a fin de evitar la dispersión del residuo. Además de la muestra C2, que es un suelo que fue afectado por el derrame de lixiviados ácidos de Cu; sin embargo, se identificó schwertmannita por XAS en dicha muestra, lo que indica la presencia de sulfatos.

La lectura de CE es un método indirecto para determinar la cantidad de sales solubles en el suelo y es aplicable a residuos minero-metalúrgicos, pues se basa en la presencia de iones que han sido disueltos (también aumenta por el aumento de temperatura, por lo que se debe leer las muestras en las mismas condiciones; Bower *et al.*, 1965). Las sales solubles (principalmente sulfatadas) son los compuestos responsables de la alta CE de las muestras. En la mayoría de las muestras, el yeso es el mineral soluble más abundante, aunque hay otras sales como la rozenita y otras que no han sido identificadas por DRX, pero son detectadas por el paso uno de la extracción secuencial, ver Tablas 5 y 9. Sin embargo, es importante notar que los iones disueltos también podrían complejarse y no contribuir en la CE si forman complejos neutros.

En general, el Al, Ca, Cd, Cu, Mn y Zn presentan una importante contribución como elementos solubles en varias muestras (Tablas 7 y 8), donde seguramente se encuentran como sales sulfatadas (Ponce, 2016). Para el caso de los EPTs que presentan valores mayores asociados a fases cristalinas o poco cristalinas, se intuye que están sorbidos en los minerales secundarios de Fe(III), aunque no se descartan los óxidos de Mn y de Al poco cristalinos.

*Taxco, Guerrero.*

En específico, la muestra T1 proviene de jales en Taxco, presenta un color pardo amarillento, que por lo general es indicativo de meteorización en ambientes de oxidación y es asociado a

óxidos férricos hidratados y a jarosita (Lynn y Pearson, 2000); siendo este último mineral identificado por DRX (Tabla 9) en una proporción de ~7%. Sin embargo, el componente mayoritario es el yeso.

Presenta un pH bajo (3.06) el cual permite la estabilidad de la jarosita y schwertmannita, ésta última identificada por XAS junto a otros (hidr)óxidos de Fe, como la goethita, magnetita y hematita (Tabla 10), fases que pueden presentarse si el potencial redox no es tan elevado o el pH es mayor, lo cual es factible en microzonas básicas debido a minerales como los carbonatos, que son comunes en suelos y jales en México.

La mayoría de jarositas observadas por XAS contienen As y/o Pb estructural, estos resultados son respaldados con la mayor cantidad de As y Pb extraído de las fases cristalinas en la muestra (Tabla 6). Sin embargo, siendo muestras reales, la complejidad de las jarositas formadas puede ser mayor, conteniendo otros EPTs o estando en proporciones diferentes a la de los estándares trabajados. Por tanto, las jarositas que se han utilizado como estándares son un buen punto de partida para comprender a las jarositas reales, pues en ésta muestra se observa el mayor parecido con las jarositas sintéticas con Pb en su estructura, en lugar de K, y que puede estar acompañado de As en lugar de S.

En las extracciones secuenciales (Tabla 7) observamos que el 89% de Fe extraíble se encuentra en forma de (hidr)óxidos e hidroxisulfatos cristalinos y casi el 11% como poco cristalinos, lo cual concuerda con los minerales detectados por XAS, como jarositas y goethitas para los cristalinos y schwertmannita para los poco cristalinos.

Las muestras T2s y T3s provienen de perfiles de jal en Taxco, correspondiendo a la parte superficial, el cual es un material de relleno; es decir, es suelo calcáreo que se colocó encima del jal como un agente de estabilización química (consiste en agregar material ajeno al jal que reduce el potencial de generación de drenaje ácido del mismo; NOM-141-SEMARNAT-2003). La mayoría de los suelos presentan baja CE como lo presentan éstas muestras, 0.4 y 0.8 mS/cm, mientras que para los jales los valores de CE son más elevados, Tabla 5. Presentan un color pardo amarillento claro en seco y pardo olivo en húmedo, estos colores están asociados a estados iniciales a intermedios de alteración del suelo, mal drenaje, niveles medios a bajos de materia orgánica y a materiales altamente calcáreos (horizontes con pH ~7.6, Tabla 5) o a la ocurrencia de óxidos Fe(II/III) (Lynn y Pearson, 2000). Al ser un suelo calcáreo como material

de relleno, presenta la mineralogía cristalina asociada a los mismos como se observa en la Tabla 9, cuarzo, calcita y micas; y la química de los mismos, presentando Ca y Al como elementos mayoritarios y cantidades muy pequeñas de EPTs (Tabla 6).

En cuanto a las cantidades extraídas, el Ca es el elemento más soluble, mientras que el Mn se encuentra mayoritariamente en forma de fases poco cristalinas, mientras los demás elementos se encuentran asociados a las fases cristalinas. Los bajos recobros, en general, pueden deberse a la presencia de materia orgánica, la cual es capaz de inmovilizar muchos EPTs y que no es extraíble en ninguno de los tres pasos de extracción secuencial realizada; también hay otras especies que son resistentes a la metodología realizada, como los fosfatos.

Las muestras T2i y T3i provienen de perfiles de un jal en Taxco y son los horizontes intermedios entre el horizonte superficial y el horizonte inferior, que es el jal madre. Presentan colores amarillentos (Tabla 5), asociados a óxidos férricos hidratados y jarosita (Lynn y Pearson, 2000); siendo este último mineral identificado por DRX (Tabla 9) en ambas muestras. La rozenita es la única sal soluble de Fe identificada en la muestra T2i. El valor elevado de CE (alrededor de 2 mS/cm) en ambas muestra se relaciona principalmente con el yeso y demás EPTs solubles (Tabla 6). Por ser jales en proceso de oxidación, se observan valores un poco altos de EPTs solubles (Tabla 6) como As, Pb y Zn. También se encontraron elevadas cantidades de Mn, Cd y Cu en forma soluble de la muestra T3i (Tabla 7), lo que indica un estado intermedio de intemperismo (Ponce, 2016).

En el caso de la muestra T2i, la rozenita demuestra que el horizonte está en proceso de oxidación, junto con el pH elevado de 5.3, el cual también podría estar influenciado por lixiviación del material calcáreo (Tabla 6).

