

Influencia del pH y la alcalinidad en la adsorción de As y metales pesados por oxihidróxidos de Fe en jales mineros de tipo skarn de Pb-Zn-Ag

**Blanca Adriana Méndez-Ortiz^{1,2}, Alejandro Carrillo-Chávez^{3*},
Marcos Gustavo Monroy-Fernández¹ y Gilles Levresse³**

¹ Instituto de Metalurgia, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Sierra Leona 550,
Col. Lomas 2a. Sección, 78210 San Luis Potosí, S.L.P., México.

² Posgrado en Ciencias de la Tierra, Centro de Geociencias, Universidad Nacional Autónoma de México,
Campus Juriquilla, Apartado Postal 1-752, 76230 Querétaro, Qro., México.

³ Centro de Geociencias, Universidad Nacional Autónoma de México, Campus Juriquilla,
Apartado Postal 1-752, 76230 Querétaro, Qro., México.

*ambiente@geociencias.unam.mx

RESUMEN

A través de experimentos en celdas húmedas y modelado hidrogeoquímico se investigaron los procesos de sorción de As y metales pesados en superficies de oxihidróxidos de Fe en el drenaje producido por una mineralización de tipo skarn de Pb-Zn-Ag. En pruebas cinéticas de columnas y celdas se investigó la influencia del pH y la concentración de metales y arsénico en solución en los lixiviados. Los residuos mineros estudiados tienen una alta la capacidad de generar Drenaje Ácido de Roca-Lixiviación de Metales, pero también existe un potencial elevado de neutralización en el sistema. Los lixiviados presentan valores de pH casi neutros con una concentración relativamente baja de metales tóxicos en solución, a pesar de la evidente disolución de los sulfuros. La oxidación de pirrotita y la disolución neutralizante de calcita catalizan la precipitación de la ferrihidrita (oxihidróxidos de Fe), la cual actúa como material adsorbente de metales y metaloides disueltos (As, Cu, Pb, y Zn). La sorpción por ferrihidrita en yacimientos de este tipo representa uno de los principales mecanismos de control sobre las concentraciones de As y metales pesados bajo condiciones de pH entre 6 y 8 (solución neutra).

Palabras clave: modelado hidrogeoquímico, jales mineros, drenaje ácido de minas, geoquímica ambiental.

ABSTRACT

Processes of heavy metals and arsenic sorption onto Fe oxyhydroxides derived from leachates of Pb-Zn-Ag skarn-type mineralization, were investigated through humidity cell experiments and hydrogeochemical modeling. Humidity cell tests and leaching column experiments were conducted to determine the influence of pH and the concentration of dissolved metals and arsenic in the leachates. The leachates had pH values near neutrality (pH = 7) and a relatively low concentration of toxic metals in solution, despite the evident dissolution of sulfide minerals. The oxidation of pyrrhotite and the acid-consuming

dissolution reaction of calcite catalyze the precipitation of ferrihydrite (Fe oxyhydroxide), which acts as adsorbing surfaces for metals and metalloids in solution (As, Cu, Pb and Zn). The sorption by ferrihydrite in ore deposits of this type represents one of the controlling mechanisms of the concentrations of As and heavy metals under pH conditions between 6 and 8 (near neutrality).

Key words: hydrogeochemical modelling, mine tailings, acid mine drainage, environmental geochemistry.

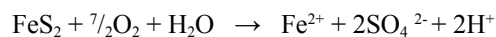
INTRODUCCIÓN

En México ha existido una intensa explotación minera de yacimientos de plata, plomo y zinc, generándose volúmenes elevados de residuos sulfurosos depositados en presas de jales. Algunos de estos residuos presentan evidencias de alteración por la oxidación de minerales sulfurosos, principalmente pirita (FeS_2), pirrotita (Fe_{1-x}S), y arsenopirita (FeAsS). A la oxidación de sulfuros se asocia el Drenaje Ácido de Roca-Lixiviación de Metales (DAR-LM), caracterizado por efluentes contaminantes ácidos que poseen generalmente altas concentraciones de metales tóxicos y de ion sulfato en solución, los cuales podrían tener un impacto en suelos, aguas subterráneas y superficiales (Morin y Hutt, 1997). Altas concentraciones de metales en solución son características de mineralizaciones polimetálicas como las de tipo sulfuros masivos vulcanogénicos, tipo skarn de Pb-Zn-Ag y tipo pórfido cuprífero con una alta proporción de pirita y pirrotita. Sobresalen los yacimientos de tipo skarn de Pb-Zn-Ag, cuya alteración genera comúnmente efluentes neutros o ligeramente alcalinos, con concentraciones elevadas de metales tóxicos disueltos, sobre todo arsénico y zinc (Razo, *et al.*, 2004). La limitada acidificación del medio, aun ante una evidente oxidación de sulfuros, es consecuencia de la alta concentración de carbonatos (agentes neutralizantes) en este tipo de mineralizaciones, favoreciendo la formación de minerales secundarios (oxihidróxidos férricos, hidroxisulfatos, sulfatos, etc.) (Razo, *et al.*, 2004; Cruz, *et al.*, 2001).

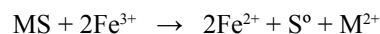
El objetivo de este trabajo es investigar la lixiviación de metales pesados y As en el drenaje de mineralización de tipo skarn de Pb-Zn-Ag y los factores que afectan su retención y movilización en los jales mineros, mediante experimentos de pruebas cinéticas de columnas y celdas húmedas, y modelación hidrogeoquímica. La capacidad de sorción de As y metales pesados en superficies de oxihidróxidos de Fe (ferrihidrita) se reconstruye mediante la modelación hidrogeoquímica con software hidrogeoquímico (PHREEQC y MINTEQA2). Los lixiviados fueron obtenidos a través de pruebas cinéticas en jales de mina históricos producidos en operaciones de concentración por flotación de un yacimiento de tipo skarn de Pb-Zn-Ag. Las pruebas cinéticas se combinaron con estudios de microscopía electrónica de barrido (MEB) para determinar el avance de la alteración de los sulfuros minerales, evidenciando la presencia de oxihidróxidos de Fe.

Química de generación de drenaje ácido de minas y lixiviación de metales pesados

Uno de los sulfuros que se encuentra en mayor cantidad en los jales o residuos de mina es la pirita (FeS_2), cuya oxidación natural se representa por la siguiente reacción:



Otros sulfuros minerales presentes como esfalerita, arsenopirita y galena, pueden ser oxidados de acuerdo a la siguiente reacción, que favorece la disolución de los metales pesados:



El arsénico (As) es conocido por ser un elemento altamente tóxico para seres humanos y animales (Fowle, 1992). La concentración de As en el DAR-LM puede alcanzar cientos de mg/L como resultado de la oxidación de sulfuros enriquecidos en As (Williams, 2001). Tales concentraciones pueden ser potencialmente dañinas para los ecosistemas acuáticos y el suelo localizados en zonas mineras (Casiot *et al.*, 2005). En el DAR-LM, As en solución puede ocurrir como As^{3+} ó As^{5+} . En algunos casos ha sido observada la precipitación de tooeleita, un mineral de As-Fe (Morin *et al.*, 2003). As^{3+} se considera la especie más tóxica, y se encuentra estable en soluciones con pH ácido a neutro. Por el contrario, As^{5+} presenta una gran afinidad con el Fe^{3+} en ambientes oxidantes (Casiot, *et al.*, 2005). En el caso de las mineralizaciones de tipo skarn de Pb-Zn-Ag, el As frecuentemente se encuentra adsorbido en superficies de oxihidróxidos de Fe como la ferrihidrita (Méndez-Ortiz *et al.*, 2007; Howell, 1994). La adsorción es el control natural de As más importante, específicamente en áreas mineras donde éste y otros elementos contaminantes son liberados al ambiente (Sweener *et al.*, 1994).

