

MOVILIDAD DE METALES EN JALES PROCEDENTES DEL DISTRITO MINERO DE GUANAJUATO, MÉXICO

Magdalena RAMOS-GÓMEZ¹, Javier AVELAR¹, Alejandro MEDEL-REYES², Laura YAMAMOTO¹, Luis GODINEZ², Marcela RAMIREZ¹, Ricardo GUERRA³ y Francisco RODRÍGUEZ^{2*}

¹ Laboratorio de Estudios Ambientales, Departamento de Fisiología y Farmacología, UAA, Av. Universidad 904, Aguascalientes, México

² Subdirección de Investigación, Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica, S. C. Sanfandila, Querétaro, México. *Autor responsable: frodriguez@cideteq.mx

³ Dirección de Investigación, CIATEC A.C., Centro de Innovación Aplicada en Tecnologías Competitivas. Omega 201, Fracc. Industrial Delta, CP 37545, León Guanajuato

(Recibido mayo 2010, aceptado octubre 2011)

Palabras clave: jal, presa de jales, metales, potencial de lixiviación, caracterización, fraccionamiento

RESUMEN

Se realizó la caracterización de tres jales del distrito minero de Guanajuato: uno abandonado hace 20 años (Presa Abandonada), uno reciente (Presa en Operación) y un jal proveniente de la mezcla de diferentes compañías (Presa Mezcla). Los tres jales presentaron carácter alcalino, condiciones aerobias con tendencias oxidantes, bajo contenido de humedad, muy baja capacidad de intercambio catiónico y ausencia de materia orgánica. Estas condiciones limitan la lixiviación de metales. Los análisis mineralógicos mostraron que los jales están constituidos mayoritariamente por cuarzo, calcita y magnetita. Los jales provenientes de la Presa Mezcla presentaron las mayores concentraciones totales (mg/kg) de Mn (1042.8), Al (12919.8), Fe (23911.3), Cr (71.3), Pb (24.6) y Cu (19.8). El Zn se encontró en mayor concentración en los jales de la Presa Abandonada (53.3 mg/kg). No se observaron concentraciones significativas de Cd y Hg, pero se detectó Pb (24.6 mg/kg) y Cr (71.4 mg/kg). Las pruebas de lixiviación indicaron que ninguno de los metales lixivió en porcentajes mayores al 0.1 %. En consecuencia, los jales estudiados no representan un riesgo ambiental. La escasa lixiviación de metales fue consistente con las condiciones fisicoquímicas imperantes, la naturaleza mineralógica de los residuos, el bajo potencial de generación de drenaje ácido y el alto grado de estabilidad observado en los estudios de fraccionamiento de metales.

Key words: tailings, tailings dam, metals, leaching potential, characterization, and fractionation

ABSTRACT

Characterization of different tailings from the mining district of Guanajuato, México were carried out, including a tailing from an abandoned dam 20 years ago, a dam in operation and another coming from the mixture of different companies. The three tailings presented alkaline conditions, normal salinity, aerobic environment with oxidative tendency, low humidity, very low capacity of cationic exchange, and absence of organic matter. These conditions restrict the metal mobility. The mineralogical analysis showed that the tailings contained mainly quartz, calcite and magnetite. Tailings com-

ing from the mixture of different companies had greater total concentrations (mg/kg) of Mn (1042.8), Al (12919.8), Fe (23911.3), Cr (71.3), Pb (24.6) and Cu (19.8). The highest concentration of Zn was observed at the abandoned tailing (53.3 mg/kg). No significant concentrations of Cd and Hg were observed, although Pb (24.6 mg/kg) and Cr (71.4 mg/kg) were detected. Leaching tests indicated that metals cannot be leached in percentages higher than 0.1%, and so these tailings do not represent an environmental risk. The low leaching of metals in the studied tailings was consistent with the mineralogical and physicochemical prevailing conditions, the low acid drainage generation potential and the high degree of stability observed in the tests of metals fractionation.

INTRODUCCIÓN

El Distrito Minero de Guanajuato se localiza en la porción centro occidental del estado del mismo nombre. Tiene una longitud de 20 km y una anchura de 16 km (320 km²), se considera un sistema epitermal clásico de baja sulfuración (Heald *et al.* 1987). Cuenta con 126 localidades, de las cuales 87 son yacimientos de minerales metálicos que explotan principalmente oro, plata, plomo, zinc y cobre. Una vez concentrados los minerales que contienen los metales con valor comercial, el residuo de la trituración y molienda es vertido en depósitos, de los cuales el municipio de Guanajuato tiene 31, que cubren una superficie de 81.9 ha y contienen 40.3 millones de toneladas de jal. Once depósitos contienen jales que se generaron en procesos de cianuración, construidos entre 1905 y 1946 y actualmente cuatro de ellos están muy erosionados; el resto (20) son presas de jales procedentes de procesos de flotación (Ramos-Arroyo y Siebe-Grabach 2006, Mendoza-Amézquita *et al.* 2006).

Debido a que los jales están expuestos al intemperismo, los minerales que contienen pueden ser afectados por diferentes procesos, como reacciones de óxido-reducción, de ácido base, hidrólisis, adsorción-desorción, etc., que pueden modificar la movilidad, biodisponibilidad y toxicidad de los metales contenidos, derivando en su liberación y subsecuente acumulación e infiltración. La movilidad de los metales es afectada por diversos parámetros fisicoquímicos, especialmente por el pH, salinidad, textura, capacidad de intercambio catiónico, potencial redox y composición mineralógica. De acuerdo con la Norma Oficial Mexicana NOM-141-SEMARNAT-2003, la peligrosidad de un jal aumenta en función del incremento en el potencial de lixiviación de metales o de elementos tóxicos solubles en agua (Ramos-Arroyo y Siebe-Grabach 2006, Martín-Romero *et al.* 2008, Navarro y Martínez 2008, Rodríguez *et al.* 2009).

Estudios previos en el distrito minero de Guanajuato han mostrado que estos jales están consti-

tuidos mayoritariamente por cuarzo, feldespatos, calcita, covelita, magnetita y pirita. Generalmente presentan valores de pH alcalinos (7-8), ausencia de materia orgánica y la proporción entre sulfuros y carbonatos no favorece la producción de drenaje ácido de minas. Se han reportado concentraciones de metales en los siguientes intervalos (mg/kg): 0 a 36 de As; 3.5 a 12 de Cr; 37 a 429 de Cu; 11 676 a 12 185 de Fe; 509 a 862 de Mn; 13 a 178 de Pb y 36 a 448 de Zn (Mendoza-Amézquita *et al.* 2006, Ramos-Arroyo y Siebe-Grabach 2006, Medel *et al.* 2008).

