



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO**

---

*FACULTAD DE INGENIERÍA*

“RESIDUOS MINEROS Y LA GENERACIÓN DE DRENAJE ÁCIDO:  
PRUEBAS DE LABORATORIO Y SU APLICACIÓN EN EL DISEÑO,  
CONSTRUCCIÓN Y OPERACIÓN DE DEPÓSITOS”.

TESIS PROFESIONAL  
PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERA DE MINAS Y METALURGISTA

PRESENTA:

LINDA ROCÍO LÓPEZ SÁNCHEZ

DIRECTORA DE TESIS:  
DRA. ROSA MARÍA PROL LEDESMA



MÉXICO, D.F., 2013

**A Rosario Sánchez Ortiz, mi Mamá.**

## **AGRADECIMIENTOS**

A la Universidad Nacional Autónoma de México, particularmente a la Facultad de Ingeniería por la oportunidad de desarrollarme profesionalmente en sus aulas.

Al proyecto CONACyT-SEMARNAT-2004-01-350 “Análisis comparativo de desechos para su manejo ambiental sustentable”, por el apoyo brindado para desarrollar este trabajo.

A la Dra. Rosa María Prol Ledesma por sus recomendaciones, su apoyo y el tiempo que dedicó a este trabajo.

Al Dr. Francisco Martín Romero por su valiosa asesoría que fue parte muy importante para el desarrollo de esta tesis.

Muy especialmente al Ing. José Enrique Santos Jallath porque sus observaciones ayudaron a enriquecer este trabajo, muchas gracias por su dedicación como sinodal y como profesor.

Al Ing. José de Jesús Huevo Casillas por el tiempo dedicado a la revisión de este trabajo y por su excelente ejercicio como profesor de la carrera.

Al Comité de Damas WAAIME por el apoyo brindado durante gran parte de la carrera.

## ÍNDICE

1.- INTRODUCCIÓN	1
2.- RESIDUOS GENERADOS A PARTIR DE LA EXPLOTACIÓN DE DIFERENTES TIPOS DE YACIMIENTOS	5
2.1.- Introducción	5
2.2.- Elementos Potencialmente Tóxicos (EPT)	6
2.2.1 Generalidades de algunos EPT	8
2.2.1.1.- Arsénico (As)	8
2.2.1.2.- Berilio (Be)	9
2.2.1.3.- Cadmio (Cd)	9
2.2.1.4.- Cobre (Cu)	10
2.2.1.5.- Cromo (Cr)	11
2.2.1.6.- Mercurio (Hg)	11
2.2.1.7.- Plomo (Pb)	12
2.2.1.8.- Selenio (Se)	12
2.2.1.9.- Talio (Tl)	13
2.2.1.10.- Vanadio (V)	13
2.2.1.11.- Zinc (Zn)	14
2.3.- Minería metálica y no metálica	15
2.4.- La minería en México	16
2.5.- Yacimientos minerales en México	18
2.6.- Residuos provenientes de la minería en México	19
2.7.- Ejemplo de determinación de la peligrosidad de residuos generados por la explotación de yacimientos minerales en México	22
2.8.- Ejemplo de rehabilitación del área afectada por el desastre minero en Aznalcóllar, Sevilla.	28
2.8.1.- Acciones realizadas tras el accidente de Aznalcóllar	30
2.8.1.1.- Planta de tratamiento de emergencia	32
2.8.1.2.- Planta de tratamiento convencional	33
2.8.2.- Acciones para retirar los jales mineros sobre márgenes y cauce	33
2.8.3.- Trabajos de relimpieza, retirada de suelos contaminados	35
2.8.4.- Afección a aguas subterráneas	35
2.8.5.- Seguimiento de la calidad ambiental	36
2.8.6.- El Corredor Verde del Guadiamar	37
3.- ALTERACIÓN DE LOS RESIDUOS EN DIFERENTES AMBIENTES	39
3.1.- Introducción	39
3.2.- Alteración de los jales y sus consecuencias	39
3.3.- Procesos generales en la oxidación de los residuos	42
3.3.1.- Solución	42
3.3.2.- Reacciones redox	42
3.3.3.- Materia orgánica en los jales	42
3.3.4.- Sorción	43
3.3.5.- Actividad microbiológica	45

3.4.-	Minerales sulfurosos que producen acidez al oxidarse	47
3.4.1.-	Pirita ( $\text{Fe}_2\text{S}$ )	47
3.4.2.-	Pirrotita ( $\text{Fe}_{(1-x)}\text{S}$ )	49
3.4.3.-	Calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ )	49
3.4.4.-	Arsenopirita ( $\text{FeAsS}$ )	50
3.5.-	Minerales de sulfuro que no producen acidez al oxidarse: Esfalerita ( $\text{ZnS}$ ) y Galena ( $\text{PbS}$ )	51
3.6.-	Neutralización	51
3.6.1.-	Carbonatos	52
3.6.1.1.-	Calcita ( $\text{CaCO}_3$ )	52
3.6.1.2.-	Siderita ( $\text{FeCO}_3$ )	53
3.6.2.-	Cal ( $\text{Ca(OH)}_2$ )	54
3.6.3.-	Disolución de hidróxidos metálicos	54
3.6.4.-	Silicatos	54
4.-	MODELACIÓN GEOQUÍMICA EN EL LABORATORIO	56
4.1.-	Introducción	56
4.2.-	Residuos mineros y las pruebas de laboratorio	56
4.2.1	Objetivos del programa de predicción	57
4.3.-	Pruebas de extracción	58
4.4.-	Pruebas estáticas	62
4.4.1.-	Balance Ácido-Base (ABA)	65
4.4.2.-	Prueba Modificada Balance Ácido-Base (PM-ABA)	65
4.4.3.-	Prueba Inicial de Investigación Columbia Británica (BC)	66
4.4.4.-	Potencial de Producción Alcalina: Relación de Azufre (APP:S)	66
4.4.5.-	Producción Neta de Ácido	66
4.5.-	Pruebas cinéticas	67
4.5.1.-	Prueba de celdas húmedas	68
4.5.2.-	Prueba de columnas de humedad	71
4.5.3.-	Prueba de lixiviación en columna	72
4.5.4.-	Prueba de Extracción Soxhlet	73
4.5.5.-	Prueba de Confirmación de la Investigación Columbia Británica	74
4.5.6.-	Pruebas en campo	75
4.5.4.-	Resultados de las pruebas cinéticas	77
4.6.-	Normatividad mexicana en materia de residuos mineros	81
4.6.1.-	Procedimientos para evaluar la peligrosidad de los residuos mineros	85
4.6.2.-	Procedimiento: Lixiviación con agua en equilibrio con $\text{CO}_2$	86
4.6.3.-	Procedimiento: Prueba de movilidad con agua meteórica	87
4.6.4.-	Procedimiento: Precipitación de lixiviación sintética	88
4.6.5.-	Procedimiento: Prueba modificada balance ácido-base	89
4.6.6.-	Procedimiento: determinación de azufre total de acuerdo a la nmx-b-400-1970	90
4.6.7.-	Procedimiento: Extracción de los sulfatos de acuerdo a nmx-b-021-1982 punto 7.1.1	91
4.6.8.-	Procedimiento: Cuantificación de sulfatos por el método turbidimétrico EPA-9038	92

5.- APLICACIÓN INGENIERIL DE LOS RESULTADOS DE LAS PRUEBAS DE CARACTERIZACIÓN EN EL DISEÑO, OPERACIÓN Y POSTOPERACIÓN DE DEPÓSITOS DE RESIDUOS MINEROS	93
5.1.- Introducción	93
5.2.- Consideraciones de la NOM-141-SEMARNAT-2003 para la preparación del sitio	93
5.2.1.- Aspectos climáticos	94
5.2.2.- Aspectos edafológicos	95
5.2.3.- Aspectos geotécnicos	95
5.2.4.- Aspectos hidrológicos	96
5.2.5.- Biodiversidad y ecosistemas frágiles o únicos	97
5.3.- Especificaciones para el caso supuesto	97
5.4.- Diseño del depósito	98
5.5.- Controles dentro del depósito	100
5.5.1.- Monitoreo	101
5.6.- Cierre del depósito	102
5.7.- Alternativas de tratamiento	104
5.7.1 Tratamiento Activo	105
5.7.2 Tratamientos pasivos	106
5.7.2.1 Humedales anaerobios o balsas orgánicas	107
5.7.2.2 Drenaje anóxico calizo (ALD)	109
5.7.2.3 Humedales aerobios	111
5.7.2.4 Sistema de producción sucesiva de alcalinidad (SAPS)	114
5.7.2.5 Barreras reactivas permeables (PRB)	115
5.7.2.6 Biorreactores	116
6.- CONCLUSIONES	117
7.- ANEXO 1: Clasificación de presas de jales en la República Mexicana	118
ANEXO 2: Método para evaluar la vulnerabilidad de un acuífero a la contaminación	120
8.- BIBLIOGRAFÍA	122

# 1. INTRODUCCIÓN

La actividad minera es de vital importancia debido a que a través de ella obtenemos los productos primarios indispensables tanto para desarrollar artículos de primera necesidad (en el campo de la alimentación, habitación, salud, educación, transporte, agricultura, textil, etc.) como necesarios para el desarrollo y aplicación de nuevas tecnologías (materiales superconductores, industria aeronáutica, industria aeroespacial, industria de las telecomunicaciones, etc.). La minería ha sido fundamental para el progreso de las diferentes civilizaciones.

En México la tradición minera se remonta a la época prehispánica, como lo muestra la explotación de yacimientos ubicados principalmente en las zonas de Taxco, Pachuca, Guanajuato y Querétaro, donde se encontraron vestigios de bocaminas. El periodo de la colonia se caracteriza por que la minería adquiere una gran relevancia económica y social. A nivel mundial, el auge de la minería mexicana se tradujo en un importante flujo de metales preciosos, especialmente plata, hacia los circuitos comerciales de Europa (Ramírez, 1884; Muñoz, 1986). Actualmente la industria minera en el país representa una importante rama de desarrollo social y económico, ubicándose dentro de los primeros cinco sectores que más contribuyen al PIB. La aportación de la minería a la economía nacional es de 1.6% del PIB manteniéndose en el 2009 como el cuarto sector que más ingresos genera, de acuerdo al Informe Anual 2010 que publica la Cámara Minera de México.

La minería genera enormes cantidades de los productos primarios para poder satisfacer la demanda mundial de los mismos, sin embargo, esto repercute en una cantidad aún mayor de residuos como resultado de los procesos de beneficio necesarios para poder obtenerlos. Por ejemplo: en minería metálica una ley de 0.5% de cobre representa mineral del cual se obtienen 5kg de cobre por cada 1000kg de mineral extraído, lo que resulta en 995kg de residuos. La mina de cobre Ok Tedi, en Papua Nueva Guinea, produce en promedio, 200,000 toneladas diarias de desechos, de acuerdo a la propia empresa minera.

Los desechos mineros son el residuo industrial más abundante. A través de la extracción de minerales de la corteza el ser humano modifica la superficie terrestre a una velocidad mayor que la velocidad a la que lo hacen los procesos naturales, como la generación de montañas, la erosión, la formación de la corteza oceánica, etc. (Lottermoser, 2007). Aunado a ello, existe la tendencia a que los trabajos mineros futuros operen sobre yacimientos que contendrán menores leyes de mineral, lo que se verá reflejado en la necesidad de desplazar volúmenes de roca todavía mayores para poder obtener el material de interés económico.

La industria minera a través de la extracción de metales como oro, plata y cobre es la responsable de producir residuos que se caracterizan por encontrarse asociados a minerales

de sulfuro como la piritita ( $\text{FeS}_2$ ), pirrotita ( $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ ), galena ( $\text{PbS}$ ), esfalerita ( $\text{ZnS}$ ), calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ) y arsenopirita ( $\text{FeAsS}$ ) que son la fuente de elementos potencialmente tóxicos (EPT) como arsénico (As), cadmio (Cd), plomo (Pb), cobre (Cu), zinc (Zn), hierro (Fe), etc. (Romero et al., 2007). Los residuos son expuestos al aire y al agua por primera vez desde que se formaron hace millones de años, lo que propicia la posible generación de drenaje ácido, que puede implicar afectaciones ambientales. Además de que en este tipo de residuos se generan ambientes adecuados para el desarrollo de microorganismos (p. ej., *Thiobacillus Ferrooxidans*) que aceleran los procesos de oxidación de los sulfuros (Edwards et al., 2000).

El drenaje ácido se caracteriza por tener valores de pH bajos y concentraciones altas de EPT (elementos potencialmente tóxicos) disueltos (Lin, 1997; Johnson et al., 2000; Moncur et al., 2005) que al transportarse, pueden convertirse en un problema ambiental severo al contaminar suelos, sedimentos, aguas superficiales y aguas subterráneas, (Armienta et al., 2001; Bain et al., 2000) ya que a través de estos elementos del ambiente los EPT son de fácil acceso para los diferentes organismos, resultando en afectaciones de los ecosistemas. Los principales problemas ambientales de los depósitos de residuos mineros tienen que ver, por un lado, con la posibilidad de infiltración o descarga de drenaje ácido en los acuíferos subterráneos o superficiales, y por otro, en una falla catastrófica de la contención, con la consiguiente descarga descontrolada de lodos tóxicos. A continuación se enlistan algunos ejemplos de fallas en depósitos de residuos mineros a nivel mundial con afectaciones económicas, ambientales y lamentablemente en muchos casos con pérdidas humanas (Ecologistas en Acción Andalucía, 2009):

- 1980, mina de cobre - Tyrone, Nuevo México, U.S.A. - Rotura de la presa por aumento de presión de poros causado por la construcción rápida de un recrecimiento,  $2,000,000\text{m}^3$ , los residuos fluyeron 8km aguas abajo, inundando tierras de cultivo.
- 1981, mina de carbón - Ages, Harlan County, Kentucky, U.S.A. - Falla de la presa después de intensas lluvias,  $96.000\text{ m}^3$ , de lodos de desechos de carbón, la ola de lodo viajó a lo largo del arroyo Left Fork of Ages, 1.3km aguas abajo, una persona murió, tres viviendas destruidas, 30 viviendas dañadas, mortandad de peces en el río Clover Fork of the Cumberland.
- 1987, mina de oro - Mina Comsur, Bolivia - Contaminación con arsénico y otros metales en el río Pilcomayo. Murieron dos niños por ingesta de pescado contaminado y se revelaron valores elevados de EPT en pobladores indígenas de las riberas del río Pilcomayo. Cada año el sur boliviano reporta pérdidas calculadas en 62 millones de dólares por la severa contaminación del río Pilcomayo.
- 1996, mina de cobre - Marcopper, Isla Marinduque, Filipinas - Escape de jales de un reservorio a través de un antiguo túnel de drenaje,  $1,600,000\text{m}^3$ , evacuación de 1,200 residentes, 18km de río inundado con jales, 80 millones de dólares en daños.