De acuerdo a XAS, en la muestra T3i, las jarositas presentes contienen EPTs en su estructura (Tabla 10), lo cual los hace menos lixiviables y puede contribuir a incrementar la estabilidad de la jarosita (como se estudió en el apartado 5. c. II. Estabilidad y reactividad de (hidr)óxidos de Fe(III), jarosita y schwertmannita.). También contiene goethita, la cual podría ser poco abundante o estar en forma de baja cristalina para ser detectada por DRX. El green rust sulfato y la lepidocrocita, indican que el horizonte no se encuentra completamente oxidado. Además, se determinó un sulfato de Fe(II) que contribuye a la fracción soluble y a la alta CE.



Las muestras T2p y T3p son los horizontes más profundos de los perfiles de la presa de jales en Taxco, correspondiendo al jal prácticamente inalterado. Presentan colores gris pardusco claro y oliva pardo, respectivamente, a pardo grisáceo muy oscuro (Tabla 5); dichos colores son indicativos de ambientes reducidos (Lynn y Pearson, 2000). Dichos colores también son indicativos de cuarzo, caolinita y yeso, minerales presentes en las muestras identificados por DRX (Tabla 9).

En ambas muestras hay pirita observada por DRX, siendo consistente con el bajo porcentaje de recobro de Fe en las extracciones. El % de pirita calculado por el remanente de lo extraíble (Tabla 8) revela un porcentaje ~9%. Se calcularon porcentajes de pirita mayores a los que se detectaron por DRX, posiblemente debido a la sensibilidad de DRX y a la suposición del cálculo para pirita, donde consideramos todo el Fe no extraído se encuentra como el mineral indicado.

La muestra T2p tiene un pH más bajo que los otros dos horizontes del perfil (4.68, Tabla 5), la menor cantidad de minerales neutralizadores presentes a esa profundidad puede explicar lo observado. En contraste, la muestra T3p tiene un pH de 6.55 y además de pirita se observa jarosita (~1%, Tabla 9) por DRX, la cual podría estar presente en el horizonte por la traslocación de la misma por algún flujo de agua descendente.

La muestra T4 es el precipitado fresco de un lixiviado (líquido proveniente del intemperismo de una mina, el cual se forma por reacción química, arrastre o percolación y que contiene, disueltos o en suspensión, componentes que se encuentran en los mismos residuos; NOM-141-SEMARNAT-2003) que se recogió de un drenaje ácido en Taxco. Por DRX (Tabla 9) se observa que la muestra está compuesta sólo por material poco cristalino, lo cual se confirmó por XAS al identificar schwertmannita y ferrihidrita como componentes de la muestra (Tabla 10). Al ser el precipitado fresco, las formas poco cristalinas son las primeras en precipitar y por el pH de 4.34 (Tabla 5) se entiende el favorecimiento de las fases sulfatadas, pues la schwertmannita se identificó como el componente principal en el punto analizado por XAS.

Por la cantidad limitada de la muestra no se realizaron todos los análisis hechos a las demás muestras; sin embargo, se realizó una prueba de extracción secuencial con la pequeña cantidad de muestra (sin duplicado), por lo que no se reportan los resultados en la tabla general (Tabla 6) por no tener un nivel de confianza adecuado. De manera indicativa se muestran a continuación, Tabla A1, donde se aprecia la elevada cantidad de Fe en la muestra

en comparación con los demás elementos y se confirma la cantidad de minerales poco cristalinos como mayoritarios.

**Tabla A1. Resultados de extracciones secuenciales para la muestra T4 (resultados no estadísticos).**

Elemento		Al	As	Ca	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
<b>Taxco 98</b>												
Paso (mg/g)	1	0.014	<LoD	0.987	<LoD	<LoD	<LoD	<b>0.009</b>	<LoD	<LoD	<LoD	0.013
	2	34.097	0.910	0.972	0.093	0.133	1.589	<b>614.686</b>	0.084	0.009	0.423	2.377
	3	3.058	0.505	0.297	0.015	0.013	0.273	<b>95.097</b>	0.344	0.012	0.696	1.355
T. extr.*	mg/g	37.170	1.415	2.255	0.108	0.146	1.862	<b>709.792</b>	0.428	0.020	1.119	3.744
Paso (%)	1	0.0	<LoD	43.8	<LoD	<LoD	<LoD	<b>0.0</b>	<LoD	<LoD	<LoD	0.3
	2	91.7	64.3	43.1	86.2	90.9	85.3	<b>86.6</b>	19.7	42.9	37.8	63.4
	3	8.2	35.7	13.2	13.8	9.1	14.7	<b>13.4</b>	80.3	57.1	62.2	36.2

\* T .ext. = total de extracción (suma de pasos 1, 2 y 3).

#### *El Tecolote, Sonora.*

Las muestras S1 y S2 son jales mineros. La S1 presenta un color pardo oliva claro a pardo grisáceo oscuro (Tabla 5), lo cual es representativo de ambientes reducidos (Lynn y Pearson, 2000). Se observa rozenita como la única fase sólida mayoritaria de Fe por DRX (Tabla 9) y pH alto (7.87), éste último congruente con la identificación de calcita y dolomita por DRX.

En la muestra S1, el Fe, Cd, Cr, Cu, Mn, Pb y Zn tienen contribuciones importantes en minerales poco cristalinos de (hidr)óxidos de Fe y Mn (Tabla 7). Por lo que se podría esperar que estos minerales estuvieran sorbiendo a los demás elementos, incluido el Zn que se encuentra en un 93.3% en estas fases poco cristalinas.

La muestra S2 presenta un color rojo amarillento a pardo rojizo oscuro (Tabla 5); el color rojo se asocia a procesos de alteración de los materiales parentales bajo condiciones de alta temperatura, bajo flujo de agua y alta liberación de Fe del material parental y ambientes donde predominan los procesos de oxidación. También se asocia con la presencia de óxidos de Fe(III), como es el caso de la hematita, aunque también a la maghemita, ferrihidrita y lepidocrocita (Lynn y Pearson, 2000). Aunque no se logró detectar ninguno de éstos minerales por DRX o XAS, no se descarta su presencia en bajas cantidades o formas no tan cristalinas.