La presencia de concentraciones elevadas de metales en jales mineros no implica que representen un riesgo potencial para el ambiente y la población, ya que se requiere que estos metales estén en fracciones disponibles para que puedan movilizarse, lixivarse y contaminar otros medios abióticos o para ser absorbidos por los organismos vivos (biodisponibilidad). Para estimar la movilidad y el potencial de lixiviación de los metales, es necesario determinar la distribución de sus especies químicas entre fracciones de distinta naturaleza fisicoquímica, o bien su asociación con los distintos constituyentes del suelo. A esta distribución se le ha denominado fraccionamiento y se ha comprobado que tiene una relación directa con el comportamiento geoquímico y la movilidad de los metales en condiciones naturales, dado que los procedimientos de extracción secuencial proporcionan información cualitativa que permite realizar predicciones de la movilización, transporte y el posible riesgo de biodisponibilidad de metales pesados (Cleverger 1990, Nirel y Morel 1990, López-Julián y Mandado-Collado 2002, García-Meza *et al.* 2006).

La extracción secuencial con agentes químicos selectivos ha sido utilizada para estudiar el fraccionamiento de metales en sedimentos y suelos (Tessier *et al.* 1979, Land *et al.* 2002, García-Rico *et al.* 2004, Gutierrez-Ruiz *et al.* 2007, Liu *et al.* 2010), lodos residuales y biosólidos (Brunori *et al.* 2005, González-Flores *et al.* 2009) y jales mineros (Cleverger 1990,

Méndez y Armienta 2003, Sung-Ahn *et al.* 2005, García-Meza *et al.* 2006, Anju *et al.* 2010, Figueroa *et al.* 2010). Cuando los metales se encuentran unidos fuertemente a una fracción química (fracción residual), su estabilidad es muy alta y su conversión a formas solubles requiere condiciones ambientales muy drásticas, que normalmente no ocurren en la naturaleza. Si la mayor proporción de los metales se encuentra en esta fracción residual, implica una muy baja movilidad y en consecuencia se reduce el riesgo de biodisponibilidad y toxicidad (Tessier *et al.* 1979, Pérez-Cid *et al.* 1999, Sauquillo *et al.* 2003, Brunori *et al.* 2005, Pérez-González 2005, González-Flores *et al.* 2009).

El objetivo del presente trabajo fue estudiar la movilidad potencial de los metales presentes en jales de distinta naturaleza del distrito minero de Guanajuato. Con el propósito de establecer el efecto sobre la movilidad de los metales de dos décadas de intemperismo, se evaluaron residuos de una misma presa de jales en dos zonas, la primera con residuos recientes (Presa en Operación) y la segunda con residuos depositados hace 20 años (Presa Abandonada). Con la finalidad de estudiar un residuo heterogéneo, representativo de jales de naturaleza diversa, fue seleccionada una presa que recibe residuos de diferentes compañías mineras (Presa Mezcla). Se determinaron los principales factores fisicoquímicos relacionados con la movilidad de metales y la composición mineralógica de los residuos; la concentración total, el potencial de lixiviación a diferentes pH y el fraccionamiento de los metales.

MATERIALES Y MÉTODOS

Se realizó una caracterización fisicoquímica de los jales, determinando los principales factores relacionados con la movilidad de metales. Se estudiaron las características mineralógicas de los jales en busca de minerales de tipo sulfuro, los cuales se asocian al drenaje ácido de mina (DAM). Se determinó el contenido total de metales en los residuos. Para estudiar la influencia del pH sobre la movilidad de los metales, se realizaron ensayos de potencial de lixiviación utilizando soluciones extractantes con pH de 4, 5, 7 y 9. Con el propósito de estimar la capacidad de generación de ácido de los jales, se determinó el potencial de neutralización (PN) y el potencial de acidez (PA). Finalmente se llevó a cabo una extracción secuencial para conocer el fraccionamiento de los metales y estimar su asociación con los distintos constituyentes de los jales.

a) Muestreo

Se tomaron muestras compuestas de cada presa, considerando cinco sitios visualmente distintos y tomando como criterio de selección las diferencias de textura y el color superficial (Volke y Velasco 2002). En cada sitio se llevó a cabo un muestreo simple aleatorio (USEPA 1993). El material resultante se mezcló en una cubierta de plástico y se homogeneizó por el método del cuarteo.

b) Caracterización fisicoquímica y mineralógica

Se determinaron los principales factores relacionados con la movilidad de metales: pH y conductividad en agua, empleando una relación 1:5 (peso/volumen) y siguiendo el procedimiento descrito en el método 9045C de la USEPA (USEPA 2000); capacidad de intercambio catiónico (CIC) por el método de NH_4Ac . 1N, pH 7 (Robledo-Santoyo 1997); potencial redox en solución (APHA-AWWA-WPCF 1998); humedad por el método gravimétrico-secado en estufa (Robledo-Santoyo 1997) y contenido de materia orgánica por el método de Walkley-Black (Robledo-Santoyo 1997). Todas las determinaciones analíticas empleadas se desarrollaron bajo los controles de calidad y recomendaciones de los Métodos Normalizados (APHA-AWWA-WPCF 1998).

Las características mineralógicas fueron determinadas mediante la técnica de DRX, utilizando un difractómetro Marca Broker aXS modelo D8 Advance, con rango de medición de 2θ 5 a 65°, a una velocidad de barrido de 2°/min.

c) Pruebas de potencial de lixiviación

Para determinar el potencial de lixiviación se utilizó una modificación al protocolo de Mendez (2003), que consistió en colocar en agitación al sustrato (jal) mezclado con agua meteórica (desmineralizada a pH 5-5.5) en una proporción de 1:2 por 4 h. Posteriormente se trasladó la suspensión a una minicelda de alteración, se dejó en inundación por 3 h y finalmente se obtuvieron los lixiviados por filtración al vacío. Para determinar la influencia del pH sobre la liberación del metal, se llevó a cabo el mismo procedimiento, ensayando tres diferentes soluciones extractantes: agua desmineralizada a pH 4, 7 y 9.

Para determinar la concentración de metales pesados en estos lixiviados se utilizó una digestión a reflujo abierto en parrilla, empleando ácido nítrico (HNO_3 Instra al 70 %), de acuerdo con el método analítico 3030-E de los métodos estandarizados (APHA-AWWA-WPCF 1998). El metal liberado se cuantificó por espectrofotometría de absorción

atómica, en la modalidad apropiada (llama, vapor frío y horno de grafito), dependiendo del metal y la sensibilidad requerida, de acuerdo con los métodos estandarizados.