Ejemplos de fallas en depósitos de residuos mineros en México (Castro-Soto, G., 2012):

- Mina Cuale, Grupo Peñoles, Colima, 1990. Desgajamiento del bordo por falta de obras de desvío de aguas torrenciales, el derrame llegó 50km río abajo. Se derramaron más de 2,000 toneladas de jal.
- Rutilo Mexicano, S.A. de C.V. en Pochutla, Oaxaca, enero/99. Descargas de agua sin decantar que contaminó el arroyo Eureka.
- Mina La María, Cananea, Sonora. Mayo, 2008. Derrame de miles de litros de agua contaminada. Contaminación de cauces, así como afectaciones a flora y fauna del lugar y a la red pluvial de la región.

La generación de drenaje ácido puede contrarrestarse a través de los procesos de neutralización que propician el incremento de pH de la solución y con ello la precipitación de metales disueltos en forma de hidróxidos y oxihidróxidos metálicos. Es decir, la oxidación de los sulfuros metálicos no siempre produce drenaje ácido, ya que su producción está en función del balance entre los minerales productores de ácido (sulfuros metálicos) y los minerales con capacidad de neutralización (carbonatos, hidróxidos y aluminosilicatos). En general, cuando la capacidad de neutralización excede la capacidad de generación de drenaje ácido, se consumirá la acidez generada y las soluciones que drenen de los residuos tendrán un pH cercano al neutro.

Es necesario identificar el potencial de generación de acidez de los residuos, debido a que la identificación oportuna permite aplicar medidas que resulten en beneficios tanto para el medio ambiente como para la propia empresa que los genera, debido a que las medidas de control oportunas resultan menos costosas que los planes de remediación, porque de no manejarse apropiadamente, los residuos que contienen sulfuros pueden generar drenaje ácido durante cientos de años (Maest et al., 2005).

Existen varias pruebas de laboratorio que fueron desarrolladas exclusivamente para identificar la peligrosidad de los residuos mineros por su toxicidad y por su potencial de generación de acidez (Lawrence, 1990):

- Pruebas de extracción (para determinar los componentes solubles).
- Pruebas estáticas (para determinar las propiedades geoquímicas de los residuos).
- Pruebas cinéticas (para determinar el comportamiento geoquímico del material a través del tiempo).

Actualmente el gobierno mexicano, a través de diferentes normas, exige a la industria minera que asuma las responsabilidades en materia de generación de drenaje ácido y contaminación ambiental, debido a ello las compañías mineras deben conocer las características de los residuos que generan para poder determinar si los residuos que

producen son o no generadores de drenaje ácido y en caso necesario poder establecer medidas, para prevenir o para controlar su generación. Es en este punto en donde la aplicación de las diferentes pruebas de predicción de drenaje ácido es de gran utilidad, ya que, a través de los resultados se puede conocer oportunamente la capacidad de los residuos para generar drenaje ácido y con ello implementar las medidas necesarias para evitar su generación, sobre todo en el diseño del depósito de los residuos. La interpretación de los resultados de las pruebas y su correspondiente aplicación pueden evitar problemas ambientales y económicos para la empresa y la sociedad.

En otras situaciones, como en los ejemplos de desastres citados anteriormente, son indispensables las medidas correctivas por generación de drenaje ácido en donde se pueden emplear métodos de tratamiento activos y/o pasivos como plantas de tratamiento con cal y humedales respectivamente.

Debido a que para la generación de drenaje ácido la presencia de agua es indispensable, se podría pensar que en las zonas áridas este fenómeno es poco probable, sin embargo, existen temporadas de precipitaciones y si la mineralogía es la adecuada (presencia de sulfuros), entonces tendrá lugar la liberación de los EPT en el ambiente. Un ejemplo de lo anterior se presenta en Selebi-Phikwe, Botswana, en donde el clima es semiárido con una temperatura anual promedio de 21°C y los jales cercanos al sitio generan grandes cantidades de drenaje ácido a pesar de las condiciones climáticas (Schippers et al., 2007); otro ejemplo de la misma situación en México es Nacozari, Sonora con una temperatura promedio anual de 18.3°C (Romero et al., 2008).

El presente trabajo tiene como objetivo ser una herramienta de consulta tanto para quienes deseen incursionar en el tema de generación de drenaje ácido con motivos académicos o de investigación, así como para quienes estén interesados en tener un panorama amplio para su aplicación en la industria: sobre la generación de drenaje ácido, las pruebas para determinar la peligrosidad de los residuos, la aplicación ingenieril de los resultados de las pruebas en el diseño, construcción y operación del depósito de residuos e inclusive sobre las medidas de tratamiento.

Esta recopilación de información pretende contribuir a enfrentar el problema de generación de drenaje ácido, es decir, no intenta resolver por sí solo el problema, por lo que en caso de requerir mayor detalle se recomienda consultar las diferentes fuentes referenciadas.

## **CAPÍTULO 2**

### **RESIDUOS GENERADOS A PARTIR DE LA EXPLOTACIÓN DE DIFERENTES TIPOS DE YACIMIENTOS**

#### **2.1 Introducción**

Los elementos potencialmente tóxicos (EPT) son sustancias que pueden o no jugar un papel importante como elementos traza en reacciones bioquímicas y que pueden ser tóxicas en función de su concentración (Volke-Sepúlveda et al., 2005).

La actividad minera metálica y la no metálica se diferencian básicamente por la complejidad de los procesos metalúrgicos a los que deben someterse los minerales obtenidos en la primera para poder extraer el o los elementos de interés económico, mientras que para la segunda los procesos de transformación son más simples. Los residuos generados por ambas industrias también son diferentes. Los que provienen de la minería metálica son de mayor relevancia ambiental debido a los enormes volúmenes que genera esta actividad y, cuando se encuentran asociados con minerales sulfurados, debido a la posible generación de drenaje ácido y a la liberación de EPT al ambiente, como se explica en el capítulo 3 (Baker and Banfield, 2003; Dold and Fontboté, 2001).

En el presente capítulo se expone un ejemplo en el que se determina la peligrosidad de cuatro diferentes depósitos de residuos inactivos generados por la explotación de yacimientos minerales en México, con el propósito de identificar los procesos relacionados con la liberación de EPT como resultado de su alteración (Romero et al., 2008). El estudio fue diseñado para comparar los resultados obtenidos a partir de muestras de depósitos que se encuentran bajo diferentes condiciones climáticas, los distritos seleccionados incluyen tres de los cuatro principales tipos de yacimientos en el país, señalados en la tabla 4 (Camprubi y Albinson, 2006; Clark y Meléndez, 1991). Los resultados del estudio indican que los factores más importantes en la generación de drenaje ácido en los residuos mineros son el geológico y el geoquímico; y que los factores climáticos son determinantes en los procesos que provocan la dispersión de estos residuos y sus lixiviados al entorno.

Se presenta otro ejemplo en el que se expone el proceso de rehabilitación de la zona afectada por el desprendimiento de la presa de jales que almacenaba residuos de la mina de pirita explotada por la empresa Boliden-Apirsa, S.L. en la localidad sevillana de Aznalcóllar. Este acontecimiento estuvo muy cerca de afectar dramáticamente al Parque Nacional de Doñana, patrimonio cultural de la humanidad, además de afectar el cauce fluvial y áreas dedicadas a diversos usos agrícolas, sumando aproximadamente 4630ha. Las autoridades correspondientes trabajaron en el proyecto de rehabilitación pretendiendo llevar los ecosistemas destruidos o degradados a condiciones parecidas a las que les corresponderían, conforme al proceso de sucesión ecológica, de no haber sido afectados por las actividades de transformación agrícola y el impacto del vertido minero, lo que condujo al desarrollo del proyecto denominado “Corredor verde de Guadamar”, logrado con éxito.

## 2.2 Elementos Potencialmente Tóxicos (EPT)

La tabla periódica está constituida por metales, no metales y metaloides, figura 1. Los metales son sustancias con características de brillo, buenos conductores de calor y electricidad; con excepción del mercurio, son sólidos a temperatura ambiente. Son más o menos maleables (formación de láminas) y dúctiles (formación de alambres), con propiedades de dureza, con excepción de los alcalinos, que son muy suaves. Químicamente, estos tienden a perder electrones para formar iones positivos (cationes) (Csuros y Csuros, 2002).

Figura 1: Localización de los metales, no metales y metaloides en la tabla periódica

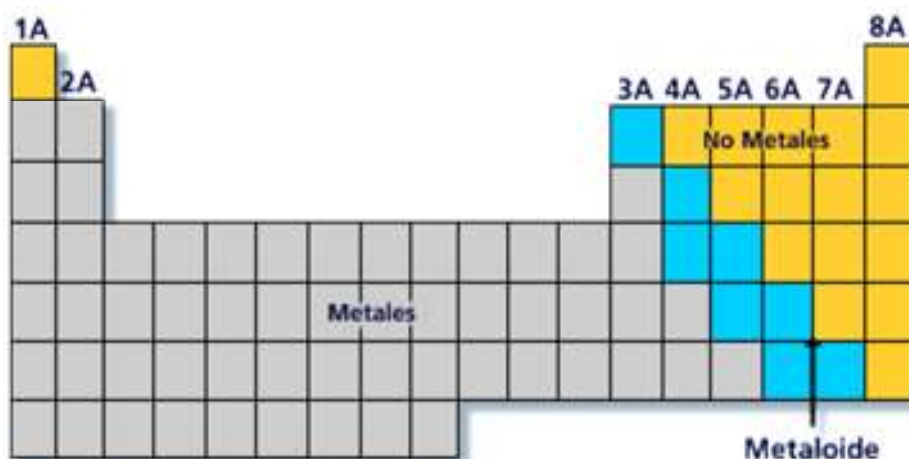


Tabla 1: Principales características de los metales y no metales

<b>Metales</b>	<b>No metales</b>
<i><b>Propiedades físicas</b></i>	<i><b>Propiedades físicas</b></i>
Buenos conductores de electricidad	Malos conductores de electricidad
Dúctiles	No dúctiles
Maleables y lustrosos	No maleables
Sólidos	Sólidos, líquidos o gases
Puntos de fusión altos	Puntos de fusión bajos
Buenos conductores de calor	Malos conductores de calor
<i><b>Propiedades químicas</b></i>	<i><b>Propiedades químicas</b></i>
Reaccionan con ácidos	No reaccionan con ácidos
Forman óxidos básicos: reacción con ácidos	Forman óxidos ácidos: reacción con bases
Forman cationes	Forman aniones
Forman haluros* iónicos	Forman haluros covalentes

\* Formas mono-aniónicas (una carga negativa) de un átomo de un halógeno, específicamente fluoruro (F-), cloruro (Cl-), bromuro (Br-) y yoduro (I-). Fuente: Csuros y Csuros, 2002.

El término metal pesado es usado comúnmente en materia de contaminación ambiental, sin embargo, su uso ha causado confusión. Una de las definiciones más comunes se aplica a metales con una densidad mayor a  $5\text{g/cm}^3$ , pero dentro de esta clasificación también caen elementos no metales, es decir con propiedades químicas muy diferentes, además de que la gravedad específica no es significativa en cuanto a la reactividad, toxicidad o ecotoxicidad de un metal (Duffus, 2001; Volke-Sepúlveda et al., 2005).

Para que un ión de los elementos arriba mencionados tenga un efecto fisiológico o tóxico sobre un organismo, primero debe entrar a la célula. Los cationes metálicos divalentes ( $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$ ) son estructuralmente muy similares entre sí; todos ellos tienen diámetros iónicos entre 138 y 160pm y una doble carga positiva. De esta manera, por su semejanza estructural, ciertos cationes metálicos divalentes pueden desplazar a otros con funciones fisiológicas importantes en la célula. Por ejemplo, si el  $\text{Zn}^{2+}$  es reemplazado por  $\text{Ni}^{2+}$ , o el  $\text{Be}^{2+}$  por  $\text{Mg}^{2+}$  en enzimas, éstas se desactivan y pierden su función. La sustitución de  $\text{Ca}^{2+}$  por otros metales en proteínas de la membrana provoca desórdenes funcionales (Nies, 1999). Los cationes de varios metales (Ca, Fe, Cu, Na, K, Mg, Zn, Mn y Cr) juegan un papel importante como elementos traza en reacciones bioquímicas y en el metabolismo humano. Otros elementos, como Al, Si, As y Ni también se encuentran en el cuerpo. Ciertos metales funcionan como “venenos” metabólicos, ya que pueden reaccionar e inhibir una serie de sistemas enzimáticos; algunos iones de estos elementos ( $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  y  $\text{Ag}^+$ ) forman complejos tóxicos inespecíficos en la célula, lo que produce efectos tóxicos para cualquier función biológica. Elementos como el Hg, As, Sn, Tl y Pb, pueden formar iones órgano-metálicos liposolubles capaces de penetrar membranas y acumularse en las células. Elementos sin propiedades tóxicas en baja concentración, como  $\text{Zn}^{2+}$  o  $\text{Ni}^{2+}$  y, especialmente  $\text{Cu}^{2+}$ , son tóxicos en concentraciones mayores (Nies, 1999; Csuros y Csuros, 2002; Volke-Sepúlveda et al., 2005).