Por DRX se observa una muestra en proceso de oxidación, pues aún contiene piritita pero también jarosita, aunque no se identifica ningún (hidr)óxido de Fe(III) (Tabla 9). El pH de 3.98 (Tabla 5) indica que las condiciones para la estabilidad de jarosita son favorables. En la

extracción secuencial también se calcula un bajo recobro para el Fe (Tabla 7), lo que concuerda con la presencia de pirita en la muestra (Tabla 8). Otro punto importante a notar es el valor elevado de Mn y Zn soluble, que seguramente se encontraran como sales sulfatadas (Ponce, 2016).

La schwertmannita detectada por XAS (Tabla 10) podría ser el mineral que aporte de manera significativa al 12.7% de Fe poco cristalino que se encuentra en la muestra (Tabla 7). Sin embargo, el 87.3% de Fe se presenta como fases cristalinas, como pueden ser goethita, green rust sulfato y Pb-jarosita, todas ellas observadas por XAS.

#### *Cananea, Sonora.*

Las muestras C1 a C4 son superficiales y corresponden a suelos de la cuenca del río Sonora, en Cananea, contaminado por lixiviados ácidos ricos en Fe y Cu. El arroyo Tinajas fue la primera parte de la cuenca afectada directamente por el derrame, seguido del río Bacanuchi al cual se une el arroyo y, finalmente, al río Sonora. Las muestras C1 y C2 se tomaron del suelo que fue inminentemente contaminado por el derrame y que fue removido del lecho del arroyo Tinajas. Además, la muestra C2 consiste en el suelo contaminado y removido que fue tratado con cal y carbonatos para disminuir la acidez del mismo. Mientras que las muestras C3 y C4 son suelos que no fueron removidos y que fueron afectados por el derrame dentro del mismo arroyo Tinajas, pero que se encuentran mucho más lejos del lugar donde se originó el derrame (Tabla 5).

La mineralogía asociada a Fe en la muestra C1 se compone de jarositas, schwertmannita y posibles trazas de pirita, detectadas por DRX y/o XAS (Tablas 9 y 10). El pH de 4.06 explica la presencia de las especies minerales sulfatadas (Tabla 5). Además, el color de la muestra (amarillo pálido, Tabla 5) concuerda con la presencia de jarositas (Lynn y Pearson, 2000).

De acuerdo a las extracciones secuenciales, la mayoría del Fe se encuentra en fases de (hidr)óxidos cristalinos, seguida de las fases de (hidr)óxidos poco cristalinas y una baja cantidad como Fe soluble (Tabla 6). El Cu, Mn, Ni y Zn se encuentran mayoritariamente en forma soluble, y el Cd también tiene una cantidad importante en forma soluble (42.6% de Cd extraíble, Tabla 7). Dichos EPTs se encuentran en cantidades considerables en los lixiviados de Cu (Ramos-Pérez, 2017). La CE es de 0.952 mS/cm (Tabla 5) la cual es comparable a la CE de los jales.

La muestra C2 presenta un pH de 6.29, seguramente debido al tratamiento con cal que se le dio al material (Tabla 5). El color pardo muy pálido es más común para suelos, e indica una disminución de Fe y Mn en los mismos (Lynn y Pearson, 2000). En la digestión ácida se logra determinar como elementos mayores al Al, Ca y Fe (Tabla 6), mientras los EPTs se encuentran en bajas cantidades. No obstante, se observa que el Fe extraíble se encuentra mayoritariamente como fases de (hidr)óxidos poco cristalinos, junto con el As, Cd, Cu y Mn, lo cual vuelve a indicar la importancia de los minerales amorfos de Fe y Mn en la inmovilización de EPTs.

Por DRX sólo se logra identificar posibles trazas de hematita como la única fase de Fe. Mientras que el Fe en fases de (hidr)óxidos poco cristalinos cuantificado en las extracciones se ve confirmado por XAS, pues se identificó schwertmannita y ferrihidrita (Tabla 10). También se observó la presencia green rust carbonato, lo cual concuerda con el pH de la muestra. Además de escorodita, que es un mineral estable a bajo pH y se descompone en medios alcalinos, también se altera a limonita  $[\text{FeO}(\text{OH}) \cdot n\text{H}_2\text{O}]$ , por lo que es posible que el tiempo o condiciones de reacción no hayan sido suficientes para lograr su descomposición.

La schwertmannita con presencia de EPTs en su estructura y las asociaciones con silicatos la hacen estable a mayores valores de pH, además de encontrarse en una zona poco húmeda. La presencia de schwertmannita y green rust carbonato juntos se podría explicar por la concentración de ciertas zonas ácidas y otras más básicas dentro de la misma muestra, pues es lógico que el microambiente que se crea cerca de los minerales sulfurosos que se oxidan sea ácida, mientras los microambientes donde se produce la disolución de minerales básicos sea básico. Sin embargo, en la Figura 6 se aprecia que el P1 analizado no presenta un buen ajuste, lo que significa que hacen falta minerales en la base de datos de XAS para obtener mejores resultados de LCF.

Los resultados de las muestras C1 y C2 son consistentes con los campos de estabilidad de los minerales secundarios de Fe(III), pues las jarositas se observan en la muestra con menor pH (muestra C1), mientras la schwertmannita y ferrihidrita se identificaron en la muestra con un pH más elevado (muestra C2).

La muestra C3 presenta una mineralogía típica de suelos por DRX (Tabla 9), como lo es el cuarzo, plagioclasa, feldespato y micas. También se identifica yeso (~4%), lo que concuerda con la CE elevada (Tabla 5), que bien puede ser considerado consecuencia del derrame ácido, pues no hay reportes de yeso natural en la zona (Ramos-Pérez, 2017). La muestra tiene un color pardo muy pálido (Tabla 5) que está asociado a estados de iniciales a intermedios de alteración del suelo y se relaciona con condiciones de niveles medios a bajos de materia orgánica y a combinaciones de óxidos de Fe (Lynn y Pearson, 2000).