Pruebas de balance ácido-base (ABA)

Para establecer la capacidad de generación de ácido de los jales, se determinó el PN y el PA siguiendo la prueba modificada de balance ácido-base, conforme a lo especificado por la norma NOM-141-SEMARNAT-2003 (SEMARNAT 2003). Si la relación (PN)/(PA) es menor a 1.2, se considera generador potencial de ácido.

d) Extracción secuencial por el método de Tessier

El fraccionamiento de metales se realizó de acuerdo con una modificación al método de extracción secuencial de Tessier *et al.* (1979), obteniendo cinco fracciones:

1. *Intercambiable*: las muestras se sometieron a una extracción utilizando 16 mL de MgCl_2 1M (pH 7), con agitación continua por una hora a temperatura ambiente; se centrifugó y se recuperó el sobrenadante para cuantificación de metales.
2. *Ligada a carbonatos*: el residuo 1 fue sometido a extracción utilizando 16 mL de NaOAc 1M (pH 5), se agitó por 5 h a temperatura ambiente, se centrifugó y se recuperó el sobrenadante para cuantificación de metales.
3. *Ligada a óxidos Fe y Mn*: el residuo 2 se extrajo con 40 mL de $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ 25% v/v OHAc, se dispuso a baño maría a 90 °C por 4 h con agitación constante, se centrifugó y se recuperó el sobrenadante para cuantificación de metales.
4. *Ligada a materia orgánica y sulfuros secundarios*: el residuo 3 se extrajo con 6 mL de HNO_3 0.02 M, más 10 mL de H_2O_2 al 30% (pH 2), se dispuso a baño maría a 80 °C por 2 h; posteriormente se adicionaron otros 6 mL de H_2O_2 al 30 % (pH 2) y

se colocó de nuevo a baño maría a 85 °C por 3 h, se dejó enfriar y se agregaron 10 mL de acetato de amonio 3.2 M en 20 % v/v HNO_3 , se colocó en agitación por 30 min; se recuperó el sobrenadante y se aforó a 50 mL para cuantificación de metales.

5. *Residual*. Metales contenidos en el residuo 4.

e) Cuantificación de metales: Al, As, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb y Zn.

Para determinar las concentraciones de metales totales y la concentración de metales en los sobrenadantes de cada fracción de la extracción secuencial, se siguió el procedimiento de digestión descrito en el método de la USEPA 3052 (USEPA 2009). Las muestras se homogeneizaron y tamizaron hasta obtener una granulometría inferior a la malla 200. Posteriormente se utilizó el sistema de digestión por microondas (CEN-MARS-X) en dos etapas, usando como mezcla de digestión la combinación de ácido fluorhídrico (HF) concentrado, ácido nítrico (HNO_3) concentrado y ácido clorhídrico (HCl) concentrado; esta mezcla se digirió por 30 min a 100 % de poder. En una segunda etapa de digestión se agregó ácido bórico (H_3BO_3) al 4 % v/v y se digirió por 10 min a 100 % de poder. La solución resultante se aforó a 50 mL con agua bidestilada y se llevó a cabo la cuantificación de metales por espectrofotometría de absorción atómica en llama, usando un equipo Perkin-Elmer 100 con lámparas de cátodo hueco. Todas las determinaciones analíticas se desarrollaron bajo los controles de calidad y recomendaciones de los Métodos Normalizados (APHA-AWWA-WPCF 1998): muestra fortificada al azar (porcentaje de recuperación entre 85 y 115 %), duplicados al azar (coeficiente de variación menor al 15 %). La exactitud se determinó empleando el Material de Referencia NIST SRM-8704 (sedimentos del cauce del río Búfalo SRM-8704). En el **cuadro I** se presentan los datos de exactitud, precisión y límites de detección.

CUADRO I. EXACTITUD Y LÍMITES DE DETECCIÓN EN LA DETERMINACIÓN DE METALES

| | | Elementos | | | | | | | |
|----------------------|-----------------------------------|------------------|-------|-------|-------|-------|------|-------|-------|
| | | Al | Fe | Cu | Cr | Mn | Ni | Pb | Zn |
| Exactitud | Valor certificado RM-8704 (%) | 6.10 | 3.97 | | | | | | |
| | Valor certificado RM-8704 (mg/kg) | | | | 121.9 | 544 | 42.9 | 150 | 408 |
| | Valor obtenido (%) | 6.00 | 4.00 | 0 | | | | | |
| | Valor obtenido (mg/kg) | | | | 109.8 | 537.8 | 43.1 | 150.0 | 397.5 |
| | | Recuperación (%) | 98.4 | 100.8 | 100 | 90.1 | 98.9 | 95.8 | 100 |
| Límites de detección | Soluble (mg/L) | 0.130 | 0.025 | 0.024 | 0.023 | 0.012 | | 9.0 | 0.005 |
| | Total (mg/kg) | 2.8 | 0.50 | 2.8 | 0.40 | 0.20 | 0.46 | 1.4 | 0.40 |

CUADRO II. FACTORES FISICOQUÍMICOS RELACIONADOS CON LA MOVILIDAD DE METALES EN TRES RESIDUOS DEL DISTRITO MINERO DE GUANAJUATO (PRESA MEZCLA, PRESA EN OPERACIÓN Y PRESA ABANDONADA)

| | pH | CIC (Cmol/kg) | Potencial redox (mV) | % Humedad | Conductividad (μ S/cm) | % M. orgánica |
|--------------------|-----|------------------|-------------------------|--------------|--------------------------------|------------------|
| Presa Mezcla | 8.7 | 0.6 | 12.0 | 28.6 | 218.0 | 0.0 |
| Presa en Operación | 8.5 | 0.6 | 35.2 | 24.1 | 139.4 | 0.0 |
| Presa Abandonada | 8.7 | 0.5 | 21.6 | 12.6 | 112.9 | 0.0 |

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los tres jales estudiados (presas Mezcla, en Operación y Abandonada) presentaron carácter alcalino (pH superior a 8.5); valores de conductividad entre los 112.9 a 218.0 μ S/cm; condiciones aerobias con tendencias oxidantes (potencial redox superior a 10 mV); contenido de humedad inferior al 30 %; capacidad de intercambio catiónico menor a 1 Cmol/kg y ausencia de materia orgánica (**Cuadro II**). En términos generales, estas condiciones fisicoquímicas no favorecen la movilidad de los metales.

El pH es el factor más influyente en la movilización de metales debido a las reacciones de hidrólisis de los cationes, provocando un aumento de la solubilidad y por tanto de la movilidad de los metales de forma inversamente proporcional al pH del jal; de tal manera que a pH neutros y básicos se encuentran minerales poco solubles. Aunado a las condiciones básicas de los jales, el potencial redox, el segundo parámetro más influyente en la movilidad de metales, mostró condiciones aerobias con tendencias oxidantes, lo cual favorece los fenómenos de adsorción de metales a los óxidos, nitratos o sulfatos presentes en la matriz del sustrato. Adicionalmente, valores de conductividad elevados favorecen la acomplejación de los metales, dado que implican un elevado contenido salino y por tanto de aniones acomplejantes. En contraste, la baja capacidad de intercambio catiónico presentada por los jales favorece la posibilidad de movilización de los metales; sin embargo, la baja solubilidad de los metales a pH alcalino limita severamente su movilidad (García y Dorronsoro 2002, Pérez-González 2005).