En relación con lo anterior, cationes tri- o tetra-valentes de otros metales (Sn, Ce, Ga, Zr y Th), debido a su baja solubilidad, no poseen influencia biológica. Del resto de los metales, el Fe, Mo y Mn son elementos traza importantes con baja toxicidad; el Zn, Ni, Cu, V, Co, W y Cr son tóxicos con importancia biológica moderada; y elementos como As, Ag, Sb, Cd, Hg, Pb y U, no tienen importancia biológica significativa como elementos traza y se consideran tóxicos (Nies, 1999).

Algunos no metales y metaloides, como Se y As respectivamente, son potencialmente tóxicos, dependiendo de su concentración. Por esta razón, el término más adecuado, para denominar a los elementos de importancia ambiental y/o toxicológica es elementos potencialmente tóxicos (EPT) (Volke-Sepúlveda et al., 2005). Una definición del término EPT para el caso de las plantas se refiere a los elementos esenciales y no esenciales que pueden generar síntomas de toxicidad e inhibición del crecimiento en ellas (Dietz et al., 1999). También se sabe que los EPT producen intoxicaciones y malformaciones en mamíferos (Kabata-Pendias y Mukherjee, 2007).

La normatividad mexicana en materia de residuos mineros regula los límites máximos permisibles de los EPT listados en la Tabla 2 (NOM-157-SEMARNAT-2009):

Tabla 2: Límites máximos permisibles para los constituyentes tóxicos en el extracto PECT y base seca.

Contaminante	LMP (mg/L)	
	PECT	Base seca
Antimonio	0.53	10.6
Arsénico	5.00	100
Bario	100.0	2000
Berilio	1.22	24.4
Cadmio	1.00	20
Cromo	5.00	100
Mercurio	0.20	4
Plata	5.00	100
Plomo	5.00	100
Selenio	1.00	20

### 2.2.1 Generalidades de algunos EPT

A continuación se presenta información general y efectos en las funciones biológicas de algunos de los EPT de mayor importancia ambiental (As, Be, Cd, Cu, Cr, Hg, Pb, Se, Tl, V y Zn), comúnmente presentes en sitios contaminados. Es importante mencionar que si este tipo de elementos se encuentran biodisponibles y se movilizan hacia poblaciones cercanas, pueden ocasionar problemas de intoxicación. En este sentido, la forma química de un elemento, tiene influencia directa en su solubilidad, movilidad y toxicidad en el suelo; ésta, a su vez, depende de la fuente de contaminación y de la química del suelo en el sitio contaminado (Nies, 1999; Volke-Sepúlveda, et al. 2005).

#### 2.2.1.1 Arsénico (As)

El arsénico es un elemento con propiedades de metaloide, ubicado en el grupo VA de la tabla periódica, presente en la corteza terrestre (0.0005%), se encuentra presente en minerales como la arsenopirita ( $\text{FeAsS}$ ) y como trióxido de arsénico ( $\text{As}_2\text{O}_3$ ), y puede obtenerse del procesamiento de minerales que contienen Cu, Pb, Zn, Ag y Au. Los efectos de la exposición crónica al As son cáncer, enfermedades cardiovasculares y disturbios neurológicos (Lide, 1997; Csuros y Csuros, 2002; ATSDR, 2005; Volke-Sepúlveda et al., 2005).

El As elemental se emplea en la industria electrónica principalmente como semiconductor, y en la química, como catalizador, mientras que sus compuestos orgánicos e inorgánicos tienen una mayor aplicación en las industrias del vidrio, de pigmentos, de juegos pirotécnicos y, en la industria química, para la elaboración de conservadores de madera, insecticidas, herbicidas y otros venenos. Este elemento se libera al ambiente a través de cenizas de combustión de carbón y por el uso de pesticidas y herbicidas que lo contienen, así como por residuos generados de actividades como la minería y la metalurgia (Lide, 1997; ATSDR, 2005; Volke-Sepúlveda et al., 2005).

El As tiene una química bastante compleja y puede encontrarse con valencias -3, +3 y +5. En ambientes aerobios, el As(V) es la forma dominante, usualmente como arseniato ( $\text{AsO}_4^{3-}$ ), en varios estados de protonación:  $\text{H}_3\text{AsO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{AsO}_4^{1-}$ ,  $\text{HAsO}_4^{2-}$ ,  $\text{AsO}_4^{3-}$ ; también puede co-precipitar o adsorberse en oxi-hidróxidos de hierro bajo condiciones moderadamente reductoras o ácidas. Los co-precipitados son inmóviles en estas condiciones, pero la movilidad del As aumenta con el pH. En condiciones reductoras, el As(III) es la forma dominante, en forma de arsenita ( $\text{AsO}_3^{3-}$ ) y sus formas protonadas ( $\text{H}_3\text{AsO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{AsO}_3^{1-}$ ,  $\text{HAsO}_3^{2-}$ ). La metilación biológica del As crea derivados muy volátiles de arsina, como la dimetil-arsina ( $\text{HAs}(\text{CH}_3)_2$ ) y la trimetil-arsina  $\text{As}(\text{CH}_3)_3$ . La sorción y co-precipitación con óxidos de hierro son los mecanismos más importantes de remoción, bajo condiciones ambientales comunes (Volke-Sepúlveda et al., 2005; Evanko y Dzombak 1997).

### 2.2.1.2 Berilio (Be)

Pertenece al grupo de los metales alcalinotérreos (grupo IA). Es un metal grisáceo duro que se presenta naturalmente en rocas y en el suelo, y se estima que su concentración en la corteza terrestre va de 2 a 10ppm. Normalmente se encuentra en su forma mineral llamada berilo ( $\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_6$ ); aunque puede encontrarse también en forma de esmeralda y aguamarina. Por su alta reactividad, el Be normalmente no se encuentra en forma libre en la naturaleza. Los compuestos de Be son muy tóxicos, y sus efectos se relacionan con la inhibición de actividades enzimáticas. Solamente sus sales solubles (sulfatos y fluoruros) causan efectos agudos (ATSDR, 2005; Csuros y Csuros, 2002).

Por sus propiedades, el Be se emplea principalmente como agente de aleación para la construcción de armas y reactores nucleares así como en la construcción de componentes aeroespaciales, máquinas para rayos y para la fabricación de piezas automotrices y ciertas cerámicas y espejos especiales. El Be puede encontrarse como contaminante atmosférico, debido a emisiones de combustión, al humo de cigarro y a plantas procesadoras de Be; este elemento puede también formar parte del petróleo crudo y del carbón mineral, por lo que se presenta en el medio ambiente como resultado de procesos naturales. Sin embargo, tiende a depositarse principalmente en suelos y sedimentos, en donde permanece adherido a la materia orgánica. El Be tiene valencia +2 y tiende a formar sales, principalmente con sulfatos y fluoruros (Lide, 1997; Csuros y Csuros, 2002; ATSDR, 2005; Volke-Sepúlveda et al., 2005).

### 2.2.1.3 Cadmio (Cd)

Dentro de la tabla periódica, el cadmio pertenece al grupo de metales de transición (grupo B) y se encuentra de forma natural como  $\text{CdS}$  o  $\text{CdCO}_3$ . Normalmente se encuentra como impureza en minerales de Zn (~3 kgCd/ton Zn), Cu y Pb, al igual que en el carbón y en el petróleo crudo. Los compuestos de Cd son muy tóxicos; la sobreexposición aguda a humos con Cd puede causar daño pulmonar, mientras que la exposición crónica se asocia

con daños renales y con un aumento de riesgo de cáncer (ATSDR 2005, Csuros y Csuros 2002).

Su principal uso es como cubierta protectora sobre otros metales, para la manufactura de baterías de níquel-cadmio y como estabilizador del PVC. El Cd entra al medio ambiente por fuentes antropogénicas como la minería, la metalurgia, la combustión de carbón y de petróleo, por la mala disposición de residuos sólidos municipales y peligrosos, así como por la quema de plásticos (principalmente PVC). Este elemento tiende a depositarse y adherirse a la materia orgánica del suelo; sin embargo, parte de él se disuelve en agua, por lo que puede llegar a los cuerpos de agua (Lide, 1997; Csuros y Csuros, 2002; ATSDR, 2005; Volke-Sepúlveda et al., 2005).

Las formas más comunes de Cd, incluyen  $\text{Cd}^{2+}$ , complejos de cadmio-cianuro y  $\text{Cd}(\text{OH})_2$ . Las formas dominantes a pH alto son hidróxidos y carbonatos, mientras que a pH bajo ( $< 8$ ) predominan el  $\text{Cd}^{2+}$  y especies acuosas de sulfato. Bajo condiciones reductoras, en presencia de azufre, se forma el sulfato de cadmio ( $\text{CdS}$ ) que, por su estabilidad, controla su movilidad. El Cd también precipita en presencia de fosfato, arseniato, cromato y otros aniones (ATSDR, 2005; Evanko y Dzombak, 1997).

#### **2.2.1.4 Cobre (Cu)**

Es el primer elemento dentro del grupo de los metales de transición (grupo B). Es un elemento ampliamente distribuido en la naturaleza que, aunque puede encontrarse en forma elemental, comúnmente, está presente en minerales que contienen sulfuros, arsenidos, cloruros y carbonatos (Evanko y Dzombak, 1997). Aunque el Cu en cantidades traza es esencial para la vida, en grandes cantidades resulta tóxico; es un elemento esencial para la nutrición humana debido a que juega un papel importante en diversas funciones enzimáticas (Csuros y Csuros, 2002).

El cobre se emplea principalmente en la plomería y en las industrias eléctrica y electrónica. Algunos compuestos de Cu son también usados como componentes de fungicidas e insecticidas, como pigmentos y como catalizadores en diversas industrias. La mayor fuente de contaminación ambiental por Cu es, precisamente, la minería para su extracción. El Cu liberado al ambiente, generalmente se adhiere a la materia orgánica del suelo y en sedimentos. Sin embargo, algunos compuestos de cobre son solubles por lo cual puede encontrarse también en el agua (Lide, 1997; ATSDR, 2005; Volke-Sepúlveda et al., 2005). El Cu puede presentar valencias +1 y +2. En sistemas aerobios suficientemente alcalinos, el  $\text{CuCO}_3$  es la forma soluble dominante, pero también se puede encontrar el ión  $\text{Cu}^{2+}$  y complejos hidroxilados ( $\text{CuOH}^+$  y  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ). El ion  $\text{Cu}^{2+}$  es la especie más tóxica del Cu, pero se ha demostrado también cierta toxicidad en el  $\text{CuOH}^+$  y el  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  (Evanko y Dzombak, 1997).



### 2.2.1.5 Cromo (Cr)

El Cr es un elemento ubicado en el grupo B (metales de transición) en la tabla periódica. Es uno de los elementos menos comunes y no se encuentra naturalmente en forma elemental, sólo en compuestos. Es explotado como producto mineral primario, en forma de cromita ( $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ), el mineral de Cr más abundante. Se estima que el Cr se encuentra en la corteza terrestre en una concentración promedio de 125ppm. El Cr es un elemento necesario para la utilización adecuada de azúcares y otros carbohidratos en sistemas biológicos.

El cromo metálico ( $\text{Cr}(0)$ ) se utiliza para la fabricación de acero, mientras el  $\text{Cr}(\text{VI})$  y el  $\text{Cr}(\text{III})$  se usan principalmente para cromados, para la fabricación de pinturas y pigmentos, el curtido de cueros, como catalizador y como conservador de madera, entre otros. De esta manera, el Cr que entra al medio ambiente por actividades antropogénicas, como la industria textil, de pinturas, cementera y las tenerías. Las principales fuentes de contaminación por Cr, incluyen el proceso de chapeado y la disposición de residuos con Cr (Lide, 1997; Csuros y Csuros, 2002; ATSDR, 2005; Volke-Sepúlveda et al., 2005).

El Cr es un elemento que posee valencias +2, +3 y +6 y que, dependiendo del pH y condiciones redox, puede encontrarse generalmente como  $\text{Cr}(\text{III})$  o  $\text{Cr}(\text{VI})$ . Las principales especies de  $\text{Cr}(\text{VI})$ , la forma más tóxica y móvil del Cr, incluyen cromato ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ) y dicromato ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ), las cuales precipitan fácilmente en presencia de cationes metálicos como  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  y  $\text{Ag}^+$ . El  $\text{Cr}(\text{VI})$  puede encontrarse de manera natural como crocoita ( $\text{PbCrO}_4$ ). El  $\text{Cr}(\text{VI})$  puede reducirse a  $\text{Cr}(\text{III})$  por efecto de la materia orgánica del suelo. El  $\text{Cr}(\text{III})$  es la forma dominante a pH bajo (<4) y forma complejos con  $\text{NH}_3$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{CN}^-$  y  $\text{SO}_4^{2-}$  y con ligandos orgánicos solubles (Evanko y Dzombak, 1997).

### 2.2.1.6 Mercurio (Hg)

El Hg es un metal de transición (grupo B), líquido a temperatura ambiente. La principal fuente natural de Hg es el cinabrio o sulfuro de mercurio ( $\text{HgS}$ ), un compuesto estable e insoluble. El mercurio en esta forma, se encuentra en la corteza terrestre a concentraciones promedio de 0.5ppm. El Hg es un elemento tóxico para el sistema nervioso y, en su forma gaseosa, es absorbido por los tejidos pulmonares (Csuros y Csuros, 2002).