Por XAS (Tabla 10) se detecta goethita, maghemita, green rust sulfato, vivianita  $[\text{Fe}^{\text{II}}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}]$  y andradita  $[\text{Ca}_3\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{SiO}_4)_3]$ , éstos últimos dos minerales estarían contribuyendo al Fe no oxidable presente en la muestra (sólo se extrajo 78% del Fe, Tabla 7); aunque nuevamente vemos un ajuste deficiente para el P3 de esta muestra (Figura 6), lo que puede ser explicado por la base de datos donde se carece de muchos minerales comunes en suelos que contienen Fe, como arcillas, micas, etc. La cantidad de EPTs en la muestra es muy baja (Tabla 6), por lo que se puede concluir que la contaminación de lixiviados ácidos fue menor en la zona.

La muestra C4 tiene un pH de 5.4 y una CE de 1.022 mS/cm que es coherente con la presencia de yeso (Tablas 5 y 9) y con la cantidad de Ca cuantificado en digestión ácida (Tabla 7). El color pardo amarillento claro es común en suelos mexicanos y puede indicar la presencia de (hidr)óxidos de Fe(III) (Lynn y Pearson, 2000).

Por XAS se identificaron green rust sulfato, ferrihidrita y goethita (Tabla 10), siendo el green rust sulfato, además del yeso, el mineral que parece indicar la presencia del derrame en el lugar. La digestión ácida permite cuantificar una cantidad pequeña de EPTs distribuidos en las fases poco cristalinas y cristalinas. El Fe se extrae casi completamente y mayormente como fase cristalina que concuerda con la identificación de los minerales por XAS; también se determina una contribución de Fe extraíble a fases de (hidr)óxidos poco cristalinas como lo es la ferrihidrita (Tabla 6).

En resumen para las muestras de Cananea, Sonora, las C1 y C2 presentan una mineralogía de Fe y características físico-químicas más directamente asociada a condiciones de ambientes mineros, acidez y sulfatos, al menos en un primer estadio para la muestra C2 que fue posteriormente neutralizada. Además que los minerales de Fe(III) identificados por XAS no se

han detectado de manera natural en la zona (Ramos-Pérez, 2017). Sin embargo, las muestras C3 y C4 parecen haber tenido una influencia menor del derrame, ya que la mineralogía de Fe no está asociada a los hidroxisulfatos jarosita y schwertmannita. Además, de acuerdo a Ramos-Pérez (2017) el yeso es el único mineral que tiene relación directa con el derrame. Lo que se traduce en una menor afectación en los suelos a distancias más alejadas de la zona del derrame.

#### *San Luis Potosí.*

Las muestras SLP1 y SLP2 corresponden a residuos hidrometalúrgicos de refinamiento del Zn, en el cual se disminuye el pH de la solución a propósito para favorecer la precipitación de jarosita como residuo y removedor de impurezas.

La muestra SLP1 tiene jarositas detectadas por DRX y XAS (Tablas 9, 10 y 11), conteniendo As y Pb incorporado según los resultados de LCF de EXAFS de Fe y As. La franklinita identificada por DRX es un óxido mezclado de Fe(II)/Fe(III), Mn(II)/Mn(III) y Zn  $[(Zn, Mn^{II}, Fe^{II})(Fe^{III}, Mn^{III})_2O_4]$ , la cual podría estar dando la coloración oscura a la muestra (pardo oscuro, Tabla 5). Lo anterior se confirma en la Tabla 6 donde se muestran los resultados de la digestión ácida de la muestra, y los valores de EPTs son muy elevadas (excepto Cr y Ni, Tabla 6). Aunque el pH es 4.78 y podríamos esperar la presencia de schwertmannita o ferrihidrita, el Fe se encuentra en casi un 98% como fase de (hidr)óxido cristalino (Tabla 7). La prevalencia de los minerales cristalinos se debe a las condiciones en las que estos residuos se forman, que son altas temperaturas y bajo pH (Ramos-Azpeitia *et al.*, 2015). Sólo poco más de 2% del Fe en ambas muestras se encuentra en forma poco cristalina. Una de las fases que podría estar contribuyendo a dicho porcentaje es el arseniato férrico amorfo (AFA) que se detectó por XAS (Tabla 11).

El Ca, Cd, Cu y Zn tienen contribuciones importantes como minerales solubles, que aportan una muy elevada CE (19.070 mS/cm, Tabla 5) lo cual los convierte en residuos con alto riesgo de presentar dispersión hídrica. De hecho, los resultados del paso uno de la extracción secuencial pueden ser contrastados con lo indicado en la NOM-052-SEMARNAT-2005, para conocer si deben ser considerados residuos peligrosos (NOM-052-SEMARNAT-2005). En la Tabla A2 se observa que los valores de Cd soluble son excesivos, por lo que se puede recomendar la estrecha vigilancia en el manejo de dichos residuos.

**Tabla A2. Límites permisibles de ciertos elementos solubles de las muestras SLP.**

Elemento	As	Cd	Cr	Pb
mg/L				
LMP*	5.0	1.0	5.0	5.0
SLP1	<LoD	75.9	<LoD	3.6
SLP2	<LoD	70.8	<LoD	3.9

\*Límite Máximo Permissible de la NOM-052-SEMARNAT-2005.

Referencias dentro del anexo 1 que no se encuentran en la sección 9. Referencias:

- Bower, C. A. y Wilcox, L. V. (1965). Soluble Salts 1. En: A. G. Norman (Ed), *Methods of Soil Analysis. Part 2. Chemical and Microbiological Properties*, Agronomy Monograph, 9.2. Madison, Wisconsin: American Society of Agronomy, Soil Science Society of America. doi: 10.2134/agronmonogr9.2.c11
- Ponce, D. B. (2016). Características y comportamiento de sales eflorescentes provenientes de jales mineros (Tesis para Licenciatura en Química). UNAM, México.
- Lynn, W. C. y Pearson, M. J. (2000). The Color of Soil: Exploring the chemistry of soil color. *The Science Teacher*, 67(5), 20-23. Recuperado de: [www.nsta.org/publications/](http://www.nsta.org/publications/)
- Ramos-Azpeitia, H. Y., López-Mata, D. G. y Castro-Larragoitia, S. A. (2015). Parámetros de operación en el tratamiento de residuos de jarositas para incrementar la recuperación de Zn. *Geomimet*, 313, 15-20. Recuperado de: <https://biblat.unam.mx/es/revista/geomimet>
- Ramos-Pérez, D. (2017). Evaluación de la contaminación residual y del riesgo ambiental en suelos y sedimentos afectados en la cuenca del río Sonora (tesis de maestría). UNAM, México.