La ferrihidrita, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, es un oxihidróxido de Fe muy adsorbente. Esta característica fisicoquímica en medio acuoso puede justificar las bajas concentraciones de algunos elementos traza en aguas naturales. Al precipitar, la ferrihidrita se convierte en un sustrato adecuado para adsorber compuestos solubles, como fosfatos, arseniatos, silicatos, orgánicos y metales pesados. La ferrihidrita ocurre como cemento intersticial con cristalinidad poco desarrollada en forma de partículas esféricas con diámetros de 2 a 6 nm

(Jambor, 2000) y con un alta área superficial (200–500 m²/g) sumamente reactiva (Dold, 1999). Por su baja solubilidad, la ferrihidrita tiene la capacidad de precipitar antes que otros oxihidróxidos de Fe (como goethita o jarosita), por lo que representa una de las especies más estables en sistemas acuosos (Stumm y Morgan, 1996).

MATERIALES Y MÉTODOS

Muestreo de jales y tratamiento de muestras

Se utilizaron muestras de jales mineros históricos procedentes de una mineralización de tipo skarn de Pb-Zn-Ag de una mina histórica con explotación actual en el centro–este de México. Se muestreó en una presa de jales a través de tres secciones de 3 m de profundidad, realizadas con un trascabo para el corte de secciones. A través de estas secciones se realizó un muestreo diferencial para cada “capa” distinta, con base en su apariencia de textura, color y estructura en campo. El primer metro de profundidad presentaba un estado avanzado de alteración. Se tomó además una muestra compósito a una profundidad de 3 m, donde no había evidencia de oxidación de los jales. Las muestras utilizadas en este trabajo fueron: (1) P3-12 obtenida del muestreo en perfiles por ser la que tenía mayor contenido de As y menor contenido de carbonatos, y (2) la muestra compósito de la base de la sección. Las muestras fueron secadas a 40°C, desaglomeradas y homogeneizadas.

Pruebas cinéticas

Las pruebas cinéticas consisten en la simulación de procesos de alteración de material sólido de jales mineros con agua meteórica (pH = 5.5) en celdas o columnas de acrílico. La lixiviación periódica de los jales por un determinado tiempo permite describir la evolución temporal de las reacciones de oxidación, disolución y precipitación, involucradas en la generación de DAR-LM (A.S.T.M., 1996; Morin y Hutt, 1997). Las pruebas cinéticas se realizaron en dos etapas: 1) celdas húmedas para la muestra P3-12, y 2) columnas de lixiviación-alteración para la muestra compósito. Más detalles de las pruebas en celdas húmedas se encuentran en *American Society for Testing and Materials* (A.S.T.M., 1996). Las celdas húmedas usadas consisten en tubos de acrílico de 20 cm de diámetro y 30 cm de altura conteniendo 1 kg de muestra. La lixiviación se llevó a cabo una vez por semana durante 30 semanas con 0.5 L de agua meteórica simulada (agua destilada con pH ajustado a 5.5 por la adición de CO₂ purificado). El procedimiento consistía en un día de lixiviación, seguido por tres días de exposición a condiciones de humedad y tres días a condiciones ambientales. Por otro lado, la columna de lixiviación-alteración consistió en un tubo de acrílico de 20 cm de diámetro y 2 m de altura con 40 kg de mineral, con salidas de lixiviado cada

30 cm desde la superficie (0.3, 0.6, 0.9, 1.2, 1.5 y 1.8 m) para simular la alteración por perfiles. La lixiviación fue llevada a cabo una vez por semana durante 38 semanas con 2.5 L de agua meteórica. A los lixiviados recuperados semanalmente se les midió el pH y el potencial redox inmediatamente. El resto de la muestra se mantuvo bajo condiciones de refrigeración antes de su análisis químico (Na⁺, Ca²⁺, K⁺, Mg²⁺, HCO₃⁻, SO₄²⁻, Fe³⁺, Pb²⁺, Zn²⁺, Cu²⁺ y As⁵⁺).

Caracterización química y mineralógica

La caracterización química y mineralógica de cada muestra (P3-12 y muestra compósito) se hizo antes de iniciar las pruebas cinéticas. Las observaciones mineralógicas fueron realizadas con un microscopio óptico (*Versamet Union*) y electrónico de barrido (MEB, *Philips XL30*), el último equipado con un espectrómetro de fluorescencia de rayos X (XRF) por dispersión de energía (EDAX 4Dix). Las muestras se prepararon en secciones pulidas recubiertas con carbono para su observación al MEB. El análisis por difracción de rayos X fue hecho en muestras representativas y homogéneas con un difractómetro *Rigaku* modelo DMAX-2200. El análisis químico de las muestras de residuos antes y después de la alteración se realizó, en el caso de los metales, por Espectrofotometría de Absorción Atómica, empleando un equipo *Perkin Elmer* 5000, para ello las muestras fueron previamente digeridas en un horno de microondas. El azufre total se determinó mediante un analizador de azufre/carbono *Leco SC-244* en Servicios Industriales Peñoles S.A. de C.V. El contenido de azufre en forma de sulfuro en muestras sólidas fue obtenido por sustracción del análisis de azufre en forma de sulfato obtenido por el método gravimétrico convencional por precipitación de sulfato de bario. La granulometría de las muestras iniciales fue determinada mediante mallas tipo *Tyler*, desde la malla 100 (150µm) a 400 (38µm) y analizada por difracción láser *Shimadzu* SALD-1100. El pH y el potencial redox de los lixiviados fue medido con un pH/mV-meter Beckman Φ320. La alcalinidad se midió con un cartucho de titulación digital HATCH por el método 8203 con H₂SO₄ 1.6 M. El análisis de metales en los lixiviados se realizó por Absorción Atómica con un equipo *Varian* modelo *Spectra* AA 220, mientras que el As fue analizado con un espectrómetro de absorción atómica *Perkin Elmer* 2380 equipado con un generador de hidruros MHS-10. El SO₄ en solución fue analizado por turbidimetría en un espectrofotómetro UV-Visible *Beckman* DU-650 con el método 4500-SO₄.

Modelación geoquímica

El modelado hidrogeoquímico es una herramienta útil para entender procesos hidrogeoquímicos implicados en el DAR-LM. En los últimos 15 años han surgido diferentes modelos matemáticos, entre otros el modelado directo,

predicción de procesos, y modelado inverso para simular reacciones hidrogeoquímicas. El programa PHREEQC (Parkhurst y Appelo, 1995) está diseñado para simular reacciones geoquímicas en sistemas acuosos a diferentes temperaturas, con base en el equilibrio químico de soluciones acuosas que interactúan con minerales, gases, soluciones sólidas y superficies de adsorción. El programa MINTEQA2 (US-EPA, 1999) puede simular el equilibrio químico entre las fases sólidas y gaseosas disueltas o adsorbidas en un ambiente específico, en especial los cambios en la solución por procesos de transferencia de masa como disolución, precipitación, gasificación, intercambio iónico y evaporación. Para este trabajo es de interés especial la adsorción de metales en superficies de oxihidróxidos de Fe a través del comportamiento geoquímico de los metales y las reacciones ocurridas en equilibrio. MINTEQA2 fue utilizado para definir el modelo de adsorción en el cual se incluye: balance de cargas, cantidad (mol/L) de ferrihidrita precipitada, datos y reacciones de adsorción y cantidad de As y metales pesados adsorbidos a las condiciones de trabajo. Estos parámetros se definen de entrada en un modelo de adsorción definido en el programa. La salida del programa indica las concentraciones de los metales o metaloides en solución y/o adsorbidos. La fase sólida utilizada fue la concentración total de Fe medida en los lixiviados que está disponible para precipitar oxihidróxidos ($<FeOH$) con las reacciones de precipitación mostradas en la Tabla 1 (Dzombak y Morel, 1990). El modelo de adsorción utilizado fue el Modelo de Capacitancia Constante (MCC), incluido en MINTEQA2, que es el más apropiado porque es el que presenta resultados más confiables para modelos de adsorción (Romero, 2000). Los datos requeridos para el modelado son: análisis químicos de los lixiviados (metales en solución y pH), concentración del adsorbente (calculada por el programa en función al contenido de Fe^{3+}), capacitancia de la capa interna: 2.9 F/m² (Faradays sobre metro cuadrado; Carrillo y Drever 1998), área específica de superficie: 10 m²/g (Carrillo y Drever 1998), superficie de los sitios: 0.00007 M (Carrillo y Drever 1998) y las reacciones de complejación (Dzombak y Morel, 1990). Los pasos fueron los siguientes:

Tabla 1. Reacciones superficiales de complejación y sus constantes para Cu, Zn, Pb, AsO₄.

Reacción			Log K
Fe	$>FeOH + H^+$	$= FeOH_2^+$	8.93
	$>FeOH$	$= FeO^- + H^+$	7.29
Cu	$>FeOH + Cu^{2+}$	$= >FeOCu^+ + H^+$	2.89
Zn	$>FeOH + Zn^{2+}$	$= >FeOZn^+ + H^+$	0.99
Pb	$>FeOH + Pb^{2+}$	$= >FeOPb^+ + H^+$	4.65
AsO ₄ ³⁻	$>FeOH + AsO_4^{3-} + 3H^+$	$= >FeH_3AsO_4 + H_2O$	29.31
	$>FeOH + AsO_4^{3-} + 2H^+$	$= >FeHAsO_4^{2-} + H_2O$	23.51
	$>FeOH + AsO_4^{3-} + H^+$	$= >FeAsO_4^{2-} + H_2O$	—
	$>FeOH + AsO_4^{3-}$	$= >FeOHAAsO_4^{3-}$	10.58

- Crear un archivo de entrada (PRODEF).
- Alimentar los datos de concentración (33la 3).
- Correr el programa (minrun). Se obtiene el balance de cargas y el IS para ferrihidrita.
- Se especifican las fases sólidas y se define la especie precipitada, forzando al programa a que $IS_{Ferrihidrita} = 0$ (ferrihidrita en equilibrio).
- Bajo estas condiciones de equilibrio, se corre el programa y devuelve la cantidad de Fe precipitado, Fe disuelto y Fe adsorbido, este último debe ser cero.
- Definir el modelo de adsorción (MCC) y se añade una nueva superficie al sitio (masa de Fe precipitado), el área específica, la capacitancia de la capa interna y las reacciones de complejación con la base de datos feo-dlm.dbs (incluida en MINTEQA2).
- El programa devuelve la cantidad de Cu, Zn, Pb y As precipitado a las condiciones alimentadas.
- Se hace un barrido a diferentes condiciones de pH (3–9), en donde el programa calcula las concentraciones de fases en solución y sorbidas a cada pH con los datos de entrada del modelo de adsorción.

RESULTADOS

La Tabla 2 presenta la composición química original de las muestras empleadas en las pruebas cinéticas,

Tabla 2. Composición química de las muestras de jales mineros estudiadas antes de las pruebas cinéticas de lixiviación.

Elemento	P3-12	Compósito
Au (mg/kg)	0.09	0.50
Ag (mg/kg)	91.5	38.50
Hg (mg/kg)	<1.00	<1.00
As (%)	7.53	1.55
Fe (%)	27.14	15.06
Pb (%)	0.65	0.39
Cu (%)	0.24	0.11
Zn (%)	2.00	1.56
Cd (%)	0.015	0.013
Sb (%)	0.077	0.018
Mn (%)	0.052	0.154
Te (%)	0.006	<0.003
Bi (%)	0.024	0.008
SiO ₂ (%)	20.32	25.40
Al ₂ O ₃ (%)	4.20	4.72
K ₂ O (%)	3.57	3.73
CaO (%)	4.74	12.14
Na ₂ O (%)	0.13	0.17
MgO (%)	0.49	0.66
CO ₃ ²⁻ (%)	2.37	12.11
SO ₄ ²⁻ (%)	0.81	0.83
S total (%)	22.98	15.97
C total (%)	0.64	2.59

Tabla 3. Caracterización mineralógica por difracción de rayos-X de las muestras compósito y P3-12 recuperadas de los jales históricos. Las concentraciones relativas de los minerales fueron estimadas en función de la intensidad de los picos en los difractogramas.

Muestra	Py	Asp	Po	Ca	Ank	Q	Fd	Gy
P3-12	++	+/-	+/-	+	ND	+	+	ND
compósito	+	ND	ND	+++	+/-	++	+	+/-

Py = pirita (FeS_2); Asp = arsenopirita (FeAsS); Po = pirrotita (Fe_{1-x}S); Ca = calcita (CaCO_3); Ank = ankerita ($\text{Ca}(\text{Fe,Mg})(\text{CO}_3)_2$); Fd = feldespato (KAlSi_3O_8); Q = cuarzo (SiO_2); Gy = yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$); ND = No detectable; proporciones relativas: (+++) = muy abundante; (++) = abundante; (+) = mediana a pequeña proporción; (+/-) = pequeña proporción

observándose un alto contenido de As (7.53%) y bajo de CO_3^{2-} (2.37%) en la muestra P3-12 en comparación con la muestra compósito (As = 1.55% y CO_3^{2-} = 12.11%). El Fe se encuentra en mayor concentración en la muestra P3-12 (27.14%) que en la muestra compósito (15.06%) lo que sugiere un mayor potencial para la precipitación de oxihidróxidos. La caracterización mineralógica (Tabla 3 y Figura 1) señala pirita como el sulfuro dominante en ambas muestras y pirrotita exclusivamente en la muestra P3-12. Los carbonatos consisten en su mayoría de calcita (CaCO_3), con concentraciones menores de ankerita ($\text{Ca}(\text{Fe,Mg})(\text{CO}_3)_2$), cuarzo (SiO_2) y feldespatos (KAlSi_3O_8).

La Figura 2 presenta una imagen de la muestra P3-12 después de 30 ciclos de lixiviación. En las Figuras 2a y 2b se observan partículas de pirrotita con cierto grado de alteración, siguiendo las texturas características de oxidación reportadas (Cruz *et al.*, 2000). En la Figura 2b se aprecian partículas de esfalerita y arsenopirita sin evidencias significativas del avance de su alteración. En las Figuras 2c y 2d se observa una partícula de calcita, y un acercamiento a mayor aumento, con evidencias de disolución y precipitación de yeso en el borde de la calcita. Las Figuras 3a y 3b muestran

imágenes obtenidas del MEB de algunas partículas de la muestra compósito alterada. Se observa el recubrimiento de partículas con precipitados de oxihidróxidos de Fe, específicamente ferrihidrita, lo cual fue confirmado por los análisis de EDAX sobre los precipitados y por la difracción de rayos X (Figura 3c).

Los análisis químicos de Na^+ , Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+} , HCO_3^- , SO_4^{2-} , Fe^{3+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} y As^{5+} obtenidos de los lixiviados semanales fueron utilizados como parámetros para el modelado geoquímico (Tabla 4). Para la muestra compósito se reportan datos de lixiviados recuperados a 0.3, 1.5 y 1.8 m de profundidad. El elemento mayor predominante es el calcio, con un rango de valores de 129 a 590 mg/L. El sulfato es el anión predominante con un rango de valores de 290 a 2140 mg/L. De los metales pesados, el zinc es el elemento en mayor concentración en los lixiviados, con un rango de concentraciones entre 0.34 a 33 mg/L. El arsénico presenta un rango de concentraciones en los lixiviados de 0.008 a 2.23 mg/L.

La Figura 4 muestra la evolución de los índices de saturación (IS) de calcita, yeso, cuarzo y ferrihidrita, calculados con PHREEQC para los lixiviados en las semana #1, #10, #20 y #30 para ambas muestras. La Figura 4a muestra que cuarzo y calcita tienden a disolverse durante el proceso de alteración, mientras que el yeso (el valor de SI para yeso se mantiene ligeramente positivo pero muy cercano a cero) y ferrihidrita mantienen valores positivos con tendencia a precipitar. Los IS obtenidos para la muestra compósito (0.3 m, 1.5 y 1.8 m) se presentan en las Figuras 4b, 4c y 4d, donde en todas las salidas se presenta una precipitación preferencial de ferrihidrita. Calcita empieza a precipitar después de la semana #10 en los tres casos. En las salidas de 1.8m y 1.5 m, las cuatro fases se estabilizaron con IS muy cercanos al equilibrio (IS = 0), mientras que la salida más superficial favorece la disolución de cuarzo y el yeso.

Después de confirmar la presencia de la ferrihidrita

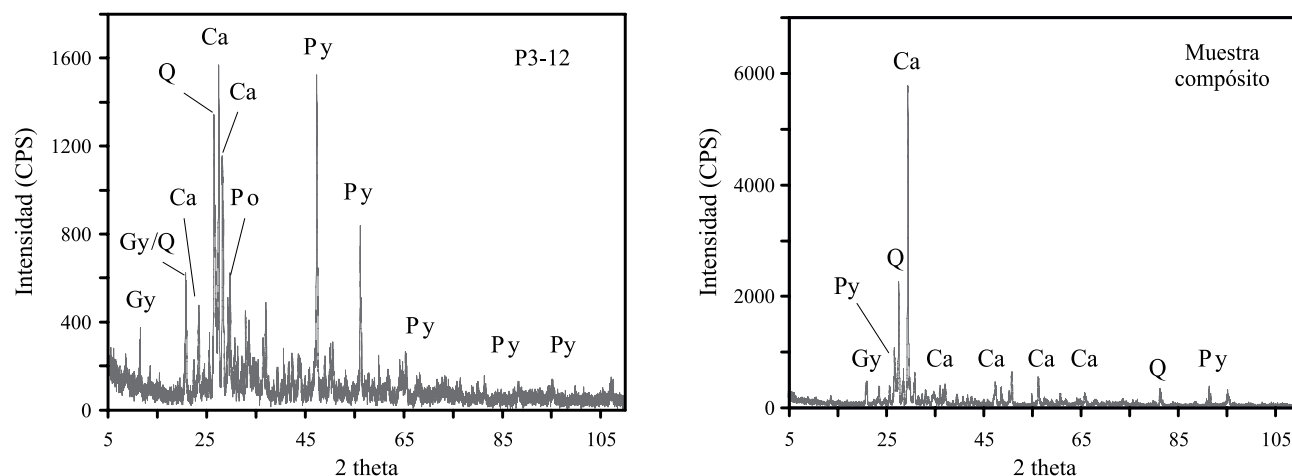


Figura 1. Caracterización mineralógica por difracción de rayos-X de las muestras de jales mineros sin alterar. Py = pirita (FeS_2); Po = pirrotita (Fe_{1-x}S); Ca = calcita (CaCO_3); Q = cuarzo (SiO_2); Gy = yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

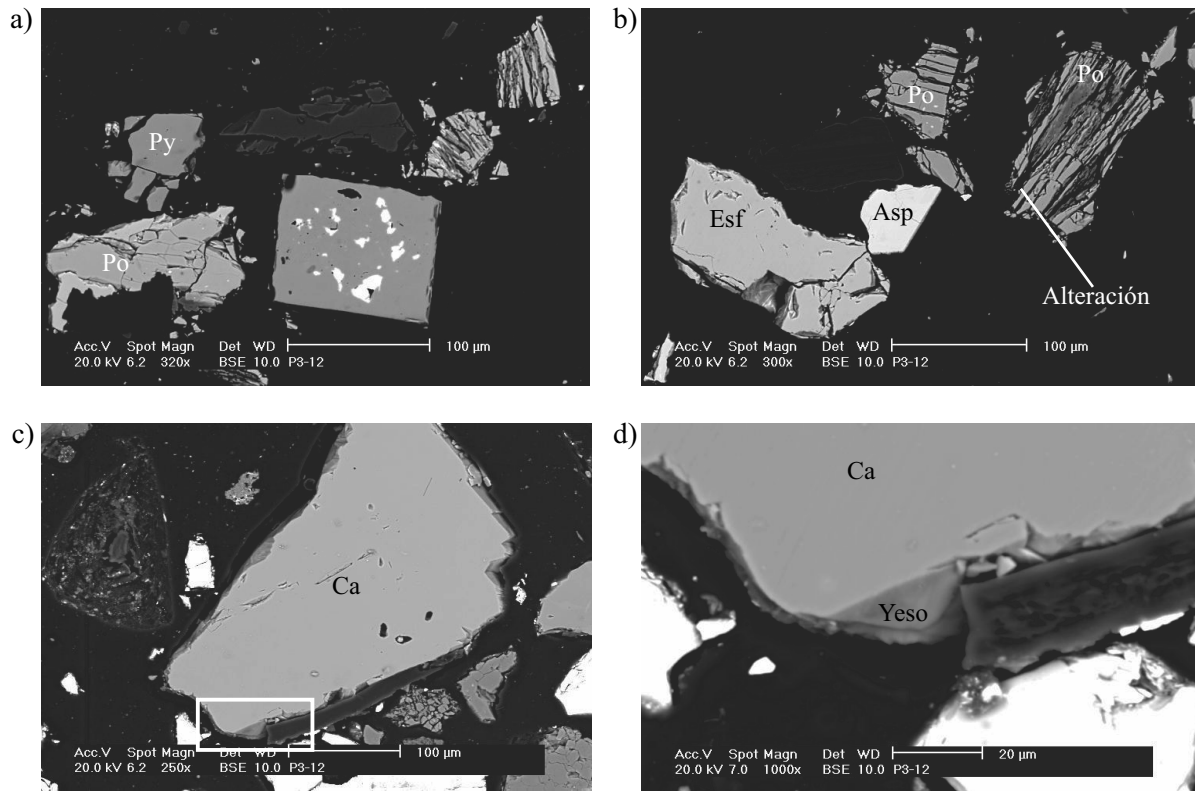


Figura 2. Imágenes de electrones retrodispersados obtenidas con un microscopio electrónico de barrido (MEB) de la muestra P3-12 después de 30 semanas de alteración en celdas húmedas. a: partículas de pirrotita (Po), pirita (Py); b: partículas de pirrotita (Po), arsenopirita (Asp) y esfalerita (Esf); c: partícula de calcita (Ca) y d) acercamiento de la misma partícula de calcita (Ca).

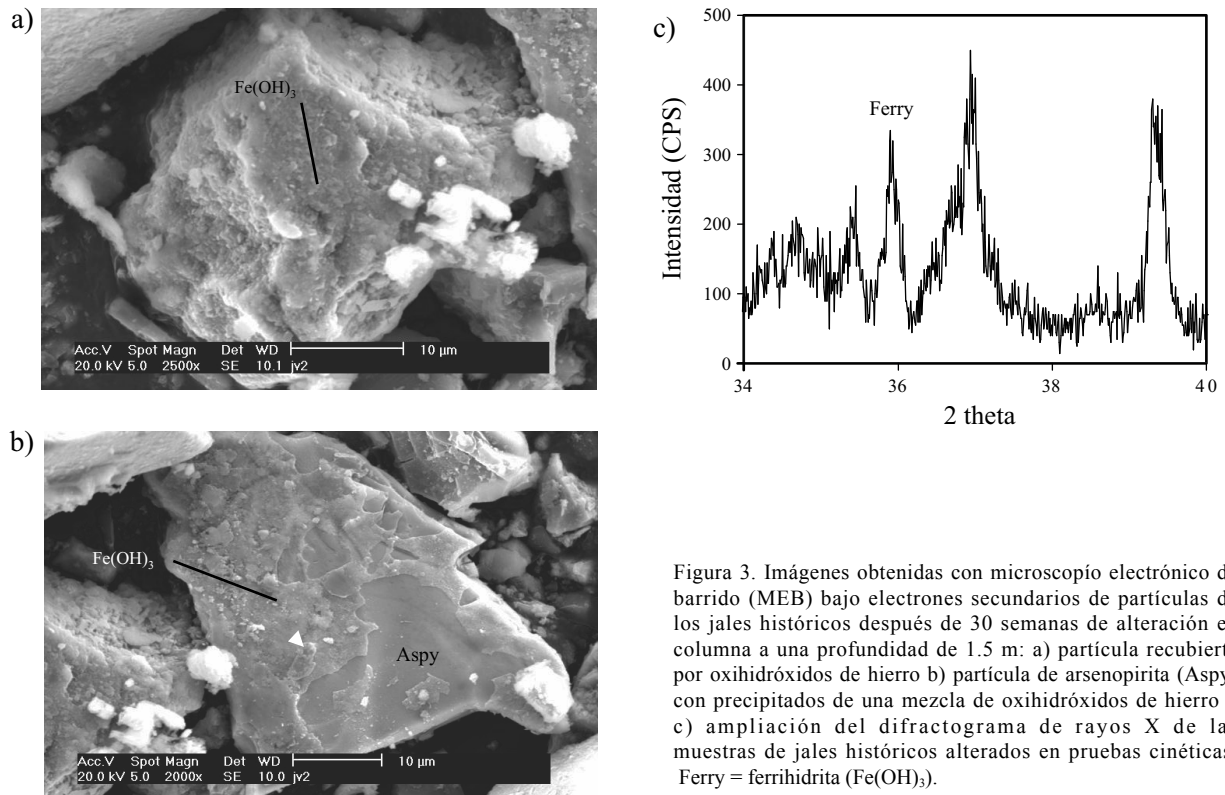


Figura 3. Imágenes obtenidas con microscopio electrónico de barrido (MEB) bajo electrones secundarios de partículas de los jales históricos después de 30 semanas de alteración en columna a una profundidad de 1.5 m: a) partícula recubierta por oxihidróxidos de hierro b) partícula de arsenopirita (Aspy) con precipitados de una mezcla de oxihidróxidos de hierro y c) ampliación del difractograma de rayos X de las muestras de jales históricos alterados en pruebas cinéticas. Ferry = ferrihidrita ($\text{Fe}(\text{OH})_3$).

Tabla 4. Composición química (mg/L), pH y potencial de óxido-reducción (POR, mV) de los lixiviados semanales obtenidos de las pruebas cinéticas de predicción de DAR-LM en jales mineros.

Semana	pH	POR	Na ⁺	Ca ²⁺	K ⁺	Mg ²⁺	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Fe ³⁺	Pb ²⁺	Zn ²⁺	Cu ²⁺	As ⁵⁺
P3-12													
1	6.49	616	20	520	30	69	77.5	1600	0.08	0.24	33	0.05	0.008
10	6.83	501	4	590	3.1	2.4	30	1600	0.09	0.1	3.5	0.04	0.011
20	7.59	490	1.3	510	1.4	1.6	22.5	1010	0.06	0.1	3.2	0.03	0.009
30	6.86	500	4.2	183	0.71	1.1	32.5	390	0.13	0.1	1.4	0.03	0.010
Compósito, lixiviado recuperado a 0.3 m de profundidad													
1	6.66	-17.1	16	580	4.6	14	67.5	1450	0.06	0.14	0.52	0.03	0.007
10	6.85	88.9	1.2	420	2.4	1.6	180	1510	0.06	0.15	20	0.04	0.01
20	7.8	138.9	4	260	0.98	1	110	570	0.07	0.12	19	0.05	0.029
30	8.04	66.1	1.3	129	0.6	1	100	290	0.07	0.1	3.8	0.03	0.011
Compósito, lixiviado recuperado a 1.5 m de profundidad													
1	6.71	-91.9	43	570	19	32	175	1680	2.3	0.1	9.9	0.03	1.55
10	7.12	76.9	0.41	450	9.3	1.4	107.5	1610	0.18	0.1	3.5	0.03	1.03
20	7.65	145.2	4.9	570	4.7	1.5	177.5	1570	2.53	0.31	19	0.08	0.51
30	7.46	39.9	2.2	580	3.5	1.9	160	1440	3.2	0.1	9.7	0.03	0.35
Compósito, lixiviado recuperado a 1.8 m de profundidad													
1	6.93	-106.3	200	460	55	220	112.5	2140	0.75	0.1	1.4	0.03	1.65
10	6.97	80.4	1.6	450	23	2.5	117.5	1620	0.14	0.1	0.85	0.03	1.06
20	7.38	128.2	3.5	600	5.6	1.4	160	1590	0.91	0.1	0.34	0.03	2.81
30	8.04	88	1.7	590	3.7	1.9	130	1390	10.82	0.1	3.7	0.03	2.23

mineralógicamente por medio de difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido y con los análisis químicos de los lixiviados a partir de índices de saturación, se simuló la masa adsorbida de As y metales pesados (Cu, Zn y Pb) sobre la superficie de la ferrihidrita con MINTEQA2. En la Figura 5 se grafica la adsorción para Cu, Zn, Pb y As en función del pH para distintos periodos de alteración de la muestra P3-12 en celdas húmedas. Para las cuatro especies, la adsorción disminuye generalmente con el tiempo de alteración, lo cual refleja la saturación de los sitios de adsorción con tiempo. En el caso particular del Cu, la mayor adsorción se tiene a pH = 7 en contraste a una mayor adsorción esperada a condiciones básicas. En los lixiviados, el Cu se mantiene estable en sus concentraciones (entre 0.03 y 0.05 mg/L, Tabla 4). Por otro lado, el Zn presenta una mayor variación de concentración en los lixiviados (entre 1.4 y 33 mg/L). Esta mayor concentración de Zn compite activamente con el Cu por los sitios de adsorción y tiende a bajar la adsorción de Cu a condiciones básicas. Por su parte el Zn, se mantiene en porcentajes de adsorción relativamente bajos debido a sus concentraciones relativamente elevadas en los lixiviados. El arsénico presenta el mayor porcentaje de adsorción debido a sus relativamente bajas concentraciones en los lixiviados.

La Figura 6 presenta los resultados para la muestra compósito lixiviada durante 30 semanas y la variación de la adsorción en profundidades de 0.3, 1.5 y 1.8 m. La muestra más profunda presenta la mayor adsorción sobre oxihidróxidos y es la que tiene la mayor concentración de Fe (10.8

mg/L) comparada con las otras profundidades (3.5 mg/L en 1.5 m y 0.07 mg/L en 0.3 m). La adsorción disminuye con la alteración y aumenta con la profundidad de la muestra.

De acuerdo con este estudio, la adsorción de Cu, Pb, Zb y As sigue el patrón normal de mayor adsorción a condiciones básicas (pH > 7), y menor adsorción (desorción) a condiciones ácidas (pH < 7). Un resultado particularmente anómalo es la adsorción del Cu a condiciones básicas en la muestra P3-12, el cual es básicamente de desorción. Este fenómeno podría ser explicado por la competencia por los sitios de adsorción entre los otros metales y el arsénico. Residuos mineros (jales) de mineralizaciones de tipo skarn de Pb-Zn-Ag y con una roca encajonante rica en carbonatos de calcio (como es el presente caso), aparentemente no están generando DAR, y la LM es limitada. Por otro lado, procesos de adsorción de metales y metaloides sobre superficies activas de ferrihidrita están limitando las altas concentraciones de metales y metaloides en los lixiviados.

DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

Los resultados demostraron que los residuos pueden ser clasificados como “potenciales generadores de DAR-LM” a pesar de su alto contenido de carbonatos. La calidad química de los lixiviados recuperados de las pruebas cinéticas sugiere que durante las 30 semanas del experimento, se presentaron condiciones efectivas de oxidación de los minerales sulfurosos y de generación de

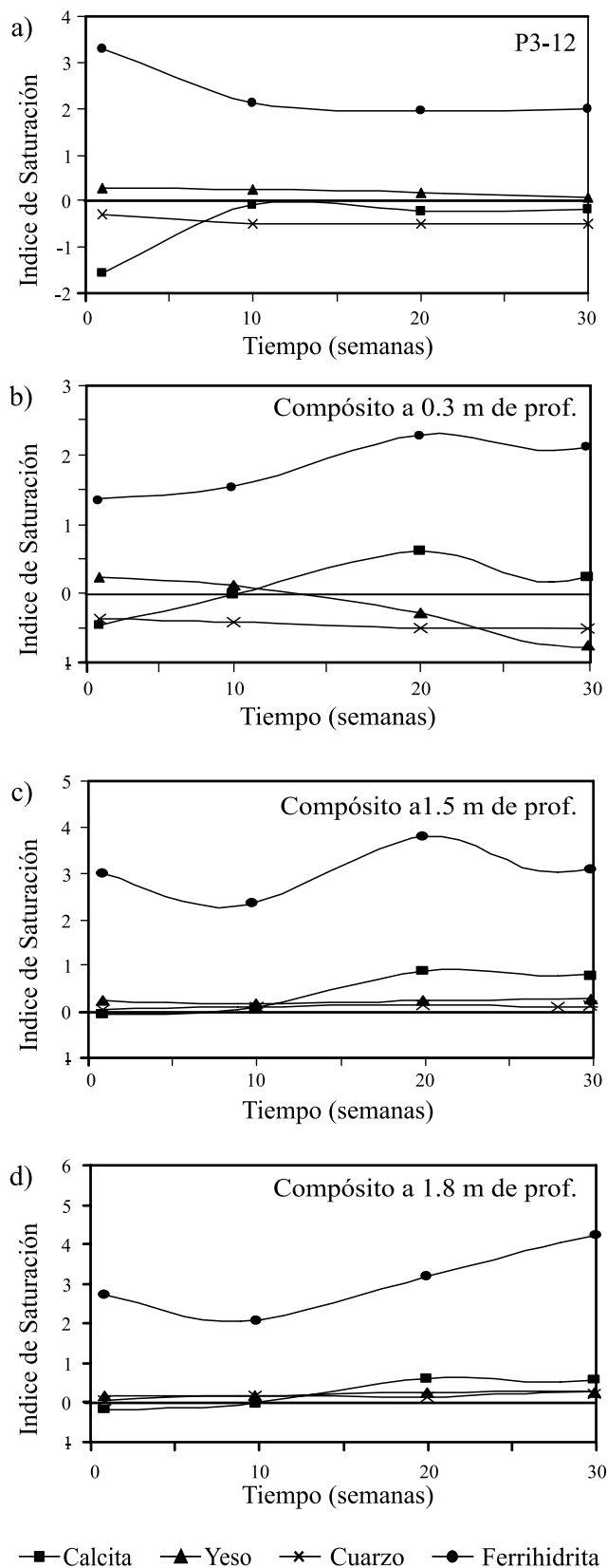


Figura 4. Índices de saturación obtenidos del programa PHREEQC para muestras de jales alterados en pruebas cinéticas durante 30 semanas con agua meteórica simulada a un pH de 5.5 y temperatura ambiente.