El resultado del análisis mineralógico (**Fig. 1**), el cual depende de la naturaleza metalogénica del yacimiento, mostró que los tres jales estudiados están constituidos principalmente por silicatos, fundamentalmente cuarzo (SiO_2) y carbonatos, mayoritariamente calcita (CaCO_3). Se encontró también magnetita y en muy baja proporción covelita (Cu_2S). La importante presencia de calcita, así como la baja concentración de minerales de sulfuros, implican muy baja probabilidad de generación de acidez, debido a la capacidad de neutralización de la calcita; lo

cual coincide con el pH alcalino mostrado por los tres jales (Nicholson *et al.* 1998, Mendoza-Amézquita *et al.* 2006).

De acuerdo con la NOM-141 (SEMARNAT-2003), el criterio de generación de drenaje ácido se establece por la relación entre el potencial de acidez (PA) y el de neutralización (PN); de tal manera que una relación PN/PA mayor a 1.2 implica que los jales no son generadores de drenaje ácido. Los resultados presentados en el **cuadro III** muestran que en los tres jales estudiados la relación PN/PA es muy superior a 1.2, lo cual implica que actualmente no son generadores de drenaje ácido. Sin embargo, en el futuro, una vez consumida la calcita, puede generarse drenaje ácido. Estos resultados coinciden con estudios previos sobre el bajo potencial de generación de drenaje ácido de los residuos del distrito minero de Guanajuato (Carrillo-Chávez *et al.* 2003, Mendoza-Amézquita *et al.* 2006).

La **figura 2** muestra el contenido de metales de los residuos mineros estudiados. Los tres jales presentaron concentraciones significativas de Al, Mn, Fe, Cu, Zn, Ni, Pb y Cr. Los metales presentes en mayor concentración en los tres residuos fueron Fe, Al y Mn. Los jales de la Presa Mezcla presentaron las mayores concentraciones totales (mg/kg) de Mn (1042.8), Al (12919.8), Fe (23911.3), Cr (71.3), Pb (24.6) y Cu (19.8). En contraste, la Presa Abandonada presentó el nivel más alto de Zn (53.3 mg/kg). En ninguno de los jales se encontró Cd, As y Hg. Estos resultados son similares a estudios previos realizados en la Presa Mezcla (Mendoza-Amézquita *et al.* 2006).

Los resultados de las pruebas de lixiviación utilizando miniceldas de alteración (**Cuadro IV**) no mostraron movilidad significativa de metales, tanto en los residuos recientes (Presa en Operación) como en los residuos que han sufrido el efecto de dos décadas de intemperismo (Presa Abandonada). Los jales de la Presa Mezcla tampoco presentaron lixiviación significativa de metales. A pesar del importante contenido de metales en estos residuos, los porcentajes de lixiviación en los tres jales fueron inferiores al 1 %, aun cuando se ensayaron soluciones extractantes con diferentes pH (4, 5, 7 y 9). Estos resultados son congruentes con las condiciones poco favorables

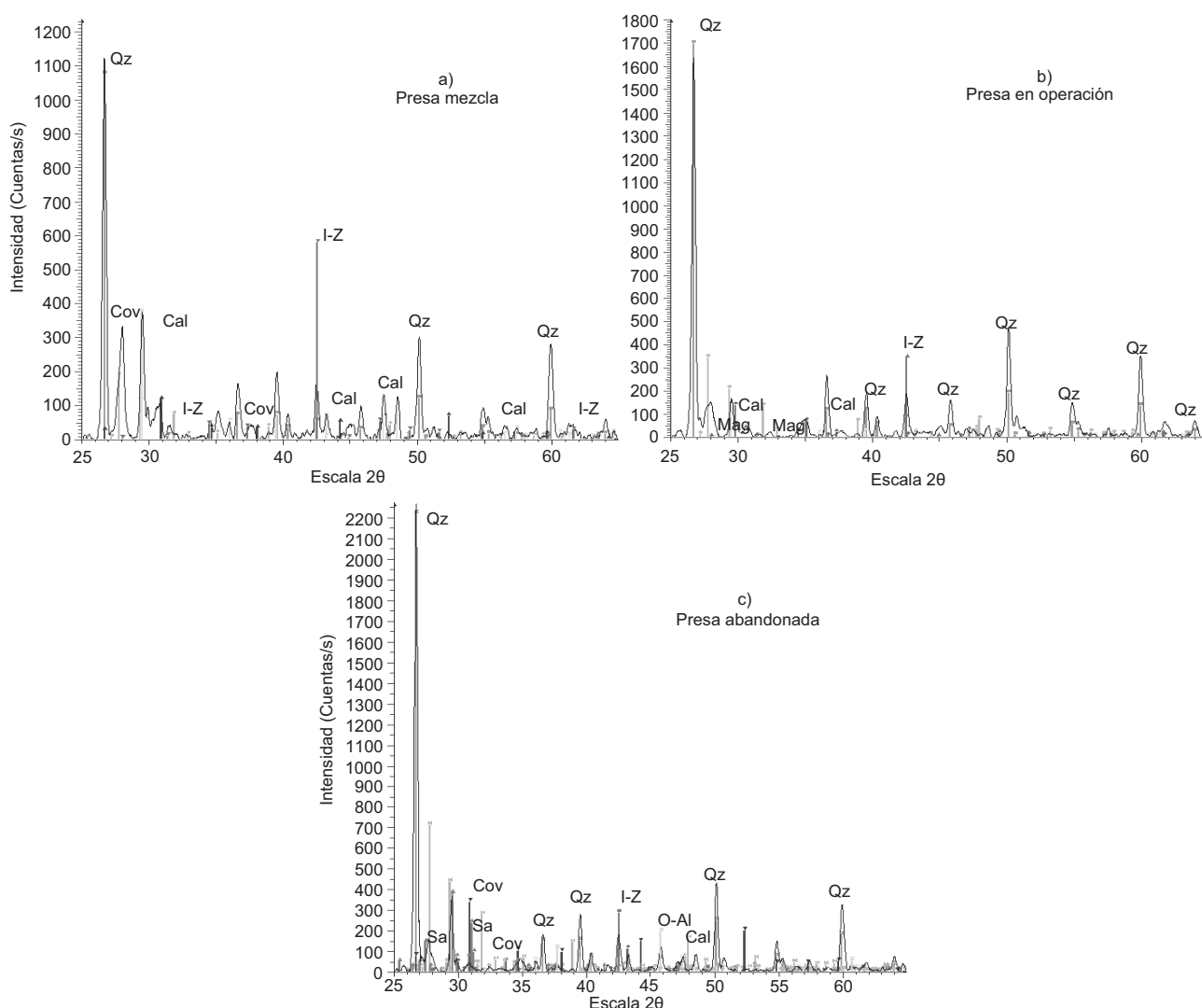


Fig. 1. Espectros de difracción de rayos X de jales correspondientes a la Presa Mezcla (a): Cuarzo-Qz (SiO_2), Covelita-Cov (CuS), Calcita-Cal (CaCO_3), $\text{Fe}_3\text{Zn}_{10}$ (I-Z); la Presa en Operación (b): Cuarzo-Qz (SiO_2), Covelita-Cov (CuS), Calcita-Cal (CaCO_3), $\text{Fe}_3\text{Zn}_{10}$ (I-Z); y a la Presa Abandonada (c): Cuarzo-Qz (SiO_2), Calcita-Cal (CaCO_3), $\text{Fe}_3\text{Zn}_{10}$ (I-Z) y Magnetita-Mag (Fe_3O_4).

CUADRO III. RESULTADOS DE LA PRUEBA BALANCE ÁCIDO-BASE EN LOS JALES DE LAS PRESAS MEZCLA, EN OPERACIÓN Y ABANDONADA

| | PN kg CaCO_3 /Ton | PA kg CaCO_3 /Ton | Relación PN/PA |
|--------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------|
| Presa mezcla | 98.74 | 0.016 | 6171 |
| Presa en Operación | 94.23 | 2.4 | 39.26 |
| Presa Abandonada | 98.19 | 1.53 | 64.0 |

para la movilidad de los metales de los ensayos de caracterización fisicoquímica (**Cuadro II**) y con las condiciones mineralógicas imperantes (**Fig. 1**), en particular la importante presencia de calcita, lo cual

implica la ausencia de condiciones geoquímicas para la liberación de los metales.

Los cambios de pH en la solución extractante (**Cuadro IV**) no tuvieron influencia significativa sobre la movilidad de los metales. Incluso a pH ácido los metales no fueron lixiviados de los jales; lo cual es indicador de la estabilidad de los metales bajo las condiciones imperantes de los jales que los contienen. La importante presencia de calcita y en consecuencia el elevado potencial de neutralización de los residuos estudiados, explica la reducida lixiviación de metales incluso con soluciones extractantes ácidas (pH 4).

En términos generales, el fraccionamiento de metales en los tres jales estudiados (**Cuadro V**) coincide con la reducida movilidad de metales observada en las pruebas de lixiviación. Los porcentajes de metales en

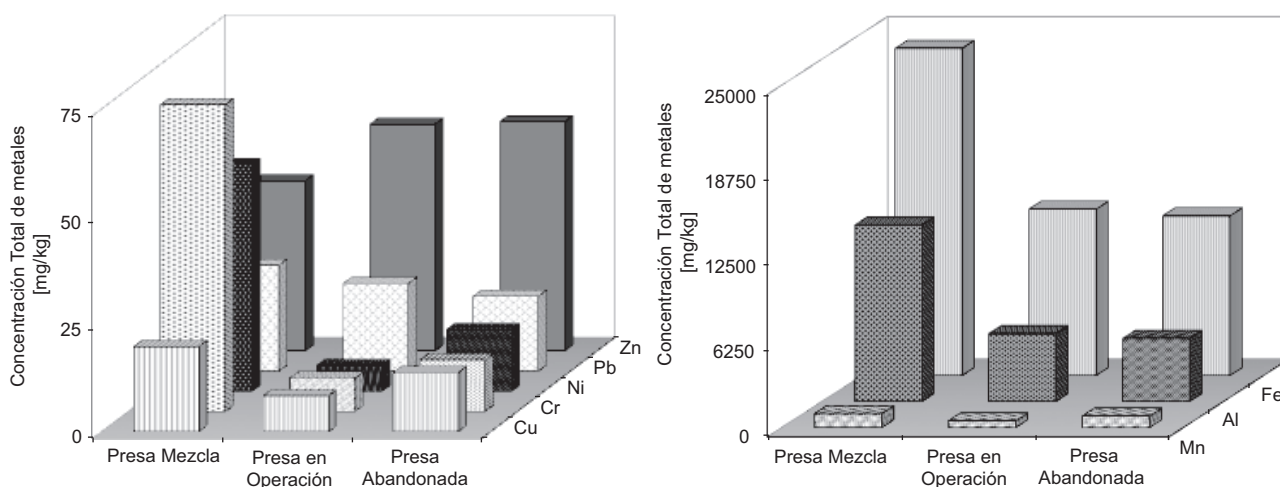


Fig. 2. Concentración total de metales Mn, Zn, Fe, Al, Cu, Pb, y Cr (mg/kg) en jales de la Presa Mezcla, Presa en Operación y Presa Abandonada del distrito minero de Guanajuato

la fracción intercambiable fueron normalmente inferiores al 10 %. Las excepciones más notables fueron el Zn en la Presa Mezcla (25.2 %) y el Mn en la Presa en Operación (19.2 %). En el 67 % de los ensayos de fraccionamiento, los metales se encontraron mayoritariamente distribuidos (70 % o más) en las tres fracciones más estables (ligada a óxidos de Fe y Mn, ligada a sulfuros secundarios y residual). No obstante, algunos metales presentaron porcentajes muy significativos, entre 25 y 67 %, en las dos fracciones menos estables (intercambiable y ligada a carbonatos). Este fue el caso del Ni y Zn en la Presa Mezcla; el Cu, Mn, Ni, Pb y Zn en la Presa en Operación y el Cu, Ni, Pb y Zn en la Presa Abandonada. De acuerdo con los resultados de los ensayos de fraccionamiento, los metales más susceptibles de movilizarse en los tres

jales del distrito minero de Guanajuato estudiados son el Zn y el Ni, seguidos por Pb, Cu y Mn. Por el contrario, los metales menos susceptibles de movilizarse en estos residuos, dada su distribución mayoritaria en las fracciones más estables, fueron el Fe, Cr y Al. En este mismo contexto, los jales más estables fueron los correspondientes a la Presa Mezcla y los menos estables los residuos de la Presa en Operación.

No se observó correlación alguna entre el potencial de lixiviación (**Cuadro IV**) y el fraccionamiento de los metales (**Cuadro V**). Incluso los metales que presentaron un elevado porcentaje en la fracción intercambiable, como el Zn (25.2 %) en la Presa Mezcla y el Mn (19.2 %) de la Presa en Operación, no lixiviaron significativamente en ninguno de los valores de pH ensayados (4, 5, 7 y 9). El elevado potencial

CUADRO IV. PORCENTAJES DE LIXIVIACIÓN EN MINICELDAS DE ALTERACIÓN, UTILIZANDO SOLUCIONES EXTRACTANTES CON DIFERENTES VALORES DE pH (4, 5, 7 Y 9), EN JALES DE LAS PRESA MEZCLA, PRESA EN OPERACIÓN Y PRESA ABANDONADA.

| | pH | Porcentaje de lixiviación | | | | | | | |
|--------------------|----|---------------------------|------|------|------|------|------|------|------|
| | | Al | Cr | Cu | Fe | Mn | Ni | Pb | Zn |
| Presa Mezcla | 4 | 0.17 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.00 | 0.00 | 0.14 | 0.02 |
| | 5 | 0.02 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.11 | 0.02 | 0.24 | 0.24 |
| | 7 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| | 9 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.01 | 0.00 | 0.04 | 0.00 | 0.00 |
| Presa en Operación | 4 | 0.12 | 0.07 | 0.02 | 0.05 | 0.40 | 0.10 | 0.81 | 0.25 |
| | 5 | 0.01 | 0.39 | 0.00 | 0.00 | 0.11 | 0.06 | 0.04 | 0.08 |
| | 7 | 0.06 | 0.03 | 0.00 | 0.02 | 0.05 | 0.07 | 0.01 | 0.04 |
| | 9 | 0.00 | 0.02 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| Presa Abandonada | 4 | 0.03 | 0.02 | 0.00 | 0.06 | 0.08 | 0.50 | 0.02 | 0.01 |
| | 5 | 0.01 | 0.00 | 0.00 | 0.01 | 0.04 | 0.00 | 0.03 | 0.10 |
| | 7 | 0.04 | 0.00 | 0.00 | 0.03 | 0.06 | 0.30 | 0.05 | 0.00 |
| | 9 | 0.00 | 0.01 | 0.00 | 0.01 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |

de neutralización de los residuos mineros estudiados (**Cuadro IV**) permite explicar esta falta de correlación. Aun con el empleo de soluciones extractantes ácidas (pH 4), el alto potencial de neutralización de los jales garantiza condiciones alcalinas e impide la solubilización de los metales, incluso aquellos presentes en la fracción intercambiable. Las condiciones oxidantes que favorecen la adsorción de los metales y la significativa concentración de aniones acomplejantes, derivado de la importante presencia de sales que implica una conductividad elevada (**Cuadro II**), contribuyen a la reducida movilidad de los metales.

A partir de los ensayos de fraccionamiento de metales (**Cuadro V**), pudo observarse que la consecuencia de 20 años de intemperismo resultó en una mayor estabilidad de los residuos mineros. Con excepción del Zn, el fraccionamiento del resto de los metales mostró una distribución en formas más estables en la Presa Abandonada, con respecto a la Presa en Operación. El Al, Cr, Cu, Fe, Ni y Pb mostraron un significativo incremento en la fracción residual de la Presa Abandonada. Por su parte, el Mn presentó un desplazamiento de las fracciones intercambiable y ligada a carbonatos,

hacia la fracción ligada a óxidos de Fe y Mn. En contraste, Al, Cr y Fe presentaron incrementos parciales regresivos de la fracción ligada a carbonatos.

Hay dos posibilidades para explicar la mayor distribución de los metales en las fracciones más estables de los residuos con 20 años de intemperismo, con respecto a los jales recientes. La primera implica que las fracciones menos estables fueron previamente lixiviadas, quedando como remanente las fracciones más estables. Sin embargo, un proceso significativo de lixiviación de los metales tendería a disminuir su concentración total en los jales. Puede observarse en la **figura 2** que esta situación no ocurrió; los residuos de la Presa Abandonada presentaron concentraciones de metales muy similares e incluso superiores a los jales de la Presa en Operación. En consecuencia, no se encontró evidencia de lixiviación significativa de metales en los residuos de la Presa Abandonada. El casi nulo potencial de lixiviación (**Cuadro IV**), las condiciones físicoquímicas poco favorables para la movilización de los metales (**Cuadro II**), la importante presencia de calcita (**Fig. 1**) y el alto potencial de neutralización (**Cuadro III**) observados en ambos residuos (recientes

CUADRO V. DISTRIBUCIÓN PORCENTUAL DE METALES EN LAS FRACCIONES: INTERCAMBIABLE, LIGADA A CARBONATOS, LIGADA A ÓXIDOS DE Fe Y Mn, LIGADA A SULFUROS SECUNDARIOS Y MATERIA ORGÁNICA Y RESIDUAL; DE LOS JALES DE LA PRESA MEZCLA, PRESA EN OPERACIÓN Y PRESA ABANDONADA DEL DISTRITO MINERO DE GUANAJUATO

| Fracción | Distribución porcentual Presa Mezcla | | | | | | | |
|----------------|---|------|------|------|------|------|------|------|
| | Al | Cr | Cu | Fe | Mn | Ni | Pb | Zn |
| Intercambiable | 2.8 | 3.4 | 2.9 | 0.6 | 3.5 | 6.8 | 8.3 | 25.2 |
| Carbonatos | 0.9 | 0.4 | 6.3 | 4.1 | 2.2 | 20.4 | 3.1 | 38.3 |
| Óxidos | 84.0 | 38.1 | 54.1 | 53.0 | 64.8 | 2.8 | 34.8 | 0.0 |
| Sulfuros | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.5 | 0.0 | 0.0 | 4.8 |
| Residual | 5.4 | 45.2 | 13.8 | 28.5 | 27.6 | 58.6 | 38.9 | 24.7 |
| Fracción | Presa en Operación | | | | | | | |
| | Al | Cr | Cu | Fe | Mn | Ni | Pb | Zn |
| Intercambiable | 10.0 | 10.5 | 9.2 | 0.0 | 19.2 | 11.8 | 5.1 | 11.8 |
| Carbonatos | 4.0 | 0.0 | 35.5 | 8.4 | 47.0 | 19.7 | 40.5 | 19.7 |
| Óxidos | 72.0 | 44.6 | 11.0 | 66.4 | 22.1 | 34.2 | 13.1 | 34.2 |
| Sulfuros | 0.0 | 0.0 | 6.4 | 0.0 | 5.6 | 4.6 | 0.0 | 4.6 |
| Residual | 5.1 | 35.4 | 19.9 | 22.6 | 15.8 | 21.5 | 33.7 | 21.5 |
| Fracción | Presa Abandonada | | | | | | | |
| | Al | Cr | Cu | Fe | Mn | Ni | Pb | Zn |
| Intercambiable | 2.3 | 8.5 | 11.2 | 0.1 | 1.2 | 6.8 | 5.5 | 6.4 |
| Carbonatos | 19.8 | 7.3 | 16.7 | 17.5 | 8.9 | 27.1 | 38.9 | 41.4 |
| Óxidos | 47.3 | 17.9 | 29.0 | 25.3 | 69.2 | 1.7 | 0.2 | 4.0 |
| Sulfuros | 0.8 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.6 | 3.3 | 0.1 | 29.7 |
| Residual | 21.1 | 61.4 | 35.9 | 54.7 | 10.6 | 57.4 | 49.8 | 12.6 |

y con 20 años de intemperismo) tampoco apoyan la posibilidad de lixiviación significativa de metales en los residuos abandonados hace dos décadas. La segunda posibilidad implica la ocurrencia de procesos físicos y químicos que derivaron en la transformación de las especies metálicas hacia formas más estables.

El fraccionamiento de metales por medio de extracciones sucesivas aporta, en primera instancia, información pragmática sobre la estabilidad de las especies metálicas presentes en una matriz hacia la movilización y es fundamentalmente con este propósito práctico que se aplicó en el presente trabajo. El fraccionamiento no aporta información precisa sobre la naturaleza geoquímica de las distintas especies metálicas; en todo caso, sugiere el tipo de interacciones que los metales establecen con los componentes de la matriz. El fraccionamiento de metales empleando extracciones sucesivas ha sido empleado en jales mineros por diversos autores (Cleverger 1990, Méndez y Armienta 2003, Sung-Ahn *et al.* 2005, García-Meza *et al.* 2006, Figueroa *et al.* 2010). Para estos autores, la fracción intercambiable está conformada por las especies metálicas débilmente unidas a los componentes de la matriz de jal, susceptibles de ser lixiviados con relativa facilidad ante cambios ligeros de pH. La fracción ligada a carbonatos constituye también especies metálicas con bajo grado de estabilidad; la disminución del pH conduce a la disolución de carbonatos e hidróxidos, liberando a los metales por un incremento en su desorción debido a la competencia con los iones hidróxidos.

La fracción ligada a óxidos de Fe y Mn representa especies metálicas menos movilizables; los metales se encuentran adsorbidos u ocluidos dentro de sesquióxidos, fijados en el retículo cristalino arcilloso, óxidos de hierro o aluminosilicatos presentes en áreas mineras. La fracción ligada a materia orgánica y sulfuros secundarios corresponde a las especies metálicas ocluidas en residuos orgánicos o asociados a sulfuros. En los residuos estudiados del distrito minero de Guanajuato no se encontró materia orgánica (**Cuadro II**), y sólo se observó presencia marginal de sulfuros (**Fig. 1**); en consecuencia, el poco metal extraído en esta fracción puede tener su origen en la presencia de estos sulfuros metálicos (Anju y Banerjee 2010). Otra posibilidad es que los metales de esta fracción también estén asociados a óxidos y oxihidróxidos de Fe y Mn. Esto se puede explicar dado que los óxidos se presentan en los jales como nódulos en un grado muy variable de cristalinidad y son excelentes captadores de elementos metálicos, además de ser termodinámicamente estables bajo condiciones aerobias oxidantes (López-Julián

y Mandado-Collado 2002, Pérez-González 2005, Alankangas y Öhlander 2006 y García-Meza *et al.* 2006). Por último, la fracción residual está constituida por fases minerales poco alterables, con un elevado grado de cristalinidad; la liberación de los metales de esta fracción se produce a largo plazo, implicando un escaso impacto ambiental.

De acuerdo con la evidencia obtenida, los residuos del distrito minero de Guanajuato estudiados presentan alto grado de estabilidad, derivado de condiciones fisicoquímicas poco favorables para la movilidad de metales, la distribución mayoritaria de las especies metálicas en fracciones con poca movilidad, y muy especialmente por la importante presencia de calcita y un elevado potencial de neutralización. La evidencia también sugiere que dos décadas de intemperismo derivó en la transformación de las especies metálicas en formas aun más estables.

CONCLUSIONES

Los tres residuos estudiados del distrito minero de Guanajuato presentaron concentraciones significativas de Fe, Mn y Al, y en menor medida de Cr, Cu, Ni, Pb y Zn. Sin embargo, el potencial de lixiviación en todos los casos no fue relevante, incluso cuando se emplearon soluciones extractantes a pH 4. La elevada estabilidad de estos jales fue consistente con la presencia de condiciones fisicoquímicas poco favorables para la movilidad de los metales, principalmente un pH alcalino, condiciones oxidantes y un alto contenido de sales. La importante presencia de calcita y el bajo contenido de sulfuros fue un factor primordial para explicar la elevada estabilidad de los residuos. El fraccionamiento de las especies metálicas fue también, en términos generales, congruente con la casi inexistente movilidad de los metales, revelando su distribución mayoritaria en fracciones con poca movilidad. Sin embargo, el factor fundamental que explica la baja movilidad de los metales en los tres residuos estudiados fue el alto potencial de neutralización. La evidencia sugiere que el efecto de dos décadas de intemperismo en estos residuos derivó en la transformación de las especies metálicas presentes hacia formas más estables.

AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer el apoyo del CON-CyTEG (Consejo Estatal de Ciencia y Tecnología del Estado de Guanajuato) por el apoyo proporcionado mediante el proyecto GTO- 2005-C04-18583.

Magdalena Samanta Ramos Gómez agradece a CONACyT por la beca otorgada para estudios de doctorado y Alejandro Medel agradece a CONACyT por la beca de Maestría.