## Anexo 2. Experimentos de sorción de Cr y As.

Datos del experimento con Cr(VI):

	Cr(VI) Experiment 1									Cr(VI) Experiment 2								
	Cr mg/L	Cr DS	Cr ads mg/L	Cr ads DS	Cr ads %	Cr ads DS	Cr ads mg/g	Cr ads DS		Cr mg/L	Cr DS	Cr ads mg/L	Cr ads DS	Cr ads %	Cr ads DS	Cr ads mg/g	Cr ads DS	
Cr(VI)	161.2139	-	-	-	-	-	-	-	Cr(VI)	144.6856	-	-	-	-	-	-	-	
T1	88.2577	1.41	72.9561	1.41	45.25	0.87	3.65	0.07	T1	106.5859	1.77	38.0997	1.77	26.33	1.23	1.90	0.09	
Vol (L)	84.1067	0.25	77.1072	0.25	47.83	0.16	3.86	0.01	pH cte	104.9349	1.51	39.7507	1.51	27.47	1.04	1.99	0.08	
0.05	85.5046	1.23	75.7092	1.23	46.96	0.76	3.79	0.06		103.5007	1.22	41.1849	1.22	28.47	0.84	2.06	0.06	
Mta (g)	81.8792	0.40	79.3347	0.40	49.21	0.25	3.97	0.02		102.9730	0.49	41.7126	0.49	28.83	0.34	2.09	0.02	
1.00	80.9037	0.02	80.3102	0.02	49.82	0.01	4.02	0.00		103.0358	0.82	41.6498	0.82	28.79	0.57	2.08	0.04	
	81.4491	0.92	79.7648	0.92	49.48	0.57	3.99	0.05		102.1553	1.88	42.5303	1.88	29.40	1.30	2.13	0.09	
	80.5686	0.44	80.6453	0.44	50.02	0.27	4.03	0.02		102.4610	0.33	42.2246	0.33	29.18	0.23	2.11	0.02	
T3i	131.4866	0.28	29.7273	0.28	18.44	0.18	1.49	0.01	T3i	119.5570	1.23	25.1286	1.23	17.37	0.85	1.26	0.06	
	130.2126	0.90	31.0013	0.90	19.23	0.56	1.55	0.05	pH cte	118.8974	0.59	25.7882	0.59	17.82	0.41	1.29	0.03	
	129.7562	0.70	31.4577	0.70	19.51	0.44	1.57	0.04		115.5156	2.20	29.1700	2.20	20.16	1.52	1.46	0.11	
	129.4295	0.31	31.7844	0.31	19.72	0.19	1.59	0.02		113.5495	1.03	31.1361	1.03	21.52	0.71	1.56	0.05	
	129.1252	0.70	32.0886	0.70	19.90	0.43	1.60	0.03		112.0639	2.28	32.6217	2.28	22.55	1.57	1.63	0.11	
	126.3719	1.69	34.8420	1.69	21.61	1.05	1.74	0.08		111.0418	3.04	33.6438	3.04	23.25	2.10	1.68	0.15	
	125.7009	0.33	35.5130	0.33	22.03	0.20	1.78	0.02		108.2541	0.08	36.4315	0.08	25.18	0.06	1.82	0.00	
S2	75.4367	2.08	85.7772	2.08	53.21	1.29	4.29	0.10										
	61.2616	1.33	99.9523	1.33	62.00	0.82	5.00	0.07										
	58.1342	0.24	103.0797	0.24	63.94	0.15	5.15	0.01										
	52.5478	1.63	108.6660	1.63	67.40	1.01	5.43	0.08										
	50.8822	0.83	110.3317	0.83	68.44	0.51	5.52	0.04										
	49.1101	0.91	112.1037	0.91	69.54	0.56	5.61	0.05										
	47.7825	1.01	113.4313	1.01	70.36	0.63	5.67	0.05										
SLP2	137.3108	1.02	23.9031	1.02	14.83	0.63	1.20	0.05										
	134.6415	3.02	26.5724	3.02	16.48	1.87	1.33	0.15										
	134.5227	1.85	26.6912	1.85	16.56	1.15	1.33	0.09										
	130.8618	2.83	30.3521	2.83	18.83	1.76	1.52	0.14										
	129.1216	1.65	32.0923	1.65	19.91	1.03	1.60	0.08										
	125.1890	0.89	36.0249	0.89	22.35	0.55	1.80	0.04										
	124.4990	1.12	36.7149	1.12	22.77	0.69	1.84	0.06										
SLP2ss	138.2404	1.43	22.9735	1.43	14.25	0.89	1.15	0.07										
	136.8649	1.73	24.3489	1.73	15.10	1.07	1.22	0.09										
	137.0178	1.76	24.1961	1.76	15.01	1.09	1.21	0.09										
	135.3371	0.85	25.8767	0.85	16.05	0.53	1.29	0.04										
	133.6456	2.12	27.5683	2.12	17.10	1.32	1.38	0.11										
	130.8857	1.06	30.3282	1.06	18.81	0.66	1.52	0.05										
	129.7495	2.44	31.4643	2.44	19.52	1.52	1.57	0.12										



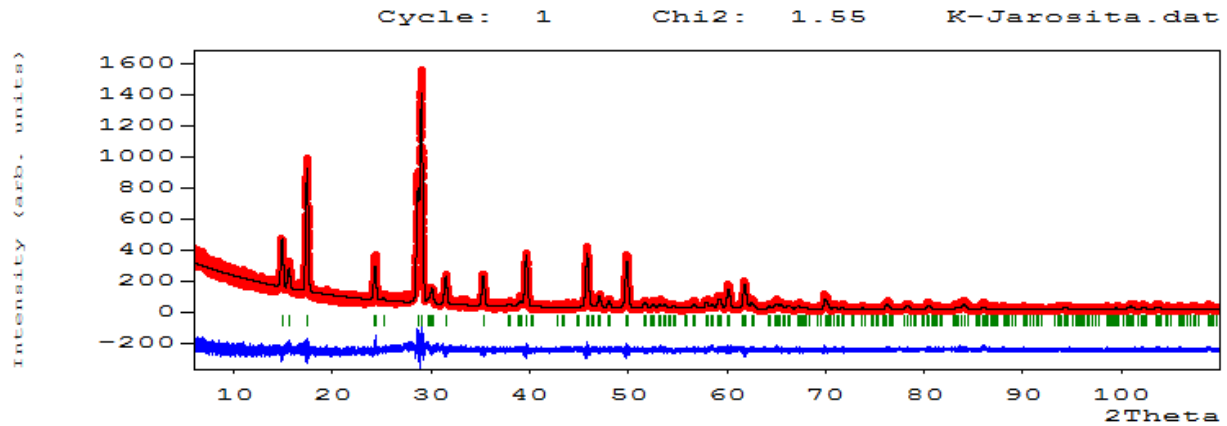
Datos del experimento con As(V):

	As		As ads		As ads		As ads			As		As ads		As ads		As ads	
	mg/L	DS	mg/L	DS	%	DS	mg/g	DS		mg/L	DS	mg/L	DS	%	DS	mg/g	DS
As(V)	112.5678	-	-	-	-	-	-	-	As(V)	100.9595	-	-	-	-	-	-	-
T1	10.5876	1.13	101.9802	1.13	90.59	1.01	5.10	0.06	T1	14.8012	0.12	129.8844	0.12	89.77	0.08	6.49	0.01
Vol (L)	3.7557	0.42	108.8121	0.42	96.66	0.37	5.44	0.02	pH cte	6.1567	0.65	138.5289	0.65	95.74	0.45	6.93	0.03
0.05	2.1433	0.05	110.4245	0.05	98.10	0.04	5.52	0.00		4.9193	0.16	139.7663	0.16	96.60	0.11	6.99	0.01
Mta (g)	1.0981	0.01	111.4697	0.01	99.02	0.01	5.57	0.00		2.9823	0.08	141.7033	0.08	97.94	0.06	7.09	0.00
1.00	0.8860	0.04	111.6817	0.04	99.21	0.04	5.58	0.00		2.4156	0.03	142.2700	0.03	98.33	0.02	7.11	0.00
	0.7444	0.05	111.8234	0.05	99.34	0.05	5.59	0.00		2.0343	0.08	142.6513	0.08	98.59	0.05	7.13	0.00
	0.6393	0.06	111.9284	0.06	99.43	0.05	5.60	0.00		1.2097	0.20	143.4759	0.20	99.16	0.14	7.17	0.01
T3i	42.1132	0.50	70.4545	0.50	62.59	0.44	3.52	0.02	T3i	38.1865	0.57	106.4991	0.57	73.61	0.39	5.32	0.03
	36.7699	0.15	75.7979	0.15	67.34	0.13	3.79	0.01	pH cte	29.1318	0.79	115.5538	0.79	79.87	0.55	5.78	0.04
	33.3383	0.83	79.2294	0.83	70.38	0.74	3.96	0.04		23.5588	0.45	121.1267	0.45	83.72	0.31	6.06	0.02
	29.4101	0.38	83.1577	0.38	73.87	0.34	4.16	0.02		22.7498	0.13	121.9358	0.13	84.28	0.09	6.10	0.01
	27.0597	0.88	85.5080	0.88	75.96	0.79	4.28	0.04		21.6856	0.26	123.0000	0.26	85.01	0.18	6.15	0.01
	25.7828	0.19	86.7849	0.19	77.10	0.17	4.34	0.01		18.8689	0.21	125.8167	0.21	86.96	0.14	6.29	0.01
	21.7826	0.40	90.7852	0.40	80.65	0.35	4.54	0.02		16.2516	0.15	128.4340	0.15	88.77	0.10	6.42	0.01
S2	7.3775	1.16	105.1903	1.16	93.45	1.03	5.26	0.06									
	1.4715	0.05	111.0963	0.05	98.69	0.04	5.55	0.00									
	0.7463	0.03	111.8215	0.03	99.34	0.03	5.59	0.00									
	0.3067	0.02	112.2611	0.02	99.73	0.02	5.61	0.00									
	0.2680	0.05	112.2998	0.05	99.76	0.04	5.61	0.00									
	0.2266	0.02	112.3412	0.02	99.80	0.02	5.62	0.00									
	0.5513	0.06	112.0165	0.06	99.51	0.05	5.60	0.00									
SLP2	61.1122	0.87	51.4555	0.87	45.71	0.77	2.57	0.04									
	50.4013	0.65	62.1665	0.65	55.23	0.58	3.11	0.03									
	49.3257	0.83	63.2421	0.83	56.18	0.74	3.16	0.04									
	46.4194	0.39	66.1484	0.39	58.76	0.35	3.31	0.02									
	45.8537	0.57	66.7140	0.57	59.27	0.51	3.34	0.03									
	44.6447	0.07	67.9230	0.07	60.34	0.06	3.40	0.00									
	45.0162	0.62	67.5515	0.62	60.01	0.55	3.38	0.03									
SLP2ss	88.7067	0.77	23.8610	0.77	21.20	0.68	1.19	0.04									
	80.1917	1.69	32.3760	1.69	28.76	1.50	1.62	0.08									
	79.4753	1.57	33.0924	1.57	29.40	1.39	1.65	0.08									
	74.5975	0.40	37.9703	0.40	33.73	0.35	1.90	0.02									
	74.7362	0.81	37.8316	0.81	33.61	0.72	1.89	0.04									
	74.1369	1.85	38.4308	1.85	34.14	1.65	1.92	0.09									
	75.1989	1.53	37.3689	1.53	33.20	1.36	1.87	0.08									

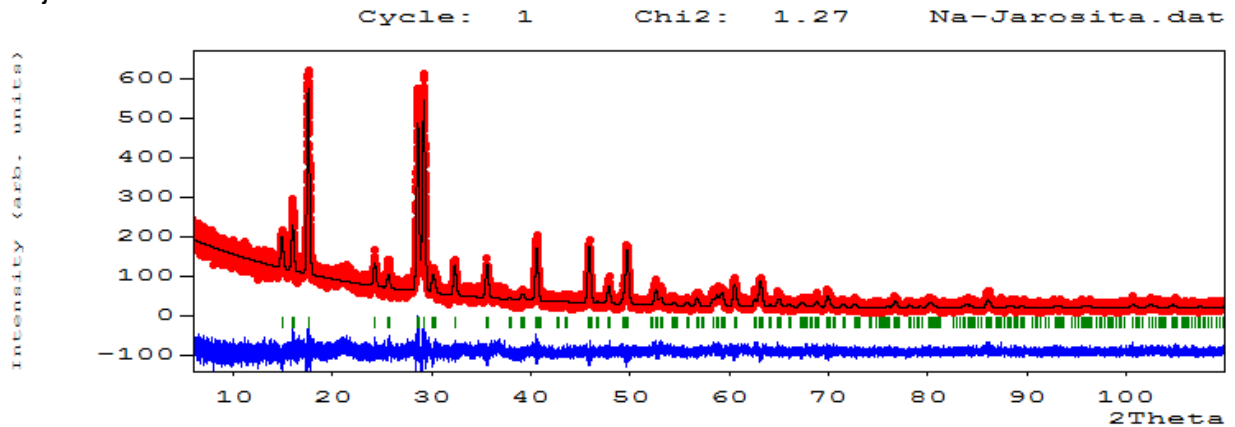
### Anexo 3. Gráficas de los refinamientos Rietveld en FullProf.

Los puntos rojos son los datos de DRX, en línea negra el refinamiento, en azul el residual y las líneas verdes son las reflexiones de Bragg.

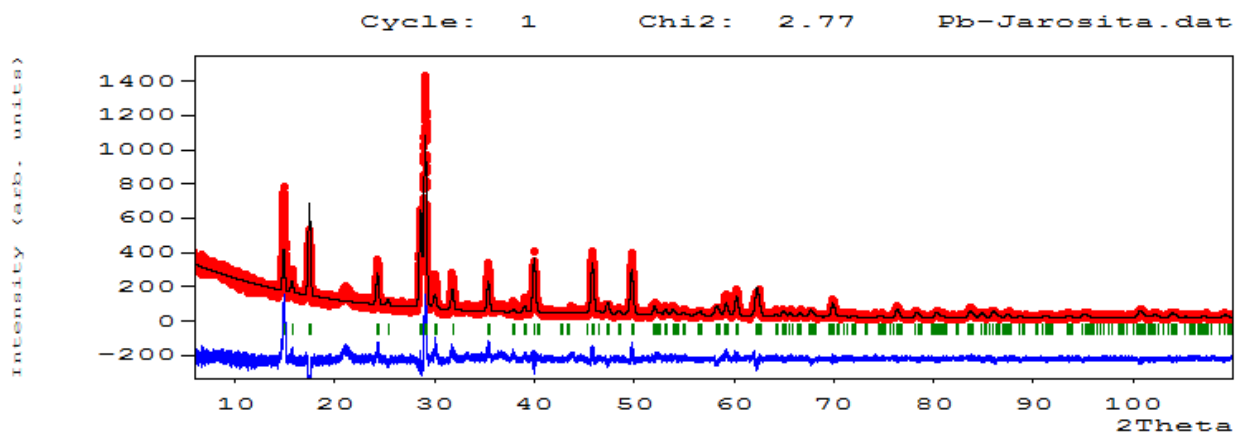
K-jarosita.



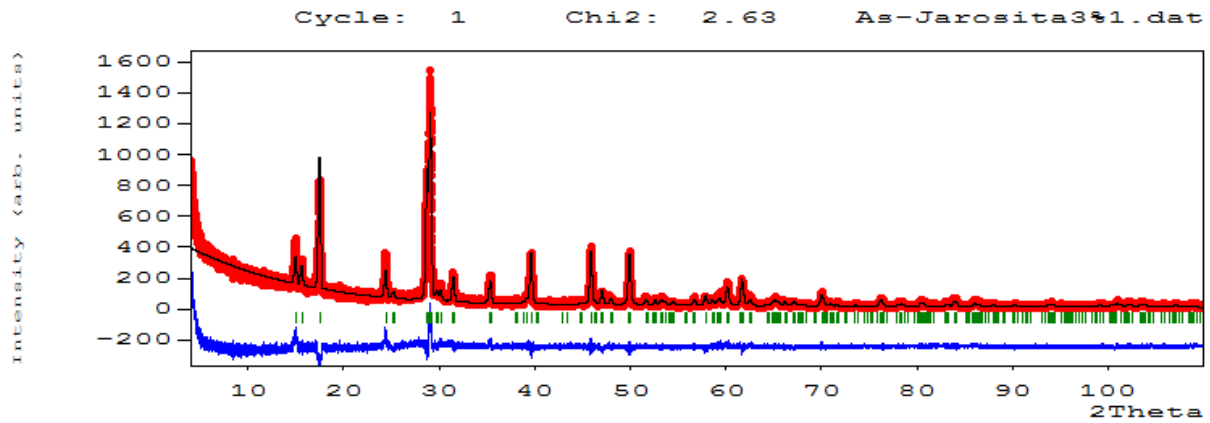
Na-jarosita.



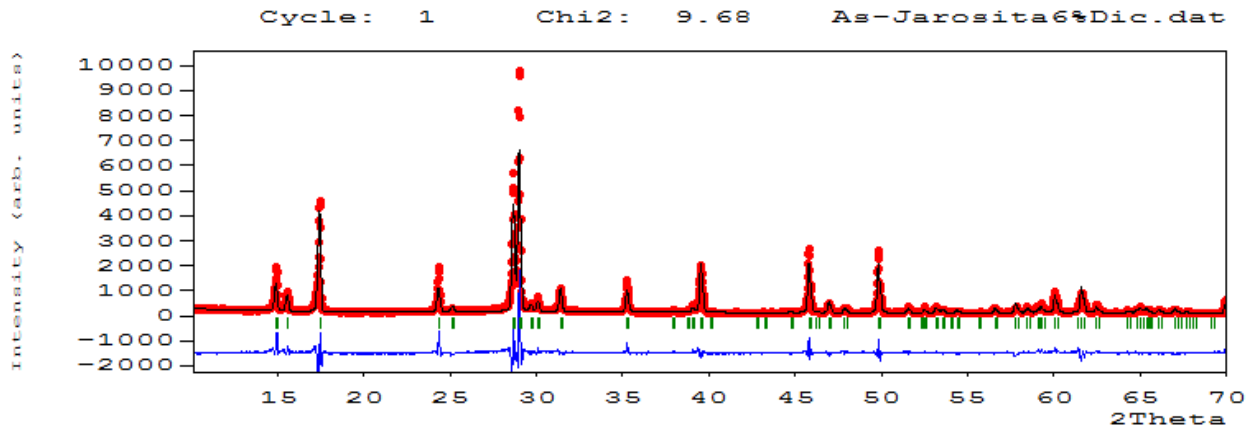
Pb-jarosita.



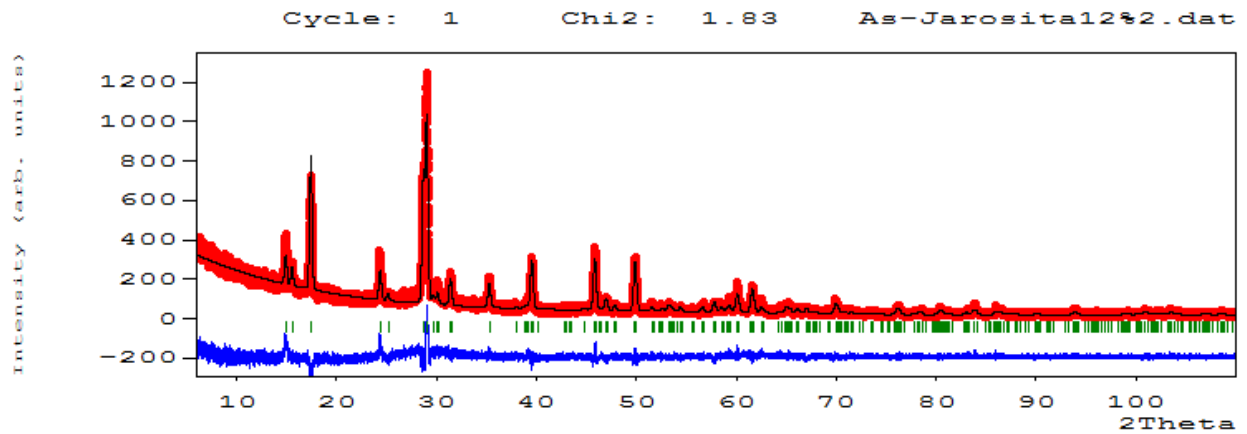
As0.071-jarosita.



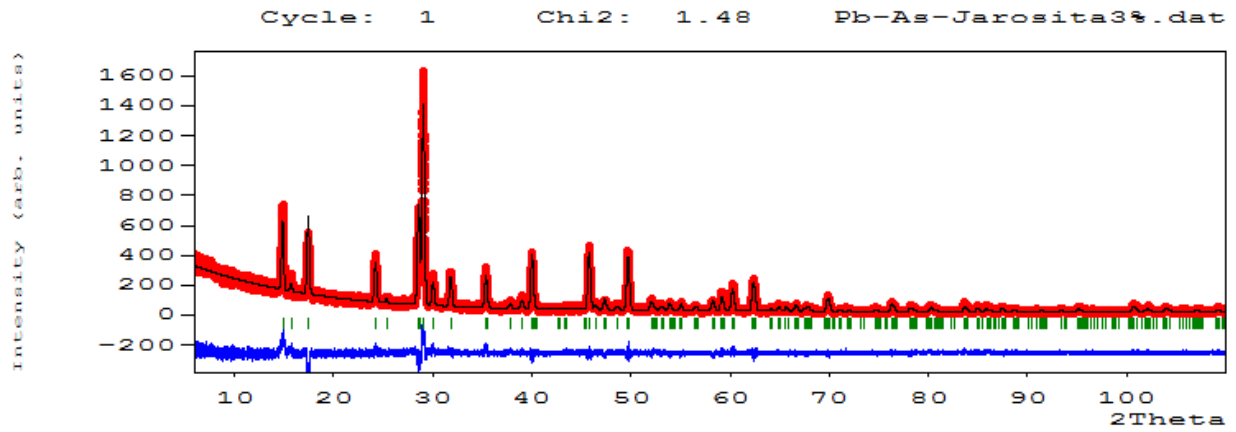
As0.14-jarosita.



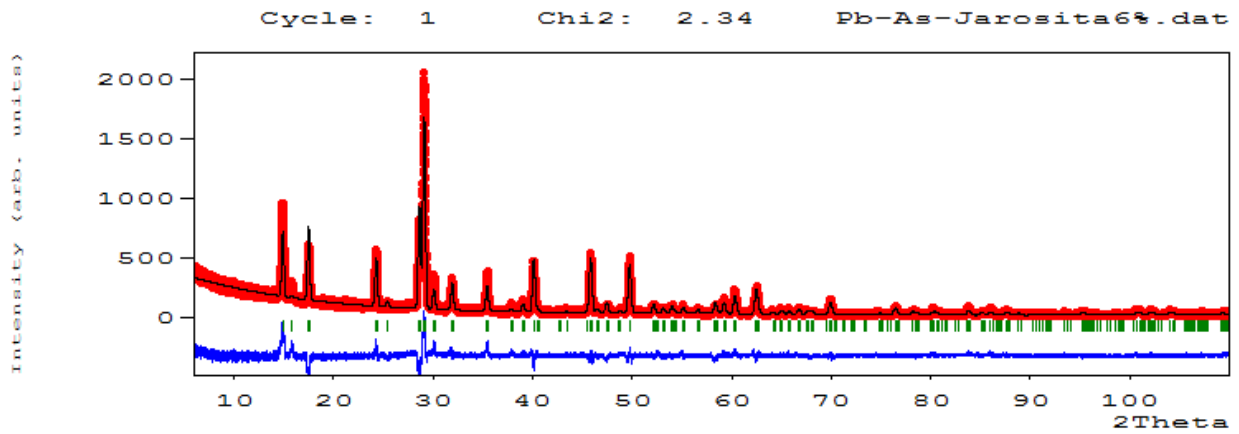
As0.32-Jarosita.



Pb0.18-As0.14-Jarosita.



Pb0.16-As0.23-Jarosita.



Pb0.22-As0.40-Jarosita.