Una de las propiedades más importantes del Hg radica en su capacidad para disolver muchos otros metales para formar soluciones llamadas amalgamas, como los de plata, usados por muchos años por dentistas y actualmente descontinuados por sus efectos tóxicos. El Hg metálico ( $\text{Hg}(0)$ ) se usa principalmente para la producción de gas de cloro y sosa cáustica, y forma parte de algunos tipos de baterías alcalinas, lámparas fluorescentes, contactos eléctricos, e instrumentos como manómetros y termómetros, entre otros. Las sales de Hg se usan en cremas y ungüentos antisépticos y para aclarar la piel. Entre las actividades humanas que generan la mayor contaminación por Hg, se encuentran la combustión de carbón y las plantas de clorálcali; otras fuentes importantes son la minería y la metalurgia y la quema de residuos sólidos municipales, que pueden contener instrumentos como manómetros, termómetros, baterías alcalinas y lámparas fluorescentes.

El Hg liberado al aire tiende a depositarse y adherirse a la materia orgánica del suelo (Csuros y Csuros, 2002; ATSDR, 2005; Volke-Sepúlveda et al., 2005).

El Hg en el ambiente puede existir en forma elemental ( $\text{Hg}^0$ ), reducida ( $\text{Hg}^{2+}$  [mercúrica],  $\text{Hg}_2^{2+}$  [mercurosa]) o alquilada (metil/etilmercurio). Las formas mercúrica y mercurosa son más estables bajo condiciones oxidantes. En condiciones medianamente reductoras, el Hg orgánico o inorgánico puede reducirse a su forma elemental y ser convertido a formas alquiladas por procesos bióticos o abióticos; éstas son las formas más tóxicas del Hg, además de ser solubles y volátiles. El Hg(II) forma fuertes complejos solubles con una variedad de ligandos orgánicos e inorgánicos en sistemas acuosos oxidados. La sorción de Hg en suelos, sedimentos y materiales húmicos es un mecanismo importante para la remoción de Hg de soluciones; otro mecanismo, a valores altos de pH, es su co-precipitación con sulfuros ( $\text{HgS}$ ) (Evanko y Dzombak, 1997).

### 2.2.1.7 Plomo (Pb)

Se ubica en el grupo IVA (metales) en la tabla periódica. El Pb es un metal gris azulado que se presenta en forma natural y en pequeñas cantidades (0.002%) en la corteza terrestre. Este elemento, es generalmente obtenido de la galena ( $\text{PbS}$ ), la anglesita ( $\text{PbSO}_4$ ) y la curosita ( $\text{PbCO}_3$ ). El Pb es tóxico para el sistema nervioso y se asocia con la depresión de muchas funciones endócrinas.

El uso más amplio del Pb elemental es para la fabricación de acumuladores; este elemento también es usado para la fabricación de tetraetilo de plomo, pinturas, cerámicas, forros para cables, elementos de construcción, vidrios especiales, pigmentos, soldadura suave y municiones (Lide 1997, Csuros y Csuros, 2002, ATSDR, 2005). Las principales fuentes de contaminación por Pb incluyen la fundición, el procesamiento y producción secundaria de metales, la manufactura de baterías de plomo y la de pigmentos y químicos; la contaminación atmosférica por el uso del Pb en gasolinas también ha sido de importancia. La mayor parte del Pb liberado en el ambiente es retenido por el suelo; los principales procesos que dictan su destino en éste incluyen la adsorción, el intercambio iónico, la precipitación y el acomplejamiento con materia orgánica. El tetra-metilo de plomo (compuesto relativamente volátil) puede formarse en sedimentos como resultado de su alquilación microbiana. Como contaminante ambiental, normalmente se encuentra en forma elemental, como óxidos e hidróxidos y como complejos oxianiónicos metálicos. El Pb tiene valencias +2 y +4, de las cuales el Pb(II) es la forma más común y reactiva. Cuando forma complejos con ligandos orgánicos (ácidos húmicos y fúlvicos) o inorgánicos ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ), se forman compuestos poco solubles; el carbonato de plomo, formado a pH menor a 6, y el  $\text{PbS}$  son las formas sólidas más estables del plomo (Lide, 1997; Evanko y Dzombak, 1997; Volke-Sepúlveda et al., 2005).

### 2.2.1.8 Selenio (Se)

El Se es un no metal ubicado en el grupo VIA de la tabla periódica, con valencias -2, +4 y +6, elemento distribuido en la naturaleza, como parte de rocas y suelos, generalmente

combinado con sulfuro o con minerales de plata, cobre, plomo y níquel. Se estima que su concentración en la corteza terrestre es de 0.09ppm. El Se elemental es relativamente no tóxico se considera un elemento traza esencial. Es un antioxidante que previene la ruptura de cromosomas, ciertos defectos de nacimiento y ciertos tipos de cáncer. Es necesario para la acción benéfica de la vitamina E. Además de su actividad como anticancerígeno, retarda el proceso de envejecimiento y fortalece los músculos del corazón. Puede encontrarse en carnes, mariscos y cereales. Sin embargo, se han reportado efectos de toxicidad crónica en humanos por dosis de 1 mg Se día. El  $H_2Se$  y algunos otros compuestos de Se son muy tóxicos y se semejan al As en sus reacciones fisiológicas. (Csuros y Csuros, 2002; ATSDR, 2005).

Es un elemento usado en la industria electrónica, del caucho y del vidrio, y como pigmento en la industria de plásticos, pinturas, textiles y esmaltes. Se utiliza también para la preparación de medicamentos, como aditivo nutricional en alimentos y como ingrediente de champús contra la caspa, así como en formulaciones de ciertos pesticidas y fungicidas. El Se es liberado al ambiente tanto por procesos naturales como por actividades humanas. Bajos niveles de Se pueden terminar en suelos o agua a través de la erosión de las rocas. Sin embargo, una alta concentración de este elemento en el suelo puede deberse principalmente a la deposición de partículas provenientes de la combustión de carbón y aceite (Lide, 1997; ATSDR, 2005; Volke-Sepúlveda et al., 2005).

#### **2.2.1.9 Talio (Tl)**

Pertenece al grupo de metales de transición (IIIA) en la tabla periódica. En forma pura, el Tl es un metal blanco azulino que se encuentra en pequeñas cantidades (0.00006%) en la corteza terrestre, principalmente como compuesto minoritario en minerales de hierro, cobre, sulfuros y seleniuros. El Tl elemental y sus compuestos son muy tóxicos; para humanos, una dosis de Tl de 14mg/kg puede ser fatal (Csuros y Csuros, 2002).

El Tl es utilizado principalmente para aplicaciones eléctricas y electrónicas y para la fabricación de vidrios especiales, puede encontrarse como contaminante ambiental por actividades antropogénicas, como la combustión de carbón y la emisión de partículas de plantas de fundición; en ambos procesos. El Tl es un contaminante del material crudo y puede permanecer por largo tiempo, sin degradarse, en el aire, el agua o el suelo (ATSDR, 2005). Este elemento tiene valencias +1 y +3 y, debido a que algunos de sus compuestos son solubles en agua, es muy móvil en los suelos, por lo que puede migrar hacia los mantos freáticos y acumularse en sedimentos (Lide, 1997; Csuros y Csuros, 2002; Volke-Sepúlveda et al., 2005).

#### **2.2.1.10 Vanadio (V)**

El vanadio se ubica en el grupo de los metales de transición en la tabla periódica, es un elemento ampliamente distribuido en la corteza terrestre en varios minerales, principalmente como óxido de vanadio ( $V_2O_5$ ), y también se encuentra presente en el petróleo crudo. Es un metal blanco grisáceo, encontrado generalmente en forma de

crisales. El V puede encontrarse también como oxianión trivalente de vanadato, que tiene una estructura similar al fosfato y, por lo tanto, puede ingresar a las células por los mismos sistemas de captación que los fosfatos. Las sales de V tienen baja toxicidad por vía oral y mediana por inhalación (Nies, 1999; Csuros y Csuros, 2002; Volke-Sepúlveda et al., 2005).

El V se utiliza en pequeñas cantidades para la manufactura de caucho, plásticos, cerámicas y otros productos químicos. El óxido de vanadio es el compuesto más utilizado, y se emplea principalmente como aleación para dar resistencia a un tipo especial de acero, en partes de automóviles y también como catalizador en la industria de plásticos. El V puede encontrarse con valencias +2, +3, +4 y +5 y su presencia en el ambiente puede atribuirse principalmente a la combustión de petróleo crudo. Debido a que no es muy soluble y a que se combina con otros elementos y partículas, tiende a acumularse en suelos y sedimentos (ATSDR, 2005; Volke-Sepúlveda et al., 2005).

#### **2.2.1.11 Zinc (Zn)**

Se clasifica como un metal de transición (grupo B) en la tabla periódica. El Zn es uno de los elementos más comunes en la corteza terrestre, con una concentración promedio de 40ppm. Es un elemento que no se encuentra naturalmente en forma elemental, por lo que generalmente se extrae de la esfalerita ((ZnFe)S), forma comúnmente asociada a la galena (PbS). El Zn tiene una valencia +2 y forma complejos con aniones, aminoácidos y ácidos orgánicos. Es un elemento traza esencial en la nutrición humana y también un componente importante de enzimas; sin embargo, el consumo excesivo puede inhibir la absorción de Cu y producir una deficiencia de este elemento (Lide, 1997; Csuros y Csuros, 2002).

El principal uso industrial del Zn es como cubierta anticorrosiva para hierro o acero. También se utiliza en compartimentos de baterías secas y como metal de aleación en la fabricación de latón y bronce. El óxido de zinc es el compuesto más ampliamente utilizado en la industria, principalmente, en la de pinturas, plásticos, cosméticos, farmacéutica, tintas, textiles, eléctrica y electrónica (Lide, 1997; ATSDR, 2005). Las concentraciones naturales de Zn en aire, agua y suelo, están aumentando debido a actividades humanas como la minería, la producción de acero y la combustión de petróleo, entre otras. Una vez en el ambiente, el metal generalmente permanece en el suelo, ya que forma compuestos insolubles. Sin embargo, es uno de los metales pesados más móviles debido a que se encuentra en forma soluble a pH neutro o ácido. A pH alcalino puede formar carbonatos e hidróxidos. Bajo condiciones reductoras, en sistemas muy contaminados cuando se encuentra presente en concentraciones muy elevadas, puede precipitar fácilmente como  $Zn(OH)_2$ ,  $ZnCO_3$ ,  $ZnS$ , o  $Zn(CN)_2$  y co-precipitar con óxidos de Fe o Mn (Evanko y Dzombak, 1997; Volke-Sepúlveda et al., 2005).

### 2.3 Minería metálica y no metálica

La actividad minera puede ser dividida en dos diferentes ramas, de acuerdo al producto que persiga la operación: la minería metálica y la no metálica. A continuación se presenta una lista con los principales productos que se obtienen de la minería (Vogely, 1976):

<b>Metales</b>	Antimonio
❖ Metales de hierro	Tungsteno
Fierro	Mercurio
❖ Metales para ferroaleación	❖ Metales preciosos
Manganeso	Oro
Níquel	Plata
Cobalto	Platino
Vanadio	<b>No-metales</b>
Cromo	❖ Minerales industriales
Molibdeno	a) Materiales de construcción
❖ Metales no ferrosos	Basalto
Plomo	Caliza
Cobre	Arcilla
Zinc	Yeso
Estaño	Grava
❖ Metales ligeros	Arena
Aluminio	b) Industria química
Magnesio	Azufre
Titanio	Cloruro de sodio
❖ Metales menores	c) Industria de fertilizantes
Radio	Roca fosfórica
Berilio	Potasa

## Nitratos diversos

La diferencia básica entre la minería metálica y la no metálica es que para la primera necesariamente debe existir un proceso metalúrgico que permita la obtención del producto final, es decir, el metal. Mientras que para la minería no metálica los minerales se transforman en productos aplicables en diversos usos industriales y agrícolas, gracias a sus propiedades físicas y/o químicas. El proceso de transformación para estos minerales es más simple y por lo general se reduce a un tratamiento sencillo de preparación mecánica de los minerales que puede incluir molienda, clasificación, lavado, secado.

En el caso de la minería metálica los procesos de beneficio son indispensables y más complejos, debido a que las proporciones en que generalmente se presentan los elementos de interés económico respecto a la masa total, son de partes por millón (g/t) para los metales preciosos, mientras que para la obtención de metales como el cobre, plomo o zinc las concentraciones porcentuales comúnmente oscilan entre valores < 10%; razón por la que la industria genera una cantidad enorme de residuos. Para la extracción de metales preciosos el volumen de residuos resulta en poco menos del millón de veces mayor que el que se obtiene como producto comerciable.

A diferencia de los minerales metálicos que se valorizan por la ley de sus metales, los minerales no metálicos se explotan con base en sus propiedades fisicoquímicas, es decir, se valorizan por su composición química, características mineralógicas, especificaciones técnicas, tipo, cantidad de impurezas, brillo, poder de adsorción, grado de blancura, grado de disgregación, densidad, porcentaje de porosidad, grado granulométrico, índice de plasticidad y permeabilidad, textura, índice de saturación, índice de refracción, etc. Para las operaciones no metálicas la homogeneidad de las propiedades fisicoquímicas y la abundancia del material de interés en el yacimiento son condiciones básicas para que el proyecto sea viable económicamente. Expresado como leyes del yacimiento estas deben ser elevadas, se habla de más del 60%.

### **2.4 La minería en México**

De acuerdo a datos del informe anual 2011 que publica la Cámara Minera de México (CAMIMEX) con base en las cifras del INEGI, se sabe que actualmente en México la producción de minerales no metálicos como la fluorita, la diatomita, el yeso, la fosforita, la barita, la sal, el sulfuro de sodio, la arena sílica, entre otros, todos juntos, representa alrededor del 30% del tonelaje total en la producción minera nacional, con lo que aportó 8.3% del valor de la producción minera total nacional durante el 2010.