REFERENCIAS

- Alakangas L. y Öhlander B. (2006). Formation and composition of cemented layers in low-sulphide mine tailings, Laver, northern Sweden. *Environ Geol.* 50, 809-819.
- Anju M. y Banerjee D.K. (2010). Comparison of two sequential extraction procedures for heavy metal partitioning in mine tailings. *Chemosphere.* 78, 1393-1402.
- APHA (1998). Standard methods for the examination of water and wastewater. 20^a ed. American Public Health Association. Washington, EUA.
- Brunori C., Cremisini C., Dännibale L., Massanisso P. y Pinto V. (2005). A kinetic study of trace element leachability from abandoned-mine-polluted soil treated with SS-MSW compost and red mud: Comparison with results from sequential extraction. *Anal. Bioanal. Chem.* 381, 1347-1354.
- Carrillo-Chavez A., Morton-Bermea O., González-Partida E., Rivas-Solórzano H., Oesler G., García-Meza J.V., Hernández E., Morales P. y Cienfuegos E. (2003). Environmental geochemistry of Guanajuato mining district, México. *Ore. Geol. Rev.* 23, 277-297.
- Clevenger T.E. (1990). Use of sequential extraction to evaluate the heavy metals in mining wastes. *Water, Air Soil Pollut.* 50, 241-254.
- Figueroa F., Castro-Larragoitia J., Aragón A. y García-Meza J.V. (2010). Grass cover density and metal speciation in profiles of a tailings-pile from a mining zone in Zacatecas, North-Central México. *Environ. Earth Sci.* 60, 395-407.
- García I. y Dorronsoro C. (2002). Contaminación de suelo, Edafología. Departamento de Edafología y Química Agrícola Universidad de Granada. España.
- García-Meza J.V., Carrillo-Chávez A. y Morton-Bermea O. (2006). Sequential extraction on mine tailings samples after and before bioassays: implications on the speciation of metals during microbial re-colonization. *Environ. Geol.* 49, 437-448.
- García-Rico L., Soto-Cruz M., Jara-Marini M. y Gómez-Álvarez A. (2004). Fracciones geoquímicas de Cd, Cu y Pb en sedimentos costeros superficiales de zonas ostrícolas del estado de Sonora. México. *Rev. Int. Contam. Ambie.* 20, 159-167.
- González-Flores E., Tornero M.A., Ángeles-Cruz Y. y Bonilla N. (2009). Concentración total y especiación de metales pesados en biosólidos de origen urbano. *Rev. Int. Contam. Ambie.* 25, 15-22.
- Gutiérrez-Ruiz M., Romero F.M. y González-Hernández G. (2007). Suelos y sedimentos afectados por la dispersión de jales inactivos de sulfuros metálicos en la zona minera de Santa Bárbara, Chihuahua, México. *Rev. Mex. Cienc. Geol.* 24, 170-184.
- Heald P., Foley N.K. y Hayba D.O. (1987). Comparative anatomy of volcanic-hosted epithermal deposits: acid-sulfate and adularia-sericite types. *Economic Geology.* 82, 1-26.
- Land M.J., Thunberg J. y Öhlander B. (2002). Trace metal occurrence in a mineralized and a nonmineralised spodosol in northern Sweden. *J. Geochem. Explor.* 75, 71-91.
- Liu J., Chen Y., Wang J., Qi J., Wang Ch., Lippold H. y Lippmann-Pipke J. (2010). Factor analysis and sequential extraction unveil geochemical processes relevant for trace metal distribution in fluvial sediments of pyrite mining area, China. *Carbonates Evaporites.* 25, 51-63.
- López-Julián P. L. y Mandado-Collado J. M. (2002). Extracciones químicas secuenciales de metales pesados: Aplicación en ciencias geológicas. *Estudios Geol.* 58, 133-144.
- Martín-Romero F., Armienta M.A., Gutiérrez M.E. y Villaseñor G. (2008). Factores geológicos y climáticos que determinan la peligrosidad y el Impacto ambiental de jales mineros. *Rev. Int. Contam. Ambient.* 24, 43-54.
- Medel Reyes A., Ramos Gómez S., Avelar González F.J., Godínez Mora Tovar L.A. y Rodríguez Valadez F. (2008). Caracterización de jales mineros y evaluación de su peligrosidad con base en su potencial de lixiviación. *Conciencia Tecnológica.* 35, 32-35.
- Mendoza Amézquita E., Armienta M.A., Ayora C., Soler A. y Ramos E. (2006). Potencial lixiviación de elementos traza en jales de las minas La Asunción y Las Torres, en el distrito minero de Guanajuato, México. *Rev. Mex. Cienc. Geol.* 23, 75-83.
- Mendez B.A. (2003). Caracterización y modelamiento hidrogeoquímico de la oxidación de sulfuros durante la alteración simulada de jales mineros procedentes de una mineralización tipo Skarn Pb-Zn-Ag. Tesis de Maestría. Facultad de Ingeniería. Instituto de Metalurgia. Universidad Autónoma de San Luis Potosí. San Luis Potosí, México.
- Méndez M. y Armienta M.A. (2003). Arsenic phase distribution in Zimapán mine tailings, México. *Geofis. Int.* 42, 131-140.
- Navarro-Flores A. y Martínez-Sola F. (2008). Effect of sewage sludge application on heavy metal leaching from mine tailings impoundments. *Bioresour. Technol.* 99, 7521-7530.
- Nicholson R.V., Gillham R.W. y Reardon E.J. (1998). Pyrite oxidation in carbonate-buffered solution: 1.

- Experimental kinetics: *Geochim. Cosmochim. Acta* 52, 1077-1085.
- Nirel P. M. y Morel F. M. (1990). Pitfalls of sequential extractions. *Water Res.* 24, 1055-1056.
- Pérez-Cid B., Lavilla I. y Bendicho C. (1999). Comparison between conventional and ultrasound accelerated Tessier sequential extraction schemes for metal fractionation in sewage sludge. *J. Anal. Chem.* 363, 667-672.
- Pérez-González G. (2005). Disponibilidad de metales Tóxicos en sitios contaminados. Aplicaciones y limitaciones de la fraccionación en la determinación de gradientes de polución. Tesis de Doctorado. Departament de Química. Unitat de Química Analítica. Universitat Autònoma de Barcelona, España.
- Ramos-Arroyo J.R. y Siebe-Grabach D. (2006). Estrategia para identificar jales con potencial de riesgo ambiental en un distrito minero: estudio de caso en el Distrito de Guanajuato México. *Rev. Mex. Cienc. Geol.* 23, 54-74.
- Robledo-Santoyo E. y Maldonado-Torres R. (1997). Manual de procedimientos para el análisis del suelo. Departamento de suelos. Universidad Autónoma Chapingo, Estado de México, México, 88-110.
- Rodríguez L., Ruiz E., Alonso-Azcárate J. y Rincón J. (2009). Heavy metal distribution and chemical speciation in tailings and soils around a Pb-Zn mine in Spain. *J. Environ. Manage.* 90, 1106-1116
- Sauquillo A., Rigol A. y Rauret G. (2003). Overview of the use of leaching/extraction tests for risk assessment of trace metals in contaminated soils and sediments. *Trends in Anal. Chem.* 22, 152-159.
- SEMARNAT (2003). Norma Oficial Mexicana NOM-141-SEMARNAT-2003. Que establece los requisitos para la caracterización del sitio, proyecto, construcción, operación y postoperación de presas de jales. Secretaría de Medio Ambiente, Recursos Naturales y Pesca. Diario Oficial de la Federación. 14 de enero de 2004.
- Sung Ahn J., Young S. P., Ju-Yong K. y Kyoung-Woong K. (2005). Mineralogical and geochemical characterization of arsenic in an abandoned mine tailings of Korea. *Environ. Geochem. Hlth* 27, 147-157.
- Tessier A., Campbell P.G. y Bisson M. (1979). Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal. chem.* 51, 844-850.
- USEPA (1993). EPA-625-R-93-003a. Subsurface characterization and monitoring techniques, a desk reference guide. Vol I: Solids and ground water. United States Environmental Protection Agency. Manual. Washington, D.C.
- USEPA (2000). EPA-SW 8469-045c. pH in liquid and Soil: SW-846 Method 9040 (Liquid) and SW-846 Method 9045 (Soil). United States Environmental Protection Agency. Manual. Washington, D.C.
- USEPA (2009). EPA-SW 846-3052. Revised Analytical Methods and Chapters of SW-846 in Final Update IV. Third edition. United States Environmental Protection Agency. Manual. Washington, D.C.
- Volke T. y Velasco J. (2002). Tecnologías de remediación para suelos contaminados. INE-SEMARNAT. México D.F. México. 63 pp.