DAR-LM; a pesar de que los lixiviados generados poseen un valor de pH cercano a la neutralidad, así como una concentración limitada de metales pesados (Fe, Pb, Zn, Cu) en solución. Los resultados obtenidos demuestran que aun cuando los residuos procedentes de la explotación de mineralizaciones polimetálicas de tipo skarn de Pb-Zn-Ag no presentan evidencias características de la generación de DAR-LM, cuando se someten a condiciones de alteración generan las condiciones necesarias (incluso a pH cercano a la neutralidad) para la movilización de As en solución a partir de la oxidación de arsenopirita (FeAsS). Esto confirma el potencial de contaminación por arsénico en aguas y suelos asociados en este tipo de sitios mineros, incluso en medios semiáridos.

El modelado hidrogeoquímico permitió deducir que la adsorción es una de las principales causas que limitan la concentración de metales en solución, estando ligada a la cantidad de hierro lixiviado y al pH de la solución. De acuerdo con el estudio realizado, las especies de metales en solución se adsorben preferentemente sobre ferrihidrita, identificada en análisis por difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido. La adsorción de los metales aumenta con la profundidad, pero también disminuye conforme se incrementa el número de ciclos de lixiviación y la duración de alteración. Como limitante, la alteración de los residuos en el laboratorio representa únicamente las condiciones iniciales del proceso de alteración y serán representativas mientras exista potencial de neutralización. En el momento de su agotamiento, el pH de los lixiviados tenderá a disminuir, disminuyendo también la capacidad de adsorción de los metales tóxicos e incrementándose así su movilidad en los efluentes.

AGRADECIMIENTOS

Los autores desean expresar su agradecimiento a la empresa Servicios Industriales Peñoles, S.A. de C.V. por el financiamiento para este proyecto. También se expresa el agradecimiento al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) y al Consejo Potosino de Ciencia y Tecnología (COPOCyT) por la beca otorgada para realizar los estudios de Maestría en Ciencias de Blanca Adriana Méndez-Ortiz. Finalmente también se expresan agradecimientos a los revisores de este manuscrito, y en particular al Dr. Peter Birkle, Editor Científico de la RMCG, por sus atinados comentarios y críticas constructivas para mejorar la edición y redacción de este trabajo.

REFERENCIAS

- American Society for Testing and Materials (A.S.T.M.), 1996, Designation: D5744-96-standard test method for accelerated weathering of solid materials using modified humidity cell: West Conshocken, PA, ASTM, 13 pp.
- Bowell, R.J., 1994, Adsorption of arsenic by iron oxides and oxyhydroxides

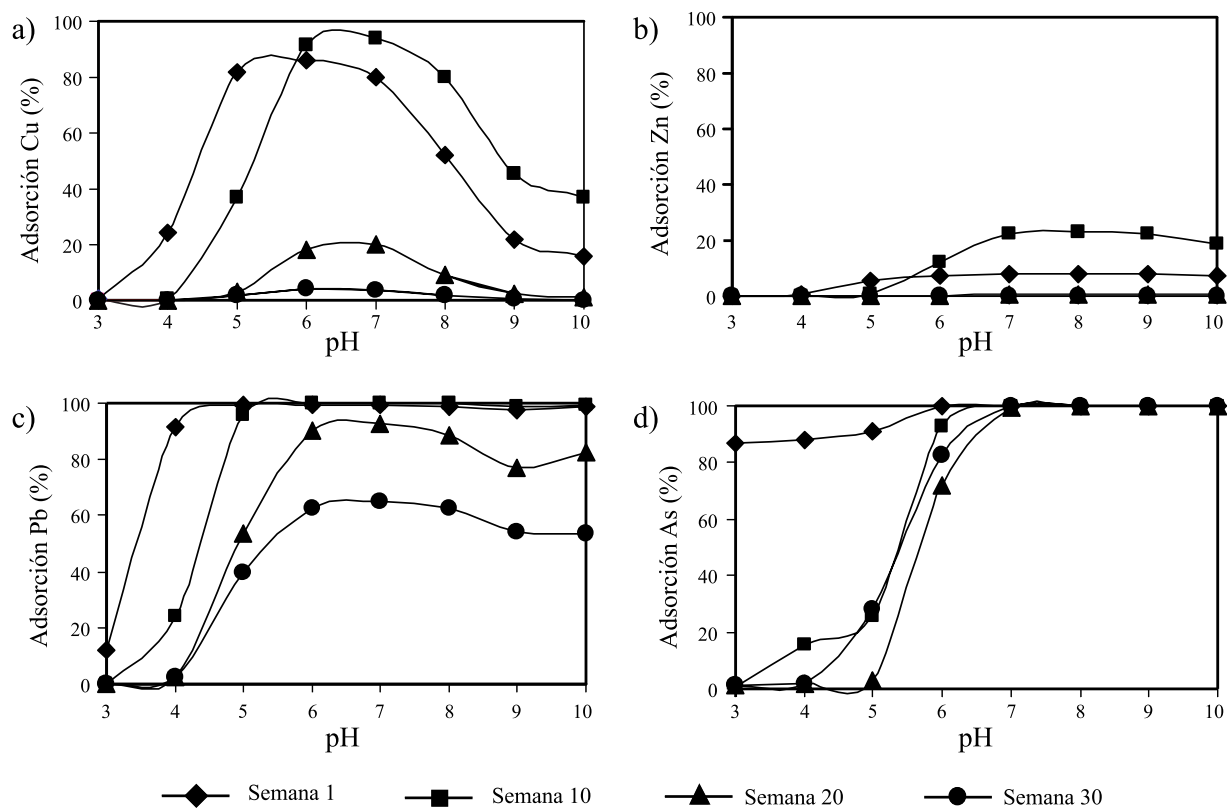


Figura 5. Resultados del modelado de los datos de adsorción en función del pH para la muestra P3-12 a las semanas 1, 10, 20 y 30 de lixiviación.

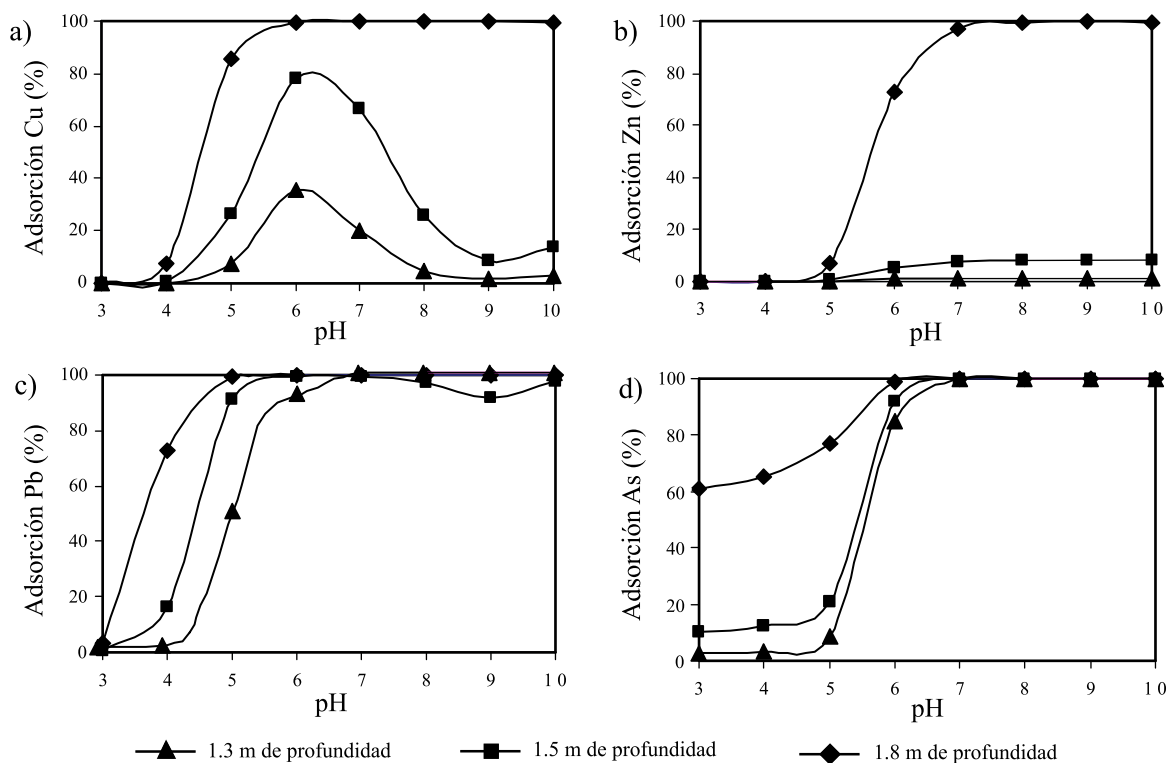


Figura 6. Resultados del modelado de los datos de adsorción en función del pH para la muestra compósito a diferentes profundidades después de 30 semanas de lixiviación a) 0.3 m, b) 1.5 m y c) 1.8 m.

- in soils: *Applied Geochemistry*, 9, 279-286.
- Carrillo, A., Drever, J.I., 1998, Adsorption of arsenic by natural aquifer material in the San Antonio-El Triunfo mining area, Baja California, México: *Environmental Geology*, 35, 253-257.
- Casiot, C., Lebrun, S., Morin, G., Bruneel, O., Personné, J.C., Elbaz-Poulichet F., 2005, Sorption and redox processes controlling arsenic fate and transport in a stream impacted by acid mine drainage: *Science of the Total Environment*, 347, 122-130.
- Cruz, R., Bertrand, V., González, I., Monroy, M., 2000, An electrochemical approach to study the reactivity of sulfide minerals: Application to the acid rock drainage generation, *en* Proceedings from the Fifth International Conference on Acid Rock Drainage (ICARD 2000), May 21-24, 2000, Denver, CO, Littleton, CO., 12 pp.
- Cruz, R., Méndez, B.A., Monroy, M., González, I., 2001, Cyclic voltammetry applied to evaluate reactivity in sulfide mining residues: *Applied Geochemistry*, 16, 1631-1640.
- Dold, B., 1999, Mineralogical and geochemical changes of cooper flotation tailings in relation to their original composition and climatic setting –Implications for acid mine drainage and element mobility: Université de Genève, Institute Forel, Département de Minéralogie, Département de Géologie et Paléontologie, Section des Sciences de la Terre, Tesis Doctoral, 230 pp.
- Dzombak, D. A., Morel F.M., 1990, Surface complexation modeling: Hydrous ferric oxide: N.Y., John Wiley, 116-178 .
- Fowle, III J.R., 1992, Health effects of arsenic in drinking water: research needs: *Environmental Geochemistry and Health*, 14, 2, 63-68.
- Jambor, J.L., 2000, The Relationship of mineralogy to acid – and neutralization – potential values in ARD *in* Cotter-Howells J.D., Campbell, L.S., Valsami-Jones, E., Batchelder, M. (eds.), *Environmental Mineralogy, Microbial Interactions, Anthropogenic Influences, Contaminated Land and Waste Management: The Mineralogical Society Series*, 19-58.
- Langmuir, D., 1997, *Aqueous environmental geochemistry*, First Edition: New Jersey, Prentice Hall Inc, 600 p.
- Méndez-Ortiz, B.A., Carrillo-Chávez, A., Monroy-Fernández, M.G., 2007, Acid rock drainage and metal leaching from mine waste material (tailings) of a Pb-Zn-Ag skarn deposit: environmental assessment through static and kinetic laboratory tests: *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, 24 (2), 161-169.
- Morin, G., Juillot, F., Casiot, C., Personné, J.C., Elbaz-Poulichet, F., Leblanc, M., Ildefonse, P., Calas, G., 2003, Bacterial immobilization and oxidation of arsenic in acid mine drainage (Carnoules creek, France) and XRD evidence of As(V)–or As(III)–Fe(III) gels and tooeleite: *Environmental Science Technology*, 37, 1705-1712 .
- Morin, K.A., Hutt, N.M., 1997, *Environmental geochemistry of minesite drainage: practical and case studies*, MDAG Publishing, 45-62.
- Parkhurst, D.L., Appelo, C. A.J., 1995, User's Guide to PHREEQC (Version 2): A Computer Program for Speciation, Batch-Reaction, One Dimensional Transport, and Inverse Geochemical Calculations: United States Geological Survey, Water-Resources Investigations Report 99-4259, 312 pp.
- Razo, I., Carrizales, L., Castro, J., Díaz-Barriga, F., Monroy, M., 2004, Arsenic and heavy metal pollution of soil, water and sediments in a semi-arid climate mining area in Mexico: *Water, Air, and Soil Pollution*, 152, 129-152.
- Romero, F., 2000, Interacción de aguas contaminadas con arsénico con rocas calizas de Zimapán Hidalgo: Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Geofísica, Tesis de Maestría.
- Stumm, W., Morgan, J.J., 1996, *Aquatic Chemistry: Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters*: Canada, Wiley Interscience, Third Edition, 1040 pp.
- Sweener, R., Vankeer, I., DeVos, W., 1994, Heavy metal contamination in overbank sediments of the Geul River (East Belgium): its implications to former Pb-Zn mining activities: *Environmental Geology*, 24, 12-21.
- United States Environmental Protection Agency (U.S.E.P.A.), 1999, MINTEQA2/PRODEFA2, A Geochemical Assessment Model for Environmental Systems: User Manual Supplement for Version 4.0: Athens, Georgia, United States Environmental Protection Agency, National Exposure Research Laboratory, Ecosystems Research Division, 81 pp.
- Williams, M., 2001, Arsenic in mine waters: an international study: *Environmental Geology*, 40(3), 267-278.

Manuscrito recibido: Marzo 17, 2011

Manuscrito corregido recibido: Junio 13, 2012

Manuscrito aceptado: Junio 14, 2012