En nuestro país la minería es una actividad arraigada desde épocas prehispánicas, el interés principal desde entonces no ha cambiado mucho, la obtención de oro y plata

(metales preciosos) sigue siendo uno de los principales objetivos para la industria tanto nacional como extranjera, que por cierto a esta última México actualmente le ha dado una apertura total.

Tabla 3: Principales proyectos en exploración/construcción avanzada, 2010. Modificada del Informe Anual 2011 de la CAMIMEX.

PROYECTO	EMPRESA	ESTADO	SUSTANCIA
Noche Buena	Fresnillo Plc	Son.	Oro
Mercedes	Yamana Gold	Son.	Oro
Camino Rojo	Goldcorp	Zac.	Oro
Cerro del Gallo	Cerro Resources	Gto.	Oro
Saucito	Fresnillo Plc	Zac.	Oro/Plata
Mulatos	Alamos Gold	Son.	Oro/Plata
El Gallo	US Gold	Sin.	Oro/Plata
Caballo Blanco	Gold Group	Ver.	Oro/Plata
Concheño	Minera Frisco	Chih.	Oro/Plata
El Toro	First Majestic	Zac.	Oro/Plata
La Bolsa	Minefinders	Son.	Oro/Plata
Guadalupe y Calvo	Gammon Gold	Chih.	Oro/Plata
Metates	Chesapeake Gold	Dgo.	Oro/Plata/Zinc
Bahuerachi	Jinchuan Group	Chih.	Oro/Plata/Cobre/Zinc/Molibdeno
El Arco	Grupo México	B.C.	Oro/Cobre/Molibdeno
Santa Elena	Silver Crest Mines	Son.	Plata
La Preciosa	Pan American Silver-Orko Silver	Dgo.	Plata
San José	Fortuna Silver	Oax.	Plata
Peñasquito	Goldcorp	Zac.	Plata/Zinc
El Boleo	Baja Mining	B.C.S.	Cobre/Zinc/Cobalto
El Pilar	Mercator Minerals	Son.	Cobre
Velardeña	Industrias Peñoles	Dgo.	Zinc/Plomo
Planta de Molibdeno	Grupo México	Son.	Molibdeno

De acuerdo al Informe Anual 2011 que publica la CAMIMEX, la producción minero-metalúrgica en 2010 generó 142 mil 623 millones de pesos, el 25% de esta producción fue debida al oro, 20% a la plata, 16% al cobre, 10% al zinc y 29% otros. Los datos muestran claramente que el interés por los yacimientos de oro, plata y cobre tienen su fundamento en lo redituable que resultan este tipo de inversiones, principalmente debido al precio actual de

estos metales. Solamente la participación del oro representó la cuarta parte del valor de la producción minero-metalúrgica total, mientras que los tres metales juntos representan más del 50% del valor de esta producción. Cabe mencionar que a nivel mundial durante el 2010 México fue el mayor productor de plata con 7560t (Informe Anual 2011 que publica la CAMIMEX).

La tendencia por el interés en la extracción de estos metales se ve reflejada en la tabla 3, que muestra la distribución de las nuevas operaciones y de los proyectos minero-metalúrgicos en toda la República, de la misma forma que indica el producto mineral que se persigue en cada proyecto. A través de esta información se expone que las compañías tanto nacionales como extranjeras tienen interés particular por la extracción del oro y la plata, seguidos por el cobre.

## **2.5 Yacimientos minerales en México**

El territorio nacional es rico en variedad de provincias mineralizadas, pero es complicado establecer los límites entre dichas provincias debido a que los procesos geológicos a los que fueron expuestas son bastante complejos. Sin embargo, a través de datos geológicos, geoquímicos, fisiográficos, geocronológicos y tectónicos de cada zona se ha podido identificar el tipo de yacimiento al que pertenecen las distintas zonas mineralizadas. Para poder definir el tipo de yacimiento se emplearon lineamientos internacionales (Cox and Singer, 1986; Clark y Meléndez, 1991; Plumlee et al., 1999; Seal y Hammarstrom, 2003). En México la mayor parte de los yacimientos explotados son vetas epitermales de Au-Ag y polimetálicas Pb-Zn-(Cu)-Ag, yacimientos polimetálicos en mantos y chimeneas y los de tipo skarn, pórfidos cupríferos y sulfuros masivos polimetálicos (Camprubi y Albinson, 2006; Clark y Meléndez, 1991).

La zona occidental del territorio nacional es la más abundante en yacimientos minerales, estos yacimientos de cobre, plomo y zinc están relacionados a la actividad ígnea implícita a la generación de los grandes arcos volcánicos y son elementos característicos de yacimientos de tipo epitermal. Los depósitos epitermales presentan enriquecimiento en elementos como: Ag, Au, Zn, Pb, Cu, Cd, As, Sb, Bi, Se, Te, Ga, Ge, In, Tl, Mo y Sn. A pesar de la importancia global que estos elementos tienen, en el caso de México los yacimientos epitermales son generalmente explotados con fines de extraer solamente Au y Ag.



Tabla 4: Principales tipos de yacimientos minerales identificados en la República Mexicana (tomado de Camprubi y Albinson, 2006; Clark y Meléndez, 1991)

Tipo de yacimiento	Ejemplos
Yacimiento tipo Epitermal de Alta, Mediana y Baja sulfuración.	Taxco, Guerrero; Guanajuato, Gto.; Pachuca, Hidalgo; Real de Ángeles, Zacatecas; Santa Bárbara, Chihuahua.
Yacimientos de Alta Temperatura de reemplazo en rocas carbonatadas CRD (Carbonate-hosted replacement deposits) o Skarn (Exoskarn o Endoskarn)	Charcas, San Luis Potosí; Zimapan, Hidalgo; Concepción del Oro, Zacatecas.
Yacimientos tipo Sulfuros Masivos Volcanogénicos polimetálicos o VMS	Tizapa, Estado de México; Rey de Plata, Guerrero y algunas otras zonas mineras ubicadas en Jalisco, Guerrero, Michoacán y el Estado de México.
Yacimientos tipo Pórfido Cuprífero	Caridad y Cananea, Sonora.

## 2.6 Residuos provenientes de la minería en México

Es importante mencionar que la explotación de los tipos de yacimientos enlistados en la tabla 4 implica la generación de residuos con alto contenido de minerales sulfurosos, debido a las asociaciones mineralógicas. Por lo general el sulfuro predominante es la pirita ( $\text{FeS}_2$ ) mineral sin interés económico, debido a esto se desecha en su totalidad. Como consecuencia los residuos mineros de este tipo están conformados en su mayoría por este sulfuro de hierro, además de otros sulfuros. Este hecho propicia la posible generación de drenaje ácido, lo que a su vez puede provocar afectaciones ambientales, debidas a la liberación de EPT al entorno.

Los residuos provenientes de la minería no metálica no están asociados a minerales sulfurosos, por lo que no representan el mismo riesgo que los residuos generados en minas metálicas.

Los residuos provenientes de la minería metálica son básicamente jales y terreros:

- Jales: Estos se generan a partir del mineral residual producto del proceso de beneficio, se les conoce también como colas de beneficio, y se les llama jales cuando que se encuentran en el sitio para su disposición, presa de jales. Por lo general la granulometría de estos residuos es menor a las 200 mallas. La norma mexicana que compete a estos residuos es la Norma Oficial Mexicana NOM-141-

SEMARNAT 2003, Que establece el procedimiento para caracterizar los jales, así como las especificaciones y criterios para la caracterización y preparación del sitio, proyecto, operación y postoperación de presas de jales.

Figura 2: Superficie de una presa de jales, Sonora, México.



- Terreros: Los terreros son la fuente de obtención del elemento de interés económico, pero una vez extraído este queda como residuo el mineral gastado. La granulometría de estos residuos es muy variable, desde polvos hasta partículas de más de un metro. En la Norma Oficial Mexicana 159-SEMARNAT-2010. Que establece los requisitos de protección ambiental de los sistemas de lixiviación de cobre, se definen los siguientes conceptos:

Terreros.- Conjunto de obras y servicios que integran el proceso de lixiviación en pilas de mineral de cobre. Un terrero está constituido comúnmente por: [i] una o varias pilas construidas sobre una plataforma; [ii] una pileta para la recolección de la solución preñada; [iii] una pileta de emergencia o sobre flujo; y [iv] una pileta para la recolección de la solución gastada.

Lixiviación.- Aplicación de un agente oxidante acuoso a un mineral con el propósito de extraer un compuesto metálico.

Agente de lixiviación.- Sustancia oxidante en medio acuoso que se utiliza en los patios y terreros para la disolución y recuperación de valores del mineral.

Mineral lixiviado o gastado.- Residuo del mineral que ha sido tratado bajo un proceso de lixiviación; incluye la etapa de lavado.

Existen también terreros que no son objeto de lixiviación debido a que están constituidos por el material de descapote más el mineral de baja ley. A estos residuos se les conoce como tepetateras.

Figura 3: Terreros y solución preñada, Sonora, México.



Los residuos generados por las operaciones mineras metálicas requieren mayor atención debido a:

- La importante presencia de la actividad minera metálica en el país, debida a la propia geología y a lo redituable que resulta;
- Los enormes volúmenes de residuos que se generan;
- El riesgo que representan al contener EPT y sulfuros minerales, ya que estos pueden generar drenaje ácido y liberar los elementos potencialmente tóxicos, como se explica en el capítulo 3.

## 2.7 Ejemplo de determinación de la peligrosidad de residuos generados por la explotación de yacimientos minerales en México

Romero et al. (2008) abordan el estudio de jales oxidados provenientes de 4 diferentes depósitos inactivos distribuidos en el territorio nacional con condiciones climáticas diferentes entre sí.

Tabla 5: Descripción de los sitios de estudio

<b>Región</b>	<b>Nacozari, Sonora</b>	<b>Santa Barbará, Chihuahua</b>	<b>Zimapán, Edo. de México</b>	<b>Taxco, Guerrero</b>
<b>Clima</b>	Cálido a seco	Semiárido	Semiseco y semitemplado	Tropical subhúmedo
<b>Temperatura media anual</b>	18.3°C	17.2°C	17°C	28°C
<b>Precipitación media anual</b>	400mm	507mm	500mm	1000mm
<b>Evaporación potencial</b>	2800mm	2292mm	1500mm	1806mm
<b>Precipitación máxima</b>	Julio 150mm	Julio 122mm	Junio 80mm	Septiembre 300mm
<b>Precipitación mínima</b>	Abril -10mm	Marzo 2.2mm	Marzo 2.2mm	Febrero 1.2mm
<b>Sulfuros metálicos</b>	Calcopirita (FeCuS <sub>2</sub> ), calcosita (CuS), pirita (FeS <sub>2</sub> ), esfalerita (ZnS).	Esfalerita (ZnS), galena (PbS), calcopirita (FeCuS <sub>2</sub> ), pirita (FeS <sub>2</sub> ), arsenopirita (Fe AsS).	Pirita (FeS <sub>2</sub> ), pirrotita (Fe <sub>1-x</sub> S), galena (PbS), calcopirita (FeCuS <sub>2</sub> ) y arsenopirita (Fe AsS).	Pirita (FeS <sub>2</sub> ), esfalerita (ZnS), galena (PbS), y arsenopirita (Fe AsS).
<b>Roca encajonante</b>	Lutitas, andesitas y dioritas	Lutitas calcáreas del cretácico	Calizas del cretácico	Lutitas, calizas y areniscas del cretácico.
<b>Minerales transparentes</b>		Los más abundantes son cuarzo y calcita, después epidota, fluorita, ortoclasea y	Los más abundantes son cuarzo, calcita, feldespatos y wollastonita.	Los más abundantes son cuarzo, calcita y feldespatos potásicos.

		clorita.		
<b>Características de los yacimientos en la región</b>	Los yacimientos importantes son pórfidos cupríferos, siguiéndole en importancia las chimeneas brechoides. Este yacimiento se caracterizó por la presencia de pirita ( $\text{FeS}_2$ ) y contenido bajo de esfalerita ( $\text{ZnS}$ ), no se reporta presencia de otros sulfuros metálicos como la galena ( $\text{PbS}$ ) o la arsenopirita ( $\text{FeAsS}$ ).	Los yacimientos importantes son vetas hidrotermales con sulfuros de Pb, Cu y Zn.	Los yacimientos importantes son polimetálicos de Pb-Zn-Ag del tipo skarn, chimeneas, mantos y vetas.	Los yacimientos importantes de la región son vetas hidrotermales con sulfuros de Pb-Zn.

El estudio reporta los resultados obtenidos para 48 muestras de jales oxidados: 18 muestras “Depósito III”, Nacozari; 6 muestras del depósito “Colorados”, Santa Bárbara; 10 muestras del depósito “Cía. Zimapán”, Zimapán; 14 muestras del depósito “Guerrero”, Taxco. Los 4 depósitos estudiados han estado inactivos desde hace más de 30 años.

Tabla 6: Composición mineralógica de los jales oxidados de los diferentes sitios de estudio

Mineralogía de los jales oxidados	Nacozari	Santa Bárbara	Zimapán	Taxco
Cuarzo ( $\text{SiO}_2$ )	X	X	X	X
Pirita ( $\text{FeS}_2$ )			X	
Calcita ( $\text{CaCO}_3$ )		X		
Yeso ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )	X	X	X	X
Lepidocrocita ( $\gamma\text{FeOOH}$ )	X		X	X
Goethita ( $\alpha\text{FeOOH}$ )		X		
Hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )		X		

Jarosita ( $\text{KFe}_3[\text{SO}_4]_2[\text{OH}]_6$ )			X	X
Rosenita ( $\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )			X	
Beudantita ( $\text{PbFe}_3[\text{SO}_4] [\text{AsO}_4] [\text{OH}]_6$ )			X	X
Anglesita ( $\text{PbSO}_4$ )		X		
Sulfato de cobre ( $\text{PbSO}_4$ )	X			
Caolinita ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5[\text{OH}]_4$ )			X	X

Los resultados de los valores de pH indican que la capacidad de generación de drenaje ácido de los jales de los diferentes tipos de estudio desciende en el siguiente orden: Zimapán (pH=2.6)>Taxco (pH=2.8)>Nacozari (pH=3.0)>Santa Bárbara (pH=8.4).

La conductividad eléctrica de los residuos resultó en la siguiente secuencia descendente: Nacozari (CE=2490-12025  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ), Taxco (CE=2210-7310  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ), Zimapán (CE=2570-4130  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) y Santa Bárbara (CE=55-1592  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ).

De acuerdo con la composición mineralógica, los valores de pH y la conductividad eléctrica de los jales oxidados de Nacozari, Zimapán y Taxco, se puede concluir que la oxidación de los sulfuros metálicos liberó protones, con lo cual se dieron las condiciones necesarias para la generación de drenaje ácido. En cambio, en Santa Bárbara, la capacidad de neutralización ha sido suficiente para consumir la acidez generada por la oxidación de los sulfuros metálicos.

Las concentraciones totales de los elementos potencialmente peligrosos decrecen en el siguiente orden: Zimapán>Santa Bárbara>Taxco>Nacozari.

Los jales de Zimapán se caracterizan por presentar las mayores concentraciones totales de As (3815-40853  $\text{mg kg}^{-1}$ ) y concentraciones totales relativamente altas de Pb (1444-4056  $\text{mg kg}^{-1}$ ), Zn (2218-17430  $\text{mg kg}^{-1}$ ) y Cu (489-3476  $\text{mg kg}^{-1}$ ). Estos resultados son congruentes con el hecho de que en el yacimiento mineral de Pb-Zn-Ag del “skarn” de Zimapán se reportan, entre los principales sulfuros metálicos de la mena: la galena (PbS), la esfalerita (ZnS), la arsenopirita (FeAsS) y la calcopirita (FeCuS<sub>2</sub>).

Los jales de Santa Bárbara se caracterizan por presentar las mayores concentraciones de Pb (2836-16881  $\text{mg kg}^{-1}$ ) y Zn (10336-21059  $\text{mg kg}^{-1}$ ), concentraciones relativamente altas de As (651-2754  $\text{mg kg}^{-1}$ ) y Cu (716-1578  $\text{mg kg}^{-1}$ ), lo que es congruente con el hecho de que en las vetas polimetálicas de Pb-Zn-Cu de Santa Bárbara se reporta que entre los principales sulfuros metálicos están la galena (PbS), la esfalerita (ZnS), la arsenopirita (FeAsS) y la calcopirita (FeCuS<sub>2</sub>).

Los jales de Taxco se caracterizan por las siguientes concentraciones totales de EPT: As=190-800 mg kg<sup>-1</sup>, Pb=378-4932 mg kg<sup>-1</sup>, Zn=58-2949 mg kg<sup>-1</sup> y Cu=25-122 mg kg<sup>-1</sup>. Estos resultados son congruentes con el hecho de que en las vetas polimetálicas de Pb-Zn-Ag de Taxco se reporta que entre los principales sulfuros metálicos de la mena están la galena (PbS), la esfalerita (ZnS), la arsenopirita (FeAsS) y no se reportan altas concentraciones de sulfuros de cobre.

En los jales de Nacozari se determinaron concentraciones totales de As relativamente bajas (3-31 mg kg<sup>-1</sup>) y las de Pb son inferiores al límite de detección de la técnica de análisis (LD de Pb=20 mg kg<sup>-1</sup>). Las concentraciones totales de Zn están entre 10 y 619 mg kg<sup>-1</sup> y Cu entre 144 y 4758 mg kg<sup>-1</sup>. Estos resultados son consistentes con el hecho de que en el yacimiento cuprífero de Nacozari los sulfuros metálicos más importantes son la calcopirita (FeCuS<sub>2</sub>) y la calcosita (CuS) y se caracteriza por el bajo contenido de otros sulfuros metálicos como la esfalerita y la ausencia de galena y minerales de As.

El medio ácido en los jales de Zimapán, Taxco y Nacozari favorece la disolución de minerales que contienen EPT en los lixiviados acuosos de estos jales y que son mayores que las determinadas en los jales de Santa Bárbara, donde las condiciones ligeramente básicas no favorecen la disolución de las fases sólidas que contienen EPT.

Tabla 7: Características climatológicas de las zonas de estudio y concentración geodisponible de los EPT en los lixiviados de los jales oxidados.

Sitio	Clima	Temperatura °C	Precipitación anual, mm	Intervalo de concentración geodisponible de EPT en el lixiviado de jales, mg L <sup>-1</sup>					
				Sulfatos	As	Pb	Cu	Fe	Zn
Nacozari	Cálido seco	18.3	400	2800	3.5-4300	BLD-0.06	BLD	1.2-172.8	0.2-25.6
Santa Bárbara	Semiárido	17.2	507	2292	3.1-304	BLD-0.02	BLD	BLD	BLD-0.3
Zimapán	Semitemplado	17	500	1500	1508-3625	0.4-48.7	BLD-1.8	2.5-25.5	25.5-400
Taxco	Tropical subhúmedo	28	1000	1086	781-4002	0.04-3.2	BLD-0.5	BLD-4.7	2.4-185.5

BLD = bajo el límite de detección, mg L<sup>-1</sup>: As=0.05, Pb=0.06, Cu=0.04, Fe=0.26 y Zn=0.06

De acuerdo a los resultados expuestos en la tabla 7 de las concentraciones de elementos potencialmente tóxicos disueltos en los lixiviados acuosos de los jales (concentraciones geodisponibles) la peligrosidad en los jales de los diferentes sitios de estudio descienden en el siguiente orden: Zimapán > Taxco > Nacozari > Santa Bárbara.

La naturaleza mineralógica y química de los jales de Zimapán y Taxco, donde el promedio de las precipitaciones pluviales es de 500 y 1000 mm anuales, respectivamente, son los factores que determinan que en estos sitios se favorezca la formación de soluciones ácidas con EPT disueltos (drenaje ácido) en época de lluvias. Es importante destacar que en Zimapán y Taxco el régimen de evaporación es de 3.75 a 1.8 veces mayor que el de las precipitaciones, respectivamente, lo que indica que la escorrentía superficial que se forma en épocas de lluvia podría ser más importante que la infiltración, por lo que el mayor riesgo ambiental que representan estos jales oxidados es la dispersión del drenaje ácido hacia los arroyos de la zona con la subsecuente afectación de aguas superficiales y sedimentos.

La dispersión eólica de los jales oxidados de Zimapán y Taxco no representa un factor de consideración para el ambiente, ya que, debido a las altas concentraciones de Fe total, durante el proceso de oxidación/neutralización precipitan minerales secundarios de Fe que favorecen la formación de capas cementadas que le dan estabilidad física a los jales oxidados, por lo que el arrastre de estos jales por erosión eólica es limitado.

Considerando que en los jales oxidados de Nacozari los valores de pH son ácidos y las precipitaciones pluviales son del orden de los 400 mm anuales, se propicia la formación de soluciones ácidas en épocas de lluvias; pero debido a las bajas concentraciones totales de As y Pb este drenaje ácido no contiene estos elementos tóxicos disueltos, por lo que el peligro que representan para el entorno disminuye sustancialmente. Sin embargo, es posible la formación de lixiviados ácidos con sulfatos, Fe, Cu y Zn disueltos.

En Nacozari, el régimen de evaporación es hasta siete veces mayor que el de las precipitaciones, lo que indica que la escorrentía superficial que se forma en épocas de lluvia podría ser más importante que la infiltración, por tanto el mayor riesgo ambiental que representan estos jales es la dispersión del lixiviado ácido hacia los arroyos de la zona, con la subsecuente afectación de aguas superficiales y sedimentos.

Debido a que el depósito de los jales estudiados en Nacozari está rodeado de montañas, su dispersión eólica no representa un riesgo de consideración para los suelos del entorno, aunado a las concentraciones relativamente altas de Fe total.

En los jales de Santa Bárbara, a pesar de las altas concentraciones totales de elementos potencialmente tóxicos, al no haber condiciones de acidez, éstos no se liberan al ambiente debido a que en el medio neutro, el Fe liberado precipita en forma de oxihidróxidos, los cuales son muy importantes debido a su gran capacidad para retener tanto aniones como cationes a través de procesos de sorción (Blowes et al., 1991; McGregor et al., 1998) y pueden retener As, Pb, Cu y Zn. Por lo tanto, se puede afirmar que los jales estudiados en Santa Bárbara no representan un riesgo ambiental de consideración para el entorno, como lo corrobora el hecho de que las concentraciones geodisponibles de naturaleza tóxica son muy bajas e inferiores a los límites señalados en la Norma Oficial Mexicana en Materia de jales NOM-141 (2003).



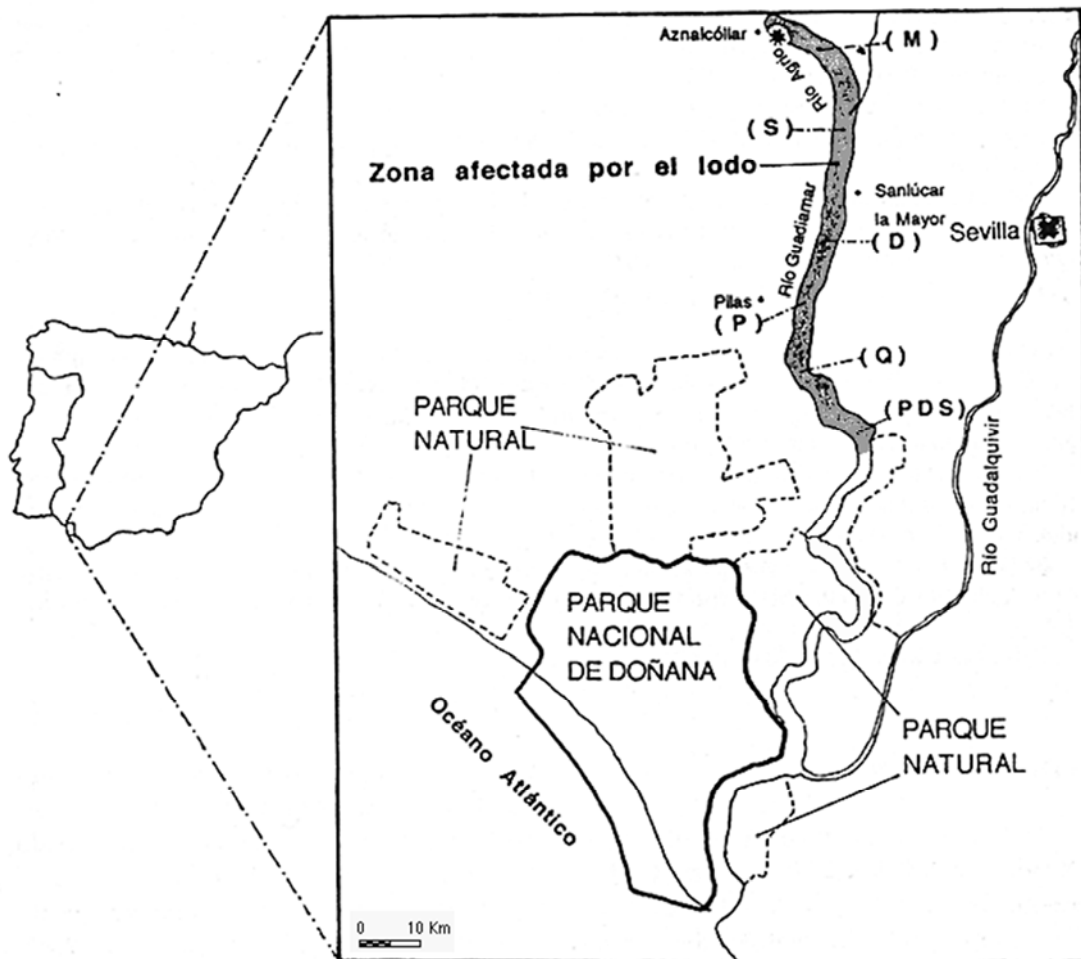
En Santa Bárbara el régimen de evaporación es hasta 4.5 veces mayor que el de las precipitaciones, lo que indica que la escorrentía superficial que se forma en épocas de lluvia podría ser más importante que la infiltración; pero al no haber condiciones para la formación de drenaje ácido en estos jales, no hay un riesgo ambiental de consideración para los arroyos del entorno. Es importante recalcar que las bajas concentraciones de Fe total –y en consecuencia poco contenido de pirita- y la abundancia de calcita son factores determinantes para que en los jales de Santa Bárbara no exista la posibilidad de formación de drenaje ácido. Sin embargo, las bajas concentraciones de Fe no propiciaron la formación de capas compactas en el depósito, por lo que la erosión de estos jales por la acción de las escorrentías superficiales y el viento pueden provocar su dispersión, con la subsecuente afectación de suelos y sedimentos de los arroyos del entorno, por lo que se requiere de implementar medidas para evitar su dispersión hídrica y eólica.

Los resultados de este estudio indican que el factor más importante en la generación de drenaje ácido en los jales mineros es el geológico, especialmente la mineralogía de la mena y de la roca. Por otra parte, los factores climáticos son determinantes en los procesos que provocan la dispersión de estos residuos y sus lixiviados al entorno, la abundancia relativa de sulfuros de Fe –cuya oxidación produce acidez- y de calcita –cuya disolución consume la acidez generada- en los jales inalterados es la que determina su capacidad para la generación de drenaje ácido (peligrosidad) una vez que han ocurrido los fenómenos de oxidación/neutralización (jales oxidados). Así mismo, la presencia de sulfuros de Fe y calcita es determinante en la precipitación de minerales secundarios que se forman como producto de los procesos geoquímicos que ocurren. La presencia de otros sulfuros metálicos y otros minerales con potencial de neutralización no parece ser determinante en la generación de drenaje ácido en los jales mineros, pero su contribución es importante en la formación de los minerales secundarios.

## 2.8 Ejemplo de rehabilitación del área afectada por el desastre minero en Aznalcóllar, Sevilla.

La noche del 25 de abril de 1998 se produjo la rotura y desprendimiento de unos 50m de la presa de jales que albergaba los residuos de la mina de pirita explotada por la empresa Boliden-Arpisa, S.L. en la localidad sevillana de Aznalcóllar, figura 5. El yacimiento pertenece a la Faja Pirítica Ibérica, caracterizado por sulfuros metálicos, principalmente pirita (83.1%), esfalerita (5.4%), galena (2.1%), calcopirita (1.4%) y arsenopirita (0.9%), (Almodóvar et al, 1998). El residuo consistía mayoritariamente de pirita (85.90%), con cantidades menores de otros sulfuros. La composición final del estéril contenía: 0.8-1.1% de Pb; 0.4-0.8% de Zn; 0.2-0.5% de As y 0.1-0.2% de Cu. Debido a la ruptura se vertieron aproximadamente  $6\text{hm}^3$  de lodos y aguas ácidas con pH en torno a 5.5 y una alta concentración de metales en disolución a las cuencas de los ríos Agrio y Guadiamar, el lodo de la riada tóxica se extendió a lo largo de 40km aproximadamente (Arenas et al., 2001), Figura 4.

Figura 4: Zona afectada directamente por los jales derramados debido al rompimiento de la presa de jales, operada por la empresa Boliden-Arpisa en Aznalcóllar (Simón et al., 1998.).



La medida para controlar los daños durante los primeros días fue construir un muro de contención a poco más unos 50 km de la mina de Aznalcóllar, que detuvo la circulación de las aguas tóxicas, zona conocida como “Entremuros”. El total de la zona afectada fue de una longitud de 62km y 500m de anchura media, 4630ha aproximadamente, de esto 293ha corresponden al cauce fluvial y el resto se dedicaba a diversos usos: 1225ha de eucaliptales, 1193ha de cereales y oleaginosas, 985ha de pastizales, 542ha de arrozales, 485ha son zonas palustres inundadas, 304ha de frutales y olivares, 220ha de algodón, 78ha de vegetación de ribera, 77ha de graveras, 52ha de dehesa clara y 43ha de cultivos hortícolas. La rápida construcción del muro impidió que el accidente afectara de forma considerable al Parque Nacional de Doñana; no obstante, dada su importancia ecológica (Patrimonio de la Humanidad desde 1994) terminó por dar nombre a este accidente, que es conocido como "El Desastre Ecológico de Doñana" (Simón et al., 1998).

Figura 5: Rotura y desprendimiento de unos 50m de la presa de jales que albergaba los estériles de la mina de pirita explotada por la empresa Boliden-Arpisa, S.L. en la localidad sevillana de Aznalcóllar.



Figura 6: Visualización de parte del área afectada por el derrame de los residuos mineros.



No se produjeron daños personales pero sí medioambientales y de carácter socioeconómico, pues resultaron afectados todos los aprovechamientos primarios que se desarrollaban en la zona. Se paralizó la actividad minera, se decretó la eliminación de las cosechas y se suprimió la actividad agrícola de los suelos afectados por el vertido.

### **2.8.1 Acciones realizadas tras el accidente de Aznalcóllar**

Tras el accidente se puso en marcha una Comisión de Coordinación entre la Administración General del Estado y la Junta de Andalucía, de la que dependieron una serie de grupos de trabajo de carácter multidisciplinario, y cuyas funciones han sido el seguimiento, impulso y coordinación de todas las actuaciones relacionadas por el derrame. Entre ellas, la depuración del agua contaminada retenida en la zona de Entremuros, la retirada de los lodos, el seguimiento de la contaminación y la limpieza y remediación de la contaminación residual de las zonas afectadas.

Las medidas primarias consistieron en:

- Proteger el Parque Nacional de Doñana, a través de la construcción de un muro transversal de material suelto para evitar que el derrame continuara su flojo dentro del encauzamiento, el 27 de abril. Posteriormente la Confederación Hidrográfica del Guadalquivir (CHG), como medida adicional de seguridad, construyó aguas abajo un nuevo muro paralelo al anterior ejecutado con todas las garantías de tratamiento de terraplenes consolidados, ya que el apremio con que se levantó el primero no garantizaba su estabilidad y existía riesgo de rotura.
- Paralizar la planta de concentración de la mina y, por tanto, el paro de la actividad minera en Aznalcóllar, así como el cierre y afianzamiento de la zona de rotura de la presa de Jales.
- Cerrar las conexiones laterales del río Guadiamar y almacenar las aguas ácidas en el sector Sur de Entremuros, para evitar la contaminación de otras zonas agrícolas y de una parte del Parque Nacional de Doñana y el estuario del río Guadalquivir.

En los primeros días de mayo se realizó un perfil del grado de contaminación del agua embalsada en Entremuros a lo largo de 15km, determinándose que la carga contaminante decrecía desde el punto de cierre hasta el Puente de Don Simón, donde las aguas retenidas eran susceptibles de vertido directo al cumplir con las normas establecidas en la legislación vigente. Ante esta situación se decidió dividir en tramos estancos el sector de Entremuros, mediante muros transversales de cierre, con el objetivo de poder realizar tratamientos distintos según la calidad de cada tramo. Su disposición es la siguiente, figura 7:

- Muro de cierre – Vuelta de la Arena
- Vuelta de la Arena – Vado de los Vaqueros
- Vado de los Vaqueros – Puente de D. Simón

Confirmada por sucesivos análisis la calidad de las aguas retenidas en el tramo superior (Vado de los Vaqueros – Puente de D. Simón), y habida cuenta de que cumplía con los

parámetros de calidad establecidos, se procedió a verter por bombeo el agua embalsada hacia la antigua Corta de Los Jerónimos, comunicada directamente con el río Guadalquivir. Con esta medida se eliminó un volumen estimado en 1hm<sup>3</sup> de aguas embalsadas y se continuó derivando hacia el río Guadalquivir todo el caudal circulante por el Guadiamar (600l/s).

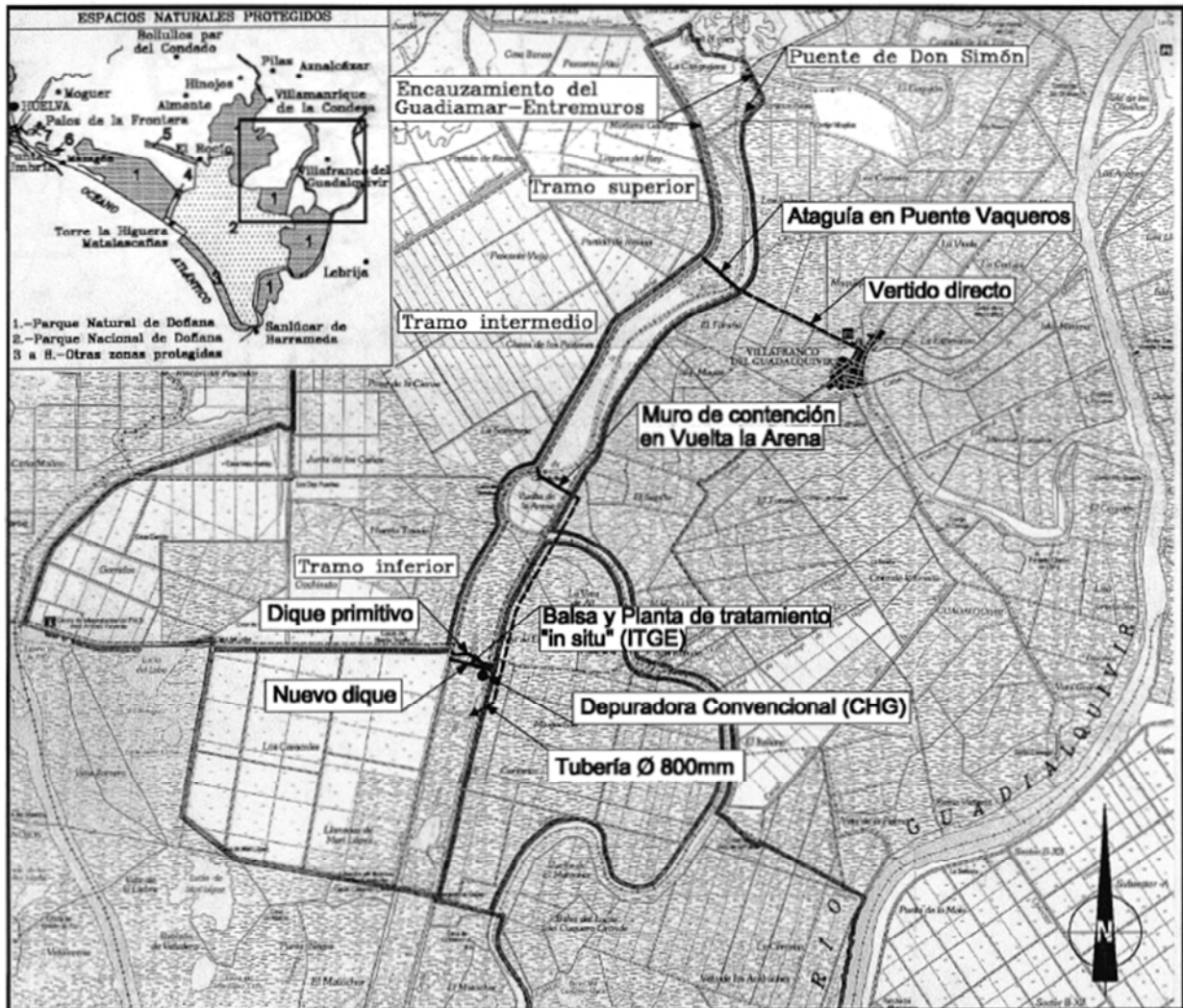
Tabla 8: Características medias de las aguas y lodos vertidos de la Balsa de Aznalcóllar (Arenas et al., 2001).

Aguas de la balsa		Lodos de la balsa	
pH	5,5		
Conductividad eléctrica mS/cm	4,68		
Oxígeno disuelto (mg/L)	0,1		
Temperatura (°C)	17,7		
Sólidos en suspensión (mg/L)	26,870		
Toxicidad (Equitox/m <sup>3</sup> )	<50		
As (mg/L)	0,27	As (g/kg)	2,784
Cd (mg/L)	0,854	Cd (g/kg)	0,107
Zn (mg/L)	462,8	Zn (g/kg)	38,821
Cu (mg/L)	0,021	Cu (g/kg)	9,509
CrT (mg/L)	0,030	CrT (g/kg)	0,009
Fe (mg/L)	138,5	Fe (g/kg)	234,138
Mn (mg/L)	91,7	Mn (g/kg)	0,270
Hg (mg/L)	<0,008	Hg(g/kg)	0,053
Ni (mg/L)	1,115	Ni (g/kg)	0,003
Pb (mg/L)	3,655	Pb (g/kg)	39,899

El resto del agua retenida en el tramo Vuelta de la Arena – Vado de los Vaqueros se encontraba en el límite establecido para realizar el vertido, se decidió entonces, instalar dos tomas mediante bombeo: una controlada en cuanto a sus parámetros de calidad, con vertido directo mediante conducción por tubería hacia aguas abajo del muro de cierre (1,5hm<sup>3</sup>), y otra para bombear el agua, no apta para el vertido directo (1hm<sup>3</sup>), hacia el último tramo (Vuelta de la Arena – Muro de Cierre) donde concentraron las aguas contaminadas.

Ante la gravedad de la situación y la exigencia de finalizar los trabajos de depuración antes de la época de lluvias, se acordaron dos acciones en paralelo: una de emergencia, propuesta por el ITGE (Instituto Tecnológico Geominero de España), que consistía en realizar una prueba piloto en el plazo de 15días, y otra de carácter convencional, propuesta por la CHG, que requería un plazo mínimo de 40 días para su construcción y puesta en funcionamiento.

Figura 7: Localización del agua retenida Entremuros y de la infraestructura de depuración (Arenas et al, 2001)



### 2.8.1.1 Planta de tratamiento de emergencia

Esta planta de tratamiento “in situ” estaba constituida por dos tanques de agitación-reacción y una balsa de decantación de 5.5ha con una capacidad de 100,000m<sup>3</sup>. La balsa fue construida en la zona de Entremuros, aprovechando la impermeabilidad del terreno al tratarse de arcillas de marisma. La capacidad de tratamiento de la planta fue de 3000m<sup>3</sup>/h. El reactivo utilizado para elevar el grado de alcalinidad del medio (precipitación de los metales a pH/9) fue el hidróxido sódico. La construcción de la planta se realizó durante los días 1 y 9 de julio de 1998. Entre el 9 y 12 de julio se efectuaron las pruebas experimentales, que resultaron positivas, sin embargo, hasta el 24 de julio la Junta de Andalucía autorizó el vertido del agua tratada, tras permitir que se exceptionase la

limitación adicional impuesta de 2000 mg/L de sulfatos. La planta de emergencia funcionó desde el 9 de julio hasta el 21 de agosto de 1998, fecha en la que se decidió que entrara en funcionamiento la depuradora convencional. El costo total de la planta de tratamiento de emergencia fue de 227 millones de pesetas y ha depurado 1.64 hm<sup>3</sup>, con volúmenes diarios de hasta 72,000m<sup>3</sup> de agua tratada.

### **2.8.1.2 Planta de tratamiento convencional**

La Planta de tratamiento físico-químico convencional, disponía de una línea de agua donde posibilitar la dosificación de los diversos reactivos (sosa, cal, cloruro férrico, permanganato potásico, CO<sub>2</sub>, etc.) para elevar el pH hasta 9.5, y una línea de recirculación de fangos hasta su secado y transporte (100 m<sup>3</sup> de fango seco/día). La capacidad de tratamiento fue del orden de 2000m<sup>3</sup>/h, con volúmenes diarios de hasta 50000m<sup>3</sup> de agua depurada.

La planta inició operaciones el 14 de agosto de 1998. Entró en funcionamiento a pleno rendimiento el 21 de agosto, finalizó totalmente sus actividades el 29 de septiembre de 1998. Se contabilizaron 1.15hm<sup>3</sup> en la depuradora convencional, donde fueron tratadas el resto de aguas ácidas almacenadas en Entremuros y buena parte de los fangos precipitados en la planta de tratamiento de emergencia que aún contenían un alto grado de humedad. El costo total de la depuradora convencional y obras de acondicionamiento fue del orden de los 1000 millones de pesetas.

La depuración del agua que quedó retenida en la zona de Entremuros y su posterior vertido al río Guadiamar estuvo sujeta a la autorización administrativa del vertido otorgada, por la Junta de Andalucía. Tras finalizar las operaciones de depuración del agua contaminada retenida en Entremuros, todos los fangos precipitados fueron trasladados a la Corta Aznalcóllar y todas las infraestructuras construidas en la zona fueron desmanteladas.

### **2.8.2 Acciones para retirar los jales mineros sobre márgenes y cauce**

Debido a que los jales tenían que retirarse con la máxima urgencia, dado que su permanencia en el terreno representaba un riesgo para la salud y el medio ambiente, se acordó que retirarlos del cauce del río Guadiamar y los terrenos agrícolas situados al Norte de la antigua carretera de Sevilla a Huelva la llevaría a cabo la empresa Boliden Apirsa, S.L. Así mismo, CHG se encargó de la limpieza del cauce y zonas de dominio público hidráulico en los tramos inferiores, mientras que la Consejería de Agricultura y Pesca (CAP) de la Junta de Andalucía retiró los lodos depositados sobre el resto de terrenos agrícolas hasta el final de la zona afectada por lodos, unos 2km al Sur del Puente de Don Simón, en el comienzo de la zona de Entremuros, ya que este sector permaneció cubierto de aguas ácidas hasta primeros de octubre, cuando finalizaron las tareas de desembalse.

El objetivo básico de las acciones para retirar los jales fue conseguir finalizarlas antes del inicio del período de lluvias otoñales para evitar que la crecida del Guadiamar desplazara la contaminación hasta el interior del Parque Nacional de Doñana. Se requirió

organizar a más de 500 camiones de gran tonelaje. La cartografía de los lodos vertidos en la cuenca del Guadiamar evaluó en 1,981,850m<sup>3</sup> el volumen total de lodos depositados sobre una superficie de 2,616ha a lo largo de algo más de 40km, con espesores variables que iban desde escasos milímetros hasta más de un metro.

Finalizada la depuración y el vertido de las aguas retenidas en Entremuros en septiembre de 1998, la CMA elaboró el Proyecto de recuperación de la zona de Entremuros en el río Guadiamar, que sirvió de base para la definición de los trabajos de retirada de la vegetación contaminada, así como de la parte superficial del suelo de marismas contaminado por la precipitación de metales pesados a lo largo de 13km.

El retiro de los jales de la cuenca del Guadiamar concluyó el 31 de diciembre de 1998. En total se actuó sobre más de 4000ha y se vertieron en la Corta Aznalcóllar aproximadamente 7hm<sup>3</sup> de lodos y suelos contaminados. Sin embargo, la Comisión de Coordinación anunció que era necesaria una segunda limpieza en la zona afectada para eliminar la contaminación remanente.

Es difícil cuantificar el costo real de los trabajos directamente relacionados con la 1ª fase de recogida y transporte de los jales hasta la Corta Aznalcóllar (mayo 1998 - abril 1999). Una primera aproximación estaría en torno a los 12,500 millones de pesetas, distribuidos como lo muestra la Tabla. A esta estimación aún habría que añadir otros conceptos tales como: indemnizaciones por pérdidas de cosechas con cargo a Boliden-Apirsa, por un importe de 2,750 millones de pesetas, y la compra de tierras por oferta voluntaria o expropiación, cuyo costo se estima en torno a los 9,000 millones de pesetas, para el desarrollo del Corredor Verde del Guadiamar ejecutado a través de la Junta de Andalucía.

Tabla 9: estimación del gasto que ha generado la retirada de jales en el periodo marzo 1998-abril1999.

Actividad	GASTO (millones de pesetas)	
	Parcial	Total
<b>• Administración Central (CHG)</b>		
- Retirada de lodos en el cauce	2248	
- Expropiación para acceso al cauce	300	
- Restauración ambiental de cauces y riberas	307	
- Estudio descontaminación de suelos	83	2938
<b>• Junta de Andalucía (CAP + CMA)</b>		
- Retirada de lodos y tierras agrícolas	4161	
- Adecuación y mantenimiento de viales	341	
- Asistencia técnica control y muestreo tierras	123	
- Tratamientos de neutralización de suelos	430	5055
<b>• Ambas Administraciones :</b>		
- Retirada de suelo y vegetación de Entremuros	3045	3045
<b>• Boliden-Apirsa, S.L.</b>		
- Retirada de lodos en cauce y tierras agrícolas	1313	
- Retirada de cosechas	80	1393
<b>TOTAL</b>		<b>12 431</b>



### **2.8.3 Trabajos de relimpieza, retirada de suelos contaminados**

Tras finalizar de recoger los jales, se organizó una campaña para recoger y analizar 970 muestras de suelo, de las que 140 muestras correspondían al cauce inundado. Los resultados obtenidos del cauce indicaban la permanencia de lodo residual a lo largo de todo su lecho. Para mejorar estas condiciones se realizó una segunda campaña de limpieza entre los meses de julio y octubre de 1999.

Los muestreos realizados en el cauce indicaron que los niveles de contaminación existentes estaban en función de la granulometría del lecho. Así, en las zonas con mayor presencia de arena y grava, la contaminación era mayor y alcanzaba más profundidad. En este sentido, el Protocolo de Actuaciones fijó las profundidades de excavación en 15cm para suelos sin arena ni grava y en 50cm para suelos con grava.

Las operaciones desarrolladas fueron:

- Construcción de ataguías (elementos que se usan para encauzar corrientes de agua) y desvíos de caudales por medio de bombes o canales paralelos.
- Bombeo del agua embalsada entre las ataguías hasta su agotamiento.
- Reposo y oreo del material del lecho del río.
- Retirada del material con maquinaria en los espesores definidos.

Estas acciones fueron planificadas por tramos del cauce, en cada uno de los cuales se estudió de forma particular el modo de intervención, la localización de los puntos adecuados de acopios de material extraído, así como la minimización de posibles afecciones al medio natural. Se muestreó el cauce y se realizaron las determinaciones analíticas correspondientes para evaluar los niveles de contaminación remanentes. Para determinar la eficacia del proceso de limpieza, se consideró el contenido de azufre como sulfuro, el nivel de referencia se estableció en 0.3% de azufre pirítico.

Con el fin de certificar la retirada de los restos de los jales se realizaron análisis a 1050 nuevas muestras de suelo en el cauce del río, 330 muestras para caracterizar la afección a las gravas y 280 muestras para caracterizar la eficacia de la limpieza y la contaminación residual. En diciembre de 1999 se había certificado el 100% del tramo Sur del río (Puente de la Doblas-Puente de Don Simón) y las graveras y el 60% del tramo Norte. El material extraído de la relimpieza de la cuenca del Guadiamar (820,000m<sup>3</sup>) fue trasladado a la Corta Aznalcóllar hasta el 17 de febrero de 2000.

### **2.8.4 Afección a aguas subterráneas**

La primera actuación para determinar el grado de afección a las aguas subterráneas fue realizada por la CHG entre los días 28 de abril y 5 de mayo de 1998 sobre 46 puntos de muestreo (pozos y sondeos) distribuidos a lo largo del acuífero aluvial del río Guadiamar, determinándose pH y conductividad eléctrica. Posteriormente, las muestras de agua aciduladas con ácido nítrico hasta pH <2 fueron trasladadas al laboratorio para determinar metales pesados (Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn, Hg y As). En esta primera campaña de los

46 puntos muestreados se detectó contaminación en 6 de ellos localizados dentro de la zona invadida por los lodos. Los metales que presentaron una mayor concentración fueron: Zn (452 ppm), Fe (215 ppm) y Mn (92ppm). También se detectaron concentraciones significativas de Pb, Cu, Cd, Zn y As menores a 1ppm, relevantes dado su alto grado de toxicidad. Con base en la información obtenida se diseñó una red de 54 puntos de observación para controlar la evolución de la contaminación, tanto en el acuífero aluvial del río Agrio y Guadamar, como en otros acuíferos de este entorno: Almonte-Marismas y Aljarafe. Sobre esta red fueron realizados, hasta concluir el año 1998, 31 campañas de muestreo con una periodicidad semanal y/o quincenal.

Para completar y mejorar la infraestructura hidrogeológica de observación se realizó una segunda campaña de sondeos de investigación y ensayos de bombeo, así como la construcción de una barrera geoquímica. Esta barrera geoquímica permeable de carácter experimental se construyó en el acuífero aluvial del río Agrio, un poco más abajo de la presa accidentada.

### **2.8.5 Seguimiento de la calidad ambiental**

Para el año 2001 continuó el seguimiento exhaustivo y sistemático de suelos, aguas, aire, sedimentos y seres vivos. La Junta de Andalucía, inicialmente estableció una serie de puntos de muestreo fijos para dar seguimiento a la calidad de las aguas superficiales. Esta red se completaba con otra serie de muestreos adicionales para caracterizar situaciones especiales, como la evolución de la calidad de las aguas Entremuros, eficacia de la depuración, efectos de las lluvias, etc. Paralelamente se establecieron una serie de redes de control de la calidad del aire, de análisis de suelos, de análisis de sedimentos en el río y en el estuario, así como muestreos periódicos para determinar los efectos sobre los seres vivos. Por su parte, la Administración del Estado mantenía también una red de vigilancia de la calidad de aguas superficiales y subterráneas, en el ámbito de su competencia.

Suelos: finalizados los trabajos de limpieza de las zonas afectadas por el vertido, se iniciaron distintas acciones de remediación de la contaminación residual. Estas acciones se basaron en las recomendaciones de los científicos integrantes del Programa de Investigación del Corredor Verde del Guadamar. La planificación se realizó sobre la base de un muestreo de más de 2000 puntos de análisis, donde se determinaron los componentes metálicos principales y el porcentaje de sulfuros existentes en los primeros treinta centímetros de suelo. El resultado del muestreo permitió planificar las tareas, priorizando según los siguientes criterios:

- Promover la extracción física de materiales contaminados, siempre que fuera factible.
- Adicionar compuestos químicos para neutralizar o disminuir la biodisponibilidad de los contaminantes (enmiendas calizas, férricas y orgánicas).
- Diseño de técnicas complementarias (fitorremediación y fitoextracción) en zonas localizadas, en las que las operaciones anteriores no pudieron alcanzar los objetivos.

Tras la limpieza a lo largo del curso del río, a nivel global y basándose en muestreos integrados, el nivel de eficacia de la limpieza fue considerado como bueno, superior al 99% de la contaminación inicialmente vertida.

**Aguas:** los muestreos en aguas se realizaron semanalmente. En los primeros días tras el accidente la calidad de las aguas se alteró, mejorando considerablemente los días posteriores alcanzando valores, en general, próximos a los normales.

**Atmósfera:** la contaminación atmosférica se presentó de forma puntual durante algunos días de limpieza del suelo, debida a los altos niveles de partículas en suspensión.

**Sedimentos:** después de las operaciones de relimpieza que de forma generalizada se realizaron en el río y de forma selectiva en las tierras afectadas, la contaminación residual medida es aceptable.

**Seres vivos:** La efectividad de las medidas adoptadas para la remediación de la contaminación tiene su mayor exponente en la mejora de ecosistemas alterados, que permitió la recolonización de los mismos por distintas comunidades vegetales y animales. Especies que desaparecieron de la zona tras el vertido regresaron a la misma. Por otra parte se dio seguimiento exhaustivo del contenido metálico en especies, tanto de flora como de fauna. En la zona de Entremuros se prestó atención especial a la contaminación acumulada por las plantas que constituyen alimento para la avifauna allí asentada (enea, castañuela, carrizo). Estas especies, que se sustentan en suelos que fueron fuertemente afectados por las aguas retenidas, presentaban en un principio niveles altos de metales solubles, principalmente zinc, debido a lo que se aconsejó retirar la vegetación existente, así como los primeros centímetros de tierra, ya que aunque en su mayor parte no fueron afectadas por lodos, la retención de aguas contaminadas durante varios meses facilitó la transferencia de la contaminación a los vegetales e incluso a la capa superficial del suelo. En la actualidad problema está prácticamente resuelto.

### **2.8.6 El Corredor Verde del Guadiamar**

El Corredor Verde del Guadiamar constituye un proyecto de gestión integrado, impulsado y desarrollado por la Consejería de Medio Ambiente (CMA), de la Junta de Andalucía, que surge como respuesta al accidente minero de Aznalcóllar. Su objetivo, además de controlar y remediar la contaminación generada por el vertido minero, fue el de establecer un territorio de elevada heterogeneidad ecológica y conectividad que favorezca la función de la cuenca del Guadiamar como corredor de especies y procesos entