

Potencial lixiviación de elementos traza en jales de las minas La Asunción y Las Torres, en el Distrito Minero de Guanajuato, México

**Elsa Mendoza-Amézquita^{1,*}, María Aurora Armienta-Hernández²,
Carlos Ayora³, Albert Soler⁴ y Estela Ramos-Ramírez⁵**

¹ Posgrado en Ciencias de la Tierra, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, Circuito Exterior, Delegación Coyoacán, 04510 México, D.F., México.

² Instituto de Geofísica, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, Circuito Exterior, Delegación Coyoacán, 04510 México, D.F., México.

³ Institut de Ciències de la Terra "Jaume Almera", Consejo Superior de Investigaciones Científicas, C/Lluís Solé i Sabarís, s/n, 08028 Barcelona, España.

⁴ Departamento de Cristalografía, Mineralogía y Depósitos Minerales, Facultad de Geología, Universidad de Barcelona, C/Martí i Franqués s/n, 08028 Barcelona, España.

⁵ Centro de Investigación en Química Inorgánica, Universidad de Guanajuato, Col. Noria Alta s/n, 36000 Guanajuato, Gto., México.

* elsa@sandunga.unistmo.edu.mx

RESUMEN

Se investigaron los residuos mineros de la mina abandonada La Asunción y la mina activa Las Torres, en el Distrito Minero de Guanajuato. La primera pertenece al sistema de Vetas La Sierra y la segunda a la Veta Madre. El objetivo principal de este trabajo fue evaluar la movilidad de los elementos traza: zinc, cobre, plomo, cadmio, selenio y arsénico, a partir de los residuos mineros. Las muestras de jales y terreros se caracterizaron química y mineralógicamente. Se realizaron experimentos de lixiviación de elementos traza mediante ensayos en columnas, los cuales se mantuvieron a lo largo de cinco meses. Los análisis mineralógicos mostraron que los jales están constituidos mayoritariamente por cuarzo, feldespato y, en menor proporción, calcita y pirita. Además, en el orden de traza, se presentan fluorita, aguilarita, galena, calcopirita y esfalerita. Las concentraciones promedio en los jales de la mina La Asunción fueron 180–330 mg/kg de Zn, 59–65 mg/kg de Pb, 2.5 mg/kg de Cd, 14–18 mg/kg de Cr, y 21–25 mg/kg de As; mientras que los jales de la mina Las Torres contuvieron 62 mg/kg de Zn, 35 mg/kg de Pb, 3.5 mg/kg de Cd, 13 mg/kg de Cr, y 36 mg/kg de As. No se detectó mercurio en las muestras analizadas. Las concentraciones de selenio determinadas en los jales de la mina La Asunción (27–38 mg/kg) reflejan la presencia importante de sulfoselenuros reportada para el sistema de Vetas La Sierra. La proporción entre sulfuros y carbonatos no favorece la producción de drenaje ácido de minas en la mayoría de los residuos. Los ensayos en columnas mostraron la liberación de bajas concentraciones de Zn (<180 µg/L), Cu (<80 µg/L), Sb (<350 µg/L) y Se (<50 µg/L) en las primeras 24 horas; las concentraciones fueron significativamente menores y constantes a partir de la 3a. semana. Las concentraciones de arsénico se mantuvieron en niveles inferiores al límite de detección analítico (2 µg/L). Los resultados indicaron que no existen las condiciones geoquímicas para la lixiviación de los metales. El selenio está presente como aguilarita (Ag₄SeS), la cual es altamente estable bajo las condiciones físico-químicas determinadas en campo (pH 7.92, Eh 270 mV). Además, la aguilarita se encuentra como inclusión en la pirita lo cual dificulta la lixiviación del selenio.

Palabras clave: Minería, drenaje ácido de minas, metales pesados, Guanajuato, México.

ABSTRACT

Mining wastes from the abandoned mine La Asunción, and the active mine Las Torres, in the Guanajuato Mining District were investigated. The first one belongs to the La Sierra vein system, and the second one to the Veta Madre vein system. The aim of this work was to evaluate the mobility of the trace elements zinc, copper, cadmium, selenium and arsenic from mine wastes. Tailings and rock waste samples were characterized by chemical and mineralogical methods. Column leaching experiments were running for five months. Mineralogically, the tailings are formed mainly by quartz, feldspars and, in a lower proportion, calcite and pyrite; trace amounts of fluorite, aguilarite, galena, chalcopyrite and sphalerite are also present. Tailings from La Asunción mine contain 180–330 mg/kg Zn 59–65 mg/kg Pb, 2.5 mg/kg Cd, 14–18 mg/kg Cr, and 21–25 mg/kg As. Tailings from Las Torres mine contain 62 mg/kg Zn, 35 mg/kg Pb, 3.5 mg/kg Cd, 13 mg/kg Cr, and 36 mg/kg As. Mercury was not detected in any of the studied tailings. High selenium concentrations in tailings from La Asunción mine (27–38 mg/kg) reflect the high sulfur selenides content reported for La Sierra vein system. Sulfide to carbonate ratio does not favor acid mine drainage production in most wastes. Column experiments resulted in low concentrations of metals: Zn (<180 µg/L), Cu (<80 µg/L), Sb (<350 µg/L), and Se (<50 µg/L) within the first 24 hours; much lower and stable concentrations were found after the 3rd week. Arsenic concentrations for all sites remain below the detection limit (2 µg/L). These results indicate that the geochemical conditions do not allow leaching of metals. Selenium is present as aguilarite (Ag₄SeS), which is stable under the physicochemical conditions measured in the field (pH=7.92, Eh=270 mV). Besides, the occurrence of aguilarite as inclusion in pyrite grains difficults the dissolution of selenium.

Key words: Mining, acid mine drainage, heavy metals, Guanajuato, Mexico.

INTRODUCCIÓN

El Distrito Minero de Guanajuato se localiza en la ciudad del mismo nombre, a 475 kilómetros de la Ciudad de México. Este distrito se ha considerado como uno de los más grandes del mundo, debido a que tiene una longitud de aproximadamente 20 km, un ancho promedio de 16 km, y cubre un área de 320 km². Hasta 1990, su producción ascendió a 34,840 t de plata y 175 t de oro (Mango *et al.*, 1991).

Existen tres sistemas de vetas: Veta Madre, Veta de la Luz y Las Vetas de La Sierra; estas vetas en la mayoría de los casos tienen alteraciones hidrotermales, que varían de leves a muy fuertes (Vassallo *et al.*, 1989).

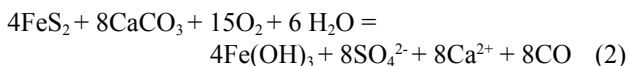
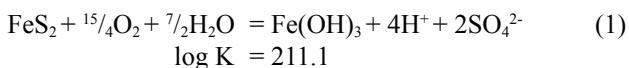
Desde los orígenes de la minería (S. XVI) hasta 1934 en que se construyó la primera presa de jales, sus residuos fueron vertidos a cañadas y al río Guanajuato. De acuerdo con los datos de Mango citados anteriormente y a que en la actualidad se producen 2,000 t/día de jales, se ha estimado a la fecha una producción total de residuos mineros que asciende a 134 Mt. Al respecto otros autores proponen una cifra aproximada de 75 Mt (Ramos-Arroyo *et al.*, 2004) y 150 Mt (Carrillo-Chávez *et al.*, 2003) de residuos.

La contaminación de los suelos por selenio en la ciudad de Irapuato y la selenosis en humanos y animales (Williams *et al.*, 1940) han sido atribuidas a la erosión de los residuos mineros del distrito de Guanajuato. Además, estos residuos han sido catalogados como una fuente de contaminación del suelo y del aire (Instituto Estatal de Ecología, 2001).

La oxidación de sulfuros (mayoritariamente la oxidación de la pirita) y su asociación al drenaje ácido de minas (DAM) ha sido ampliamente estudiada en los últimos años, debido a que ha ocasionado graves problemas de contaminación del agua subterránea y superficial (Nordstrom *et al.*, 1979; Jambor y Blowes, 1998; Nordstrom y Alpers, 1999).

La oxidación de la pirita se puede resumir mediante la ecuación 1. La disolución de la calcita neutraliza la acidez que produce la pirita mediante la reacción 2. De acuerdo a la estequiometría, al pH en que se efectúa la reacción y a otros estudios en jales mineros, se requieren cuatro moles de calcita para neutralizar un mol de pirita (Dold, 1999).

Las reacciones que se llevan a cabo para la pirita y la calcita a pH menor a 6.4 son:



A partir de estas reacciones puede efectuarse una evaluación del potencial de generación de drenaje ácido de minas con base en la mineralogía de los residuos. Primeramente se calcula la capacidad de generación de acidez (CGA) a partir de los moles de pirita. Posteriormente se calcula la capacidad de neutralización de acidez (CNA) asignada a los moles de calcita. A la diferencia entre CNA y CGA expresadas como kg de CaCO₃ por tonelada, se le

conoce como la capacidad de neutralización neta de acidez (CNNA). Por otro lado se han desarrollado pruebas específicas (estáticas y cinéticas) para conocer los valores de la CNNA (White *et al.*, 1999). Las pruebas estáticas conocidas como pruebas ABA (*Acid-Base-Account*) se utilizan para evaluar la capacidad de generación de drenaje ácido de los residuos mineros en los Estados Unidos y la Comunidad Económica Europea.

Algunos depósitos de residuos mineros del Distrito de Guanajuato han sido estudiados por otros autores desde el punto de vista químico, mineralógico y edafológico (Ramos-Ramírez, 1991; Ramos *et al.*, 1997; Ramos-Arroyo *et al.*, 2004). Se han estudiado también aspectos geoquímicos, así como su impacto en los mantos acuíferos (Carrillo-Chávez *et al.*, 2003; Seim, 2003). El objetivo general del presente trabajo es investigar el potencial de movilización de los elementos traza: zinc, cobre, plomo, arsénico y selenio, a partir de la oxidación de residuos mineros procedentes de dos sistemas de vetas del Distrito de Guanajuato.

Se eligieron dos tipos de residuos: a) pertenecientes al sistema de vetas La Sierra procedentes de la mina abandonada La Asunción y anexas, que se encuentran en el Monte de San Nicolás y cuentan con más de sesenta años de abandono; y b) pertenecientes al sistema de la Veta Madre procedentes de la mina activa Las Torres. En la Figura 1 se muestra la localización de la zona de estudio.

En este trabajo, los residuos tanto jales como terreros han sido caracterizados mineralógica y químicamente, así mismo se han realizado ensayos en columnas de lixiviación para estudiar la posible movilización de elementos traza y

para predecir el comportamiento futuro de estos residuos.

Aunque en la actualidad no existe drenaje ácido de minas en los dos depósitos de jales de la mina La Asunción y anexas, ni en los jales de la mina Las Torres, se utilizaron los resultados químicos y mineralógicos para estimar la factibilidad de su desarrollo futuro

GEOLOGÍA Y MINERALOGÍA DEL DISTRITO MINERO DE GUANAJUATO

El distrito de Guanajuato se localiza fisiográficamente en la parte sur de la Mesa Central de México. Los depósitos argentoauríferos de este distrito, están ubicados en la Sierra de Guanajuato, encajonados en rocas del basamento mesozoico metamórfico, o en las rocas clásticas volcánicas (andesítico-riolíticas) continentales del Cenozoico (Vassallo *et al.*, 1989).

El tipo de formaciones geológicas importantes para este trabajo son descritas a continuación y fueron tomadas de Navarro *et al.*, (1986) y Randall *et al.*, (1994). La Formación Esperanza (la más antigua del distrito), está representada por lutitas, calcilitas y areniscas de estratificación delgada con intercalaciones de derrames basálticos y andesíticos. El conglomerado rojo de Guanajuato descansa discordantemente sobre la formación Esperanza y está constituida por una secuencia de areniscas en su base a conglomerado en la parte superior, compuesta principalmente por fragmentos de lutita, volcanoclastos, arenisca y granito cementados en una matriz arcillosa oxidada. La Formación Loseros descansa concordantemente sobre la formación Guanajuato, consiste en una toba volcanoclástica de composición riolítica, de estratificación delgada a media, de colores verde, rojo y púrpura. La Formación La Bufa descansa discordantemente sobre la Formación Loseros y está constituida por tobas e ignimbritas de composición riolítica, de color rosa a rojizo. En la mina Las Torres, esta formación se encuentra al alto de la Veta Madre y es la roca encajonante de los cuerpos de mineral en forma de red de venillas o *stockwork*. La Formación Calderones descansa discordantemente sobre la Formación La Bufa; se encuentra constituida principalmente por tobas andesíticas de tipo lapilli, de color verde. La Formación Cedros está formada por andesitas de textura porfirítica.

La mena son sulfuros y sulfosales que se presentan como blandeamiento en contacto con las rocas encajonantes o en granos diseminados en la ganga, tales como polibasita [(Ag,Sb, Cu, Se, As)₂S₂] con un tamaño de 10 a 100 μm; plata nativa; una solución sólida de acantita-aguilarita-neumanita (AgS₂-SeAgS₂-SeS₂) y electrum (Vassallo, 1988). La pirita (FeS₂) presenta una distribución desigual en todas las vetas en concentraciones de 1 a 10 % (Mango, 1992).

La galena (PbS), la calcopirita (CuFeS₂) y la esfalerita (ZnS) se encuentran juntas a lo largo del distrito (Vassallo, 1988). Además se presentan otros minerales metálicos en concentraciones menores: guanajuatita (Bi₂Se₂S), pirrotita

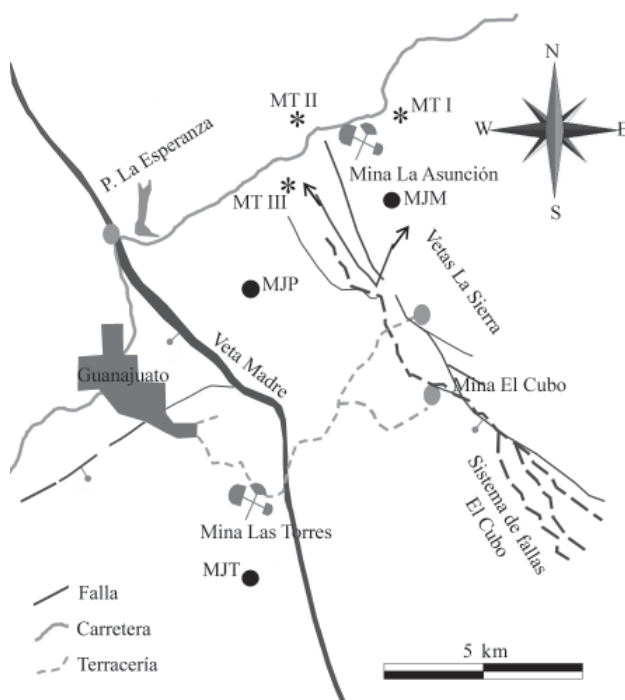


Figura 1. Localización de la zona de estudio. ● Depósitos de jales (MJP, MJM, MJT); * depósito de terreros (MTI, MTII, MTIII).

(Fe_{1-x}S), marcasita (FeS₂), tetrahedrita [(Cu,Fe)₁₂Sb₄S₁₃] y arsenopirita (FeAsS) (Mango, 1992).

METODOLOGÍA

Se estudiaron dos depósitos de jales denominados jales montículo (MJM) y jales planicie (MJP), que provienen de la mina La Asunción (Figura 1). Además de tres depósitos de terreros (MTI, MTII, y MTIII). Así mismo se estudiaron los residuos mineros de la mina Las Torres (MJT, Figura 1).

El muestreo de jales consistió en la obtención de muestras compuestas, para lo cual se realizaron excavaciones de 1m×1m×1m. El material resultante se mezcló en una cubierta de plástico y se homogeneizó. Posteriormente se cuarteó en campo y se tomaron dos kilogramos para trasladarlos al laboratorio. En el depósito de los jales montículo (MJM) se eligieron ocho sitios de monitoreo, en los jales planicie (MJP) nueve puntos, y en los jales procedentes de la mina de las Torres (MJT) se tomaron seis muestras compuestas.

Con respecto a los depósitos de terreros, y debido a su heterogeneidad en cuanto a tamaño de partícula, el muestreo consistió en obtener muestras de mano a fin de estudiar las especies mineralógicas; además se colectaron muestras compuestas para el montaje de las columnas de lixiviación, mediante la misma metodología antes descrita para los jales. En cada depósito de terreros se tomaron seis muestras compuestas.

En el laboratorio, las muestras se secaron a temperatura ambiente y se molieron a malla 100, posteriormente se procesaron en el laboratorio. En todas las muestras se realizaron las siguientes determinaciones:

a) Análisis de elementos mayores por Fluorescencia de Rayos X (FRX), mediante espectrómetro secuencial de rayos X por dispersión de longitud de onda PW2400. Además se determinó la pérdida por calcinación (PPC) a 1100 °C en mufla.

b) Análisis de elementos menores y trazas: Se pesaron 1 o 2 g de muestra por duplicado y se digirieron con agua regia mediante el procedimiento establecido en la norma ISO 11466:1995 (ISO, 1995). El análisis cuantitativo de elementos traza (Ag, Co, Ni, Ag, Zn, Cu, Mn, Fe, Sr, V, Cr, Pb, S, As y Se) se efectuó por ICP-AES TJA Iris Advantage Radial. Además, el arsénico (As) y el selenio (Se) fueron analizados por ICP-MS con generador de hidruros. La exactitud de los métodos se evaluó con el material de referencia para jales mineros RTS-4 del *Canadian Certified Reference Materials Project*, CANMET. En la Tabla 1, se presentan los valores certificados para el material de referencia, los valores determinados y los límites de detección por ICP-AES (S, Ca, Al, Mg, Mn, Ti, Ni, Co) y por ICP-MS (Cu, Zn, Pb, Cd, As y Se), además del porcentaje de error de cada determinación.

c) Aplicación de la norma DIN 38414-4 (DIN, 1984) que consiste en realizar un extracto acuoso de la muestra en relación 1:10 (para 100 g de muestra, añadir agua hasta un

volumen de 1 L y mezclar en rotor durante 16 horas).

d) Análisis de carbonatos con el calcímetro de Bernard, para lo cual se pesaron 0.5 g de muestra, se adicionó HCl al 10 % y se midió el CO₂ formado.

e) Análisis de azufre total, que consistió en extraer los sulfatos mediante agitación con agua durante 16 horas en rotor, filtrar, secar la muestra, digerir con agua regia, y cuantificar el azufre por ICP-AES.

f) Determinación de la mineralogía de muestras de jales y terreros por Difracción de Rayos X (DRX) utilizando un difractómetro Bruker, modelo D5005.

g) Caracterización textural, mineralógica y química de las muestras de rocas y jales mediante microscopio electrónico de barrido con análisis por dispersión de energía de rayos X (SEM-EDAX) Leica, modelo 7060.

h) Análisis químicos cuantitativos del contenido de Se, As, Pb, Zn, Cu en piritita, aguilarita y galena mediante una microsonda electrónica Cameca, modelo SX-50.

i) Experimentos de lixiviación de elementos traza mediante el método de columnas de lixiviación propuesto por Domènech *et al.* (2002). Estos experimentos consistieron en preparar columnas empacadas con los residuos, mezclados con arena silícica (250 g de muestra y 340 g de arena) para aumentar el flujo del agua. Las muestras se saturaron con agua milli Q y tras 24 horas se colectaron los lixivados para el análisis. Posteriormente se dejaron reposar durante una semana, tiempo al cual se volvieron a saturar con agua milli Q durante 24 horas y se volvieron a colectar los lixivados para su análisis y así sucesivamente a lo largo de cinco meses. Posteriormente se cuantificaron los cationes en los lixivados mediante ICP-AES (con un equipo TJA Iris Advantage Radial), elementos traza por ICP-MS (en un equipo VG Plasma Quad PQ2) y los aniones por HPLC.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Mineralogía de los residuos

Los jales están constituidos principalmente por cuarzo, feldespato y calcita, de acuerdo al difractograma mostrado (Figura 2). Por microscopía electrónica (SEM-EDAX) se detectó en los jales piritita con inclusiones de aguilarita y esfalerita (Figura 3), además de galena (Figura 4).

Estimación de la capacidad de neutralización neta de acidez (CNNA)

Para calcular la capacidad de generación de acidez (CGA) se asumió que el ácido que se forma se produce a partir de los moles de piritita; la capacidad de neutralización de acidez (CNA) se calculó a partir de los moles de calcita. Debido a que no todo el azufre está presente como piritita (puede encontrarse como otros sulfuros con menor CGA), este cálculo podría sobreestimar el potencial real de pro-

Tabla 1. Valores estipulados en el material de referencia RTS-4 de CANMET, Canadá, valores determinados, porcentajes de error de la determinación y límites de detección por ICP-AES e ICP-MS (*).

Elemento	Valor estipulado	Valor determinado	Error (%)	Límite de detección
S (%)	35.9 ± 1.2	37.55	5	20 µg/kg
Ca (%)	0.327 ± 0.028	0.33	0	10 µg/kg
Al (%)	0.339 ± 0.030	0.30	12	10 µg/kg
Mg (%)	0.179 ± 0.019	0.18	0	10 µg/kg
Mn (%)	0.2	0.20	0	10 µg/kg
Ti (%)	0.08	0.06	25	10 µg/kg
Ni (µg/g)	7940 ± 360	7698.52	3	10 µg/kg
Co (µg/g)	186 ± 21	157.10	16	10 µg/kg
Cu (µg/g)	280 ± 15	258.19	8	2 µg/kg *
Zn (µg/g)	158 ± 14	177.11	12	2 µg/kg *
Pb (µg/g)	146 ± 20	120.00	4	2 µg/kg *
Cd (µg/g)	5	4.50	5	2 µg/kg *
As (µg/g)	207 ± 44	225.34	8	2 µg/kg *
Se (µg/g)	100	92.32	7	2 µg/kg *

ducción de acidez. Por otro lado, el análisis por DRX y SEM-EDS mostró que la calcita es abundante y se encuentra disponible, por lo que el cálculo de la CNA se vería afectado solamente por posibles reacciones secundarias de formación de precipitados. Podría entonces considerarse que los cálculos de CGA y CNA corresponderían al potencial máximo de producción y neutralización de acidez, respectivamente. La capacidad de neutralización neta de acidez (CNNA) es la diferencia de la CNA menos la CGA, expresada en kg-eq CaCO₃ por tonelada de muestra. Una relación de CNA/CGA mayor de 3:1 indica un menor riesgo de producción de drenaje ácido de minas (USEPA, 1994). Los resultados del cálculo de la CNNA se muestran en la Tabla 2 expresados en kg de CaCO₃·t⁻¹.

De acuerdo a los resultados obtenidos se aprecia que sólo dos depósitos de terreros (MTI y MTIII), no presentan

una relación de CNA/CGA mayor de 3:1, por lo que se puede decir, principalmente para MTI, que son potencialmente productores de drenaje ácido de minas, aunque en la actualidad éste proceso no se presente. No obstante, en los otros depósitos de jales y terreros estudiados procedentes de las minas La Asunción (MJM, MJP y MTII) y las Torres (MJT) no existen las condiciones para la producción de drenaje ácido, debido a que el exceso de calcita neutraliza cualquier producción de acidez. Los resultados obtenidos para estos residuos confirman lo reportado por Carrillo-Chávez *et al.* (2003) respecto al bajo potencial de generación de drenaje ácido de los residuos mineros de Guanajuato.

Composición química de los residuos

En la Tabla 3, se presenta la composición de elementos mayores de las muestras de jales y terreros, determinada por fluorescencia de rayos X. Los resultados de los análisis químicos cuantitativos por ICP-AES e ICP-MS se muestran en la Tabla 4, en donde se presentan más detalladamente los contenidos de Cu, Zn, Pb, Cr, Cd, As y Se con valores mínimo, máximo y promedio. Las concentraciones de zinc en los jales de la mina La Asunción (180 mg/kg y 330 mg/kg) fueron mayores que en los jales de la mina Las Torres (62 mg/kg). Con respecto al plomo, los jales de la mina La Asunción presentan concentraciones mayores (hasta 74.8 mg/kg) que los jales de la mina Las Torres (hasta 40.2 mg/kg). Las concentraciones de cadmio son similares en ambos residuos de minas (2.5 mg/kg y 3.5 mg/kg). Con respecto al cromo, las concentraciones son superiores en los jales de La Asunción (14–18 mg/kg de Cr) que en los jales de Las Torres (13 mg/kg). En caso contrario, las concentraciones de arsénico son superiores en los jales de Las Torres (36 mg/kg) que en los procedentes de la mina

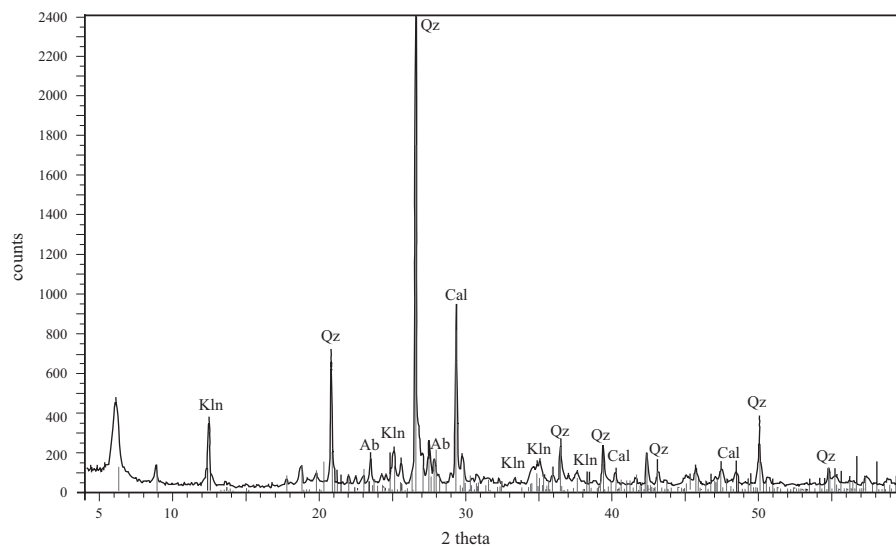


Figura 2. Espectro de Difracción de Rayos X de una muestra de jales del Distrito Minero de Guanajuato. Se observan minerales de cuarzo (Qz), albita (Ab), clinocloro (Cln) y calcita (Cal).

Tabla 2. Resultados de la estimación de la capacidad de neutralización de acidez (CNA), la capacidad de generación de acidez (CGA) y la capacidad de neutralización neta de acidez (CNNA), reportados en kg de $\text{CaCO}_3 \cdot \text{t}^{-1}$.

Clave	CaCO_3 (%)	CNA CaCO_3	S (%)	CGA CaCO_3	CNNA	CNA:CGA
MJM	6.50	65	0.30	9.37	55.6	6.9:1
MJP	8.73	87.3	0.62	19.38	67.9	4.5:1
MJT	9.90	99	0.24	7.5	91.5	13.2:1
MTI	1.50	15	2.76	86.25	-71.3	1:5.7
MTII	7.94	79.4	0.34	10.63	68.8	7.5:1
MTIII	3.42	34.2	0.92	28.75	5.5	1.2:1

La Asunción (21–24 mg/kg). No se detectó mercurio en las muestras analizadas.

Por otra parte se determinaron altas concentraciones de selenio en los jales de la mina La Asunción (27–38 mg/kg de Se), lo cual es congruente con la presencia de sulfosales en el distrito (Vassallo, 1988); en particular se han reportado concentraciones altas de selenio en las Vetas La Sierra de donde proceden estos jales (Randall *et al.*, 1994). En cambio en los jales de la mina Las Torres se determinaron contenidos menores de Se (2 mg/kg).

Respecto a los terreros, las mayores concentraciones encontradas de zinc y plomo corresponden a los depósitos de los terreros MTIII (478 mg/kg y 226 mg/kg, respectivamente), lo cual es importante dado que como ya se había mencionado anteriormente, en estos terreros se podría dar en el futuro lixiviación de metales una vez agotada la calcita.

En los terreros MTI se detectaron 100 mg/kg de As, que corresponde a la mayor concentración de arsénico medida tanto en los jales como en los terreros estudiados en este trabajo. Esta concentración es baja comparada con las concentraciones encontradas en otros distritos mineros

del mundo, por ejemplo en los residuos de Aznalcóllar en España se determinó hasta 80 % en peso de sulfuros con 0.5 % en peso de As (Alastuey *et al.*, 1999) y los residuos de Zimapán en México donde las concentraciones de arsénico son hasta de 2.1% en muestras de jales mineros (Ongley *et al.*, 2001; Méndez y Armienta, 2003). Sin embargo, debido a que este residuo es potencialmente generador de drenaje ácido y a la toxicidad del arsénico, es recomendable continuar con el monitoreo de los lixiviados que eventualmente se produzcan.

Potencial contaminante de los lixiviados

Se estudió la capacidad de lixiviación de metales a partir de la oxidación de los residuos mediante ensayos en columna. La concentración de los metales en los lixiviados depende tanto de la oxidación de las fases potencialmente contaminantes, como de la posible precipitación de fases secundarias o de la adsorción en la superficie de los minerales.

Los resultados de estos experimentos (Figura 5), muestran que a las 24 horas se liberan las mayores concentraciones de elementos traza que provienen de las fracciones débilmente ligadas a los residuos, a partir de la 3ª semana prácticamente no se lixivian más. El experimento se mantuvo a lo largo de cinco meses debido a las bajas concentraciones de los elementos determinados. Además, estos resultados son congruentes con los obtenidos para los extractos acuosos con la norma DIN 38414-4 (ver Tabla 5). Las bajas concentraciones en los lixiviados de las columnas: Zn (<180 µg/L), Cu (<80 µg/L), Sb (< 350 µg/L), Se (<50 µg/L), As inferior al límite de detección analítico (<2 µg/L), y en los extractos acuosos, indican que no hay lixiviación considerable de metales a partir de los jales estudiados.

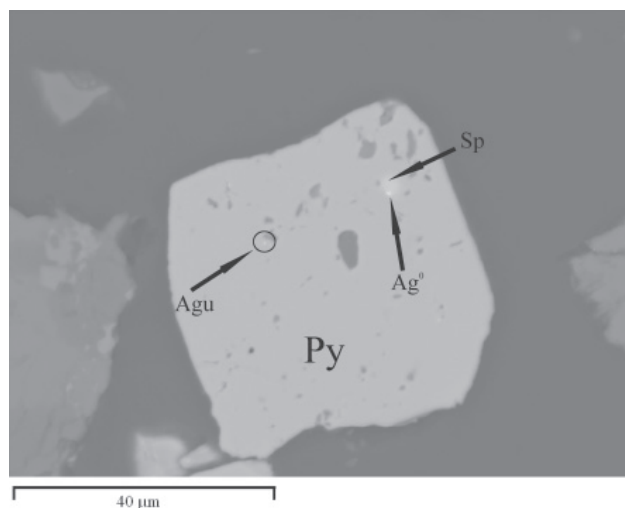


Figura 3. Imagen por microscopía electrónica de barrido (MEB) de un grano de pirita (Py) con inclusiones de esfalerita (Sp), aguilarita (Agu) y plata nativa (Ag°), en los jales MJM.

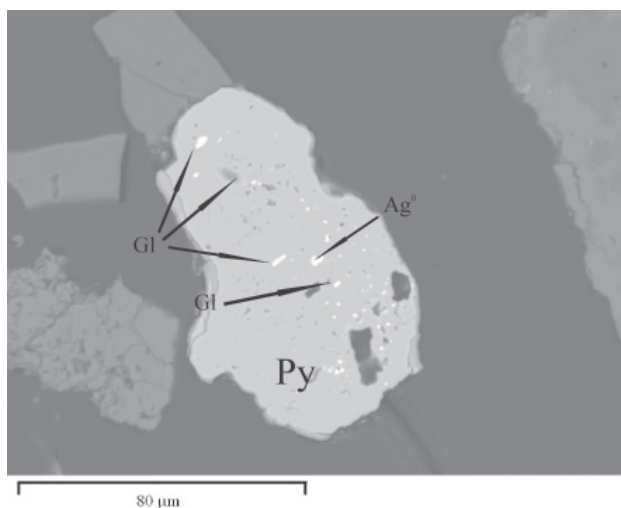


Figura 4. Imagen por microscopía electrónica de barrido (MEB) de un grano de pirita (Py) con inclusiones de galena (gl) y plata nativa (Ag°), en los jales MJM.

Tabla 3. Análisis semicuantitativo por Fluorescencia de Rayos X en muestras de terreros y jales del Distrito Minero de Guanajuato.

Componente	MJP (% ± 2s)	MJM (% ± 2s)	MJT (% ± 2s)	MTI (% ± 2s)	MTII (% ± 2s)	MTIII (% ± 2s)
SiO ₂	68.70 ± 0.93	64.45 ± 0.90	68.42 ± 0.93	49.44 ± 0.79	50.11 ± 0.79	50.68 ± 0.80
Al ₂ O ₃	8.47 ± 0.23	10.10 ± 0.25	7.43 ± 0.22	19.17 ± 0.35	13.62 ± 0.30	11.85 ± 0.28
CaO	7.13 ± 0.17	6.63 ± 0.16	6.91 ± 0.16	0.13 ± 0.02	7.38 ± 0.17	10.04 ± 0.20
MgO	1.54 ± 0.10	2.22 ± 0.12	1.34 ± 0.09	2.68 ± 0.13	3.41 ± 0.15	3.83 ± 0.16
Na ₂ O	1.16 ± 0.09	1.38 ± 0.10	1.09 ± 0.09	0.40 ± 0.05	0.85 ± 0.07	0.87 ± 0.07
K ₂ O	3.17 ± 0.09	3.20 ± 0.09	3.22 ± 0.09	4.59 ± 0.11	3.28 ± 0.09	3.64 ± 0.10
Fe ₂ O ₃	2.63 ± 0.16	3.62 ± 0.19	2.76 ± 0.16	11.84 ± 0.34	7.11 ± 0.26	5.04 ± 0.22
MnO	0.29 ± 0.01	0.25 ± 0.09	0.12 ± 0.07	n.d	0.15 ± 0.07	0.24 ± 0.09

s: desviación estándar; n.d: no detectable. MJM, MJM: Jales de la mina La Asunción; MTI, MTII, MTIII: Terreros de la mina La Asunción; MJT: Jales de la mina Las Torres.

Los depósitos de jales contienen los metales en forma de sulfuros: pirita (Fe₂S), marcasita (FeS₂), esfalerita [(Zn,Fe)S], calcopirita (CuFeS₂), galena (PbS), pirargirita (Ag₃SbS₃), arsenopirita (FeAsS), pirrotita (FeS), con concentraciones totales de sulfuros que no exceden al 2 % en ambos jales. Por otro lado, las altas concentraciones de minerales con alto potencial neutralizante como la calcita (6.5–9.90 %) y dolomita [Ca,Mg(CO₃)₂] neutralizan cualquier posible formación de ácido (Nicholson *et al.*, 1998). Se puede concluir de manera general que no existen las condiciones geoquímicas para que ocurra lixiviación de metales. No obstante, los metaloides arsénico y selenio, podrían movilizarse bajo estas condiciones cercanas a la neutralidad. Sin embargo, no se observó lixiviación de arsénico probablemente debido a que éste se encuentra adsorbido en partículas coloidales de óxidos de hierro como la goethita. Además, las concentraciones de arsénico encontradas en los jales mineros estudiados fueron bajas.

De acuerdo a los estudios realizados y a que no se detectan elevadas concentraciones de selenio en los lixiviados, se planteó la interrogante de identificar la causa de la poca movilización de este elemento. Para resolver esta incógnita se realizaron estudios de microscopía electrónica a fin de detectar la especie mineral en la cual se encuentra el selenio en los residuos mineros. Se encontró que el selenio está presente como aguilarita (Ag₄SeS), la cual se encuen-

tra protegida por pirita (Figura 3), razón por la cual no se produce lixiviación de selenio en los jales de las minas La Asunción (MJM y MJP) y Las Torres.

CONCLUSIONES

1. Los jales y terreros están constituidos mayoritariamente por cuarzo, feldespatos y en menor proporción calcita y hematita. Además se encuentran en el orden de traza fluorita, aguilarita, galena, esfalerita, calcopirita y pirita con contenidos inferiores al 1 % en peso de arsénico.
2. Las concentraciones promedio de elementos traza son más heterogéneas en muestras de terreros que en jales.
3. Las concentraciones de Zn, Pb y Cd son mayores en jales antiguos (JMM y JMP) que en jales recientes (MJT). Mientras que las concentraciones de cromo son similares en ambos residuos.
4. Los resultados de los experimentos en columna indican que no existe lixiviación significativa de metales a partir de los jales en la zona de estudio. A las 24 horas se presentan las mayores concentraciones de elementos traza en los ensayos en columna, y a partir de la tercera semana disminuyen a niveles muy bajos y se mantienen prácticamente constantes.

Tabla 4. Concentración total de metales en muestras de residuos mineros (concentración mínima, máxima y promedio) del Distrito Minero de Guanajuato. Determinados por ICP-AES y por ICP-MS.

Sitio	MJM			MJP			MJT			MTI			MTII			MTIII		
	8			12			6			6			6			6		
Elemento (mg/kg)	[C]			[C]			[C]			[C]			[C]			[C]		
	mín	máx	prom	mín	máx	prom	mín	máx	prom	mín	máx	prom	mín	máx	prom	mín	máx	prom
Zn	175.74	185.65	180.60	328.10	334.80	331.50	60.30	65.30	62.80	96.80	104.50	100.60	161.70	182.30	172.00	414.30	543.00	478.60
Cu	20.50	21.70	21.10	42.70	46.70	44.70	14.30	16.00	15.10	69.50	82.00	75.80	119.60	122.40	121.00	73.50	103.30	88.40
Pb	49.60	69.60	59.60	55.20	74.80	65.00	30.50	40.20	35.30	14.90	31.40	23.10	40.50	50.90	45.70	211.40	214.00	226.20
Cd	1.50	3.90	2.70	2.10	2.90	2.50	3.10	3.86	3.48	4.70	4.76	4.73	3.10	3.32	3.21	4.80	5.48	5.14
Cr	18.72	18.60	18.16	12.12	17.52	14.82	11.80	14.60	13.20	45.50	66.64	56.07	19.40	26.34	22.87	30.30	43.00	36.65
As	24.90	25.00	24.90	21.20	22.40	21.80	30.40	42.70	36.60	94.30	101.00	97.70	47.40	64.40	55.90	16.00	46.00	31.00
Se	23.80	30.60	27.20	35.20	40.90	38.00	1.79	2.20	2.00	1.79	1.83	1.80	3.71	9.77	6.70	20.70	33.20	26.90

N = Número de muestras. [C] mín = Concentración mínima, [C] máx = Concentración máxima, [C] prom = Concentración promedio.

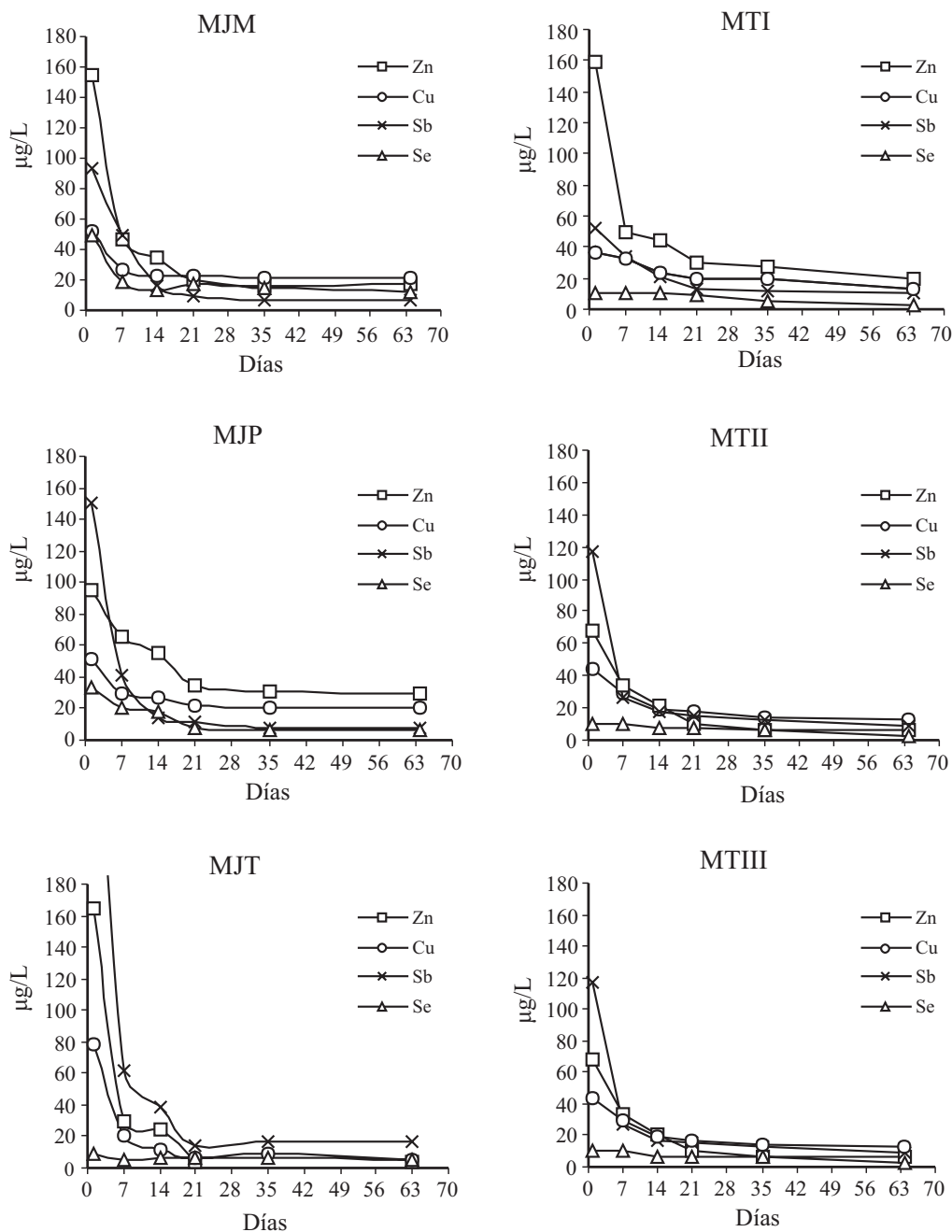


Figura 5. Elementos traza analizados por ICP-MS en lixiviados de residuos mineros del Distrito Minero de Guanajuato.

5. Las concentraciones de elementos traza en los lixiviados obtenidos de acuerdo a la norma DIN 38414-4 y en los ensayos de columna son bajas y consistentes entre ambas pruebas.

6. En los jales de la mina La Asunción (MJM y MJP) y en los jales de la mina Las Torres no ocurre lixiviación de selenio debido a que la especie mineral más abundante en los jales es la aguilarita (Ag_4SeS), la cual se encuentra protegida por pirita.

7. En los depósitos de jales tanto antiguos como recientes y en un depósito de terreros (MTII) no existe drenaje

Tabla 5. Concentraciones de elementos traza en el extracto acuoso 1:10 obtenido de acuerdo con la norma DIN 38414-4 (DIN, 1984).

Elementos	MJM ($\mu\text{g/L}$)	MJP ($\mu\text{g/L}$)	MJT ($\mu\text{g/L}$)
Zinc	26	25	27
Ni	<5	<5	<5
Cu	8	6	9
Sb	2	2	5
Pb	1	1	1
Cd	1	1	<1
As	4	5	6
Se	7	8	1

ácido de minas. En cambio en dos depósitos de terreros (MTI y MTIII), una vez consumida la calcita puede producirse en el futuro este proceso.

8. Debido al potencial generador de ácido del depósito de terreros MTI y a su contenido de arsénico, es recomendable establecer un programa de monitoreo y remediación específico.

AGRADECIMIENTOS

Al CONCyTEG, CONACyT y a la Dirección General de Estudios de Posgrado de la UNAM por el apoyo otorgado a este proyecto, a la Universidad de Barcelona y al Instituto de Ciencias de la Tierra "Jaume Almera", CSIC, de Barcelona, por el apoyo de infraestructura para la realización de este trabajo.

REFERENCIAS

- Alastuey, A., García-Sánchez, A., López, F., Querol, X., 1999, Evolution of pyrite mud weathering and mobility of heavy metals in the Guadamar valley after the Aznalcóllar spill, south-west Spain: The Science of the Total Environment, 242, 41-55.
- Carrillo-Chávez, A., Morton-Bermea, O., González-Partida, E., Rivas-Solórzano, H., Oesler, G., García-Meza, V., Hernández, E., Morales, P., Cienfuegos, E., 2003, Environmental geochemistry of the Guanajuato Mining District, Mexico: Ore Geology Reviews, 23, 277-297.
- Deutsches Institut für Normung (DIN), 1984, Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Schlamm und Sedimente, S4, Bestimmung der Eluierbarkeit mit Wasser, DIN 38414-4, Octubre 1984: Berlín, Deutsches Institut für Normung, Beuth Verlag, 1-6.
- Dold, B., 1999, Mineralogical and geochemical changes of copper flotation tailings in relation to their original composition and climatic setting; Implications for acid mine drainage and element mobility: Terre et Environment, 18, tesis doctoral, 230 p.
- Doménech, C., Ayora, C., de Pablo, J., 2002, Sludge weathering and mobility of contaminants in soil affected by the Aznalcóllar tailings dam spill (SW Spain): Chemical Geology, 190, 355-370.
- Instituto Estatal de Ecología, 2001, Información Ambiental para el Desarrollo Sustentable: Guanajuato, México, Gobierno del Estado de Guanajuato, Instituto de Ecología, Cuadernos Municipales, Talleres Gráficos del Estado de Guanajuato, p 33.
- International Association for Standardization (ISO), 1995, Soil Quality; Extraction of trace elements soluble in aqua regia: International Association for Standardization, International Standard 11466:1995 E, 6 p.
- Jambor, J.L., Blowes, D.W., 1998, Theory and applications of mineralogy in environmental studies of sulfide-bearing mine waste, en Cabri, L.J., Vaughan, D.J. (eds.), Modern Approaches to Ore and Environmental Mineralogy: Ottawa, Canadá, Mineralogical Association of Canada, Short Course Series, 27, 367-401.
- Mango, H.N., 1992, Origin of epithermal Ag-Au-Cu-Pb-Zn mineralization on the Veta Madre, Guanajuato, Mexico: Hanover, New Hampshire, Dartmouth Collegue, tesis doctoral, 138 p.
- Mango, H.N., Zantop H., Oreskes, N., 1991, A fluid inclusion and isotope study of the Rayas Ag-Au-Cu-Pb-Zn mine, Guanajuato, México: Economic Geology, 86, 1554-1561.
- Méndez, M., Armienta, M.A., 2003, Arsenic phase distribution in Zimapán mine tailings, Mexico: Geofísica Internacional, 42(1), 131-140.
- Navarro R., Contreras J.M., Santini M.E., Santiago P., Ruiz E. J., 1986, Guanajuato, en Ordoñez-Cortés, J. (ed.), Minas Mexicanas, Tomo 1, American Institute of Mining Metallurgical and Petroleum Engineers, Sección México, y Society of Economic Geologists, 99-118.
- Nicholson, R.V., Gillham, R.W., Reardon, E.J., 1998, Pyrite oxidation in carbonate-buffered solution: 1. Experimental kinetics: Geochimica et Cosmochimica Acta, 52, 1077-1085.
- Nordstrom, D.K., Alpers, C.N., 1999, Geochemistry of acid mine waste, en Plumlee, G.S., Logson, M.J. (eds.), The Environmental Geochemistry of Mineral Deposits, Part A, Processes, Techniques, and Health Issues: Littleton, CO, Society of Economic Geologists, Reviews in Economic Geology, 6A, 133-160.
- Nordstrom, D.K., Jenne, E.A., Ball, J.W., 1979, Redox equilibria of iron in acid mine waters, en Jenne, E.A. (ed.), Chemical Modeling in Aqueous Systems; Speciation, Sorption, Solubility, and Kinetics: Washington, D.C., American Chemical Society Symposium Series, 93, 51-79.
- Ongley, L.K., Armienta, M.A., Heggeman, K., Lathrop, S.A., Mango, H., Miller, W., Pickelner, S., 2001, Arsenic removal from contaminated water by the Soyatal Formation, Zimapán Mining District, Mexico; A potential low-cost low-tech remediation system: Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis, 1, 23-31.
- Ramos, R., Siebe, C., Marin, L., 1997, Aportaciones de componentes solubles por desechos mineros en el Municipio de Guanajuato: Actas INAGEQ, 3, 135-144.
- Ramos-Arroyo Y.R., Prol-Ledesma R.M., Siebe-Grabach C., 2004, Características geológicas y mineralógicas e historia de extracción del Distrito de Guanajuato, México; Posibles escenarios geoquímicos para los residuos mineros: Revista Mexicana de Ciencias Geológicas, 21(2), 268-284.
- Ramos-Ramírez, E., 1991, Reconstrucción mineralógica de los jales de Guanajuato y el estudio sobre el seguimiento de las especies químicas contenidas en sus componentes no metálicos: Guanajuato, México, Universidad de Guanajuato, tesis de maestría, 126 p.
- Randall, J.A., Saldaña, E., Clark, K.F., 1994, Exploration in a volcano-plutonic center at Guanajuato, México: Economic Geology, 89, 1722-1751.
- Seim, J., 2003, Hydrogeological investigations in a basin within Guanajuato State, Central Mexico: Freiberg, TU Bergakademie Freiberg, Institut für Geologie, tesis de Diploma, 129 p.
- United States Environmental Protection Agency (USEPA), 1994, Acid Mine Drainage Prediction: Washington, D.C., U.S. Environmental Protection Agency, Technical Document EPA 530-R-94-036, 52 p.
- Vassallo, L.F., 1988, Características de la composición mineralógica de las menas de la Veta Madre de Guanajuato: Universidad Nacional Autónoma de México, Revista del Instituto de Geología, 7, 232-243.
- Vassallo, L.F., Olmos-Colunga, J., Villaseñor-Cabral, M.G., Girón-García, P., Lozano-Cobo, A., 1989, Alteración hidrotermal de las rocas encajonantes de la parte central de la Veta Madre de Guanajuato, Estado de Guanajuato; Características petrofísicas y químicas: Universidad Nacional Autónoma de México, Revista del Instituto de Geología, 8 (2), 211-222.
- White, W.W., Lapakko, K.A., Cox, R.L., 1999, Static test methods most commonly used to predict acid-mine drainage; practical guidelines for use and interpretation, en Plumlee, G.S., Logson, M.J. (eds.), The Environmental Geochemistry of Mineral Deposits, Part A, Processes, Techniques, and Health Issues: Littleton, CO, Society of Economic Geologists, Reviews in Economic Geology, 6A, 325-338.
- Williams, K.T., Lakin, H.W., Byers, H.G., 1940, Selenium occurrence in certain soils in the United States, with discussion of related topics fourth report: Washington, D.C., U.S. Department of Agriculture, Technical Bulletin, 702, 59 p.

Manuscrito recibido: Septiembre 3, 2004

Manuscrito corregido recibido: Agosto 8, 2005

Manuscrito aceptado: Septiembre 12, 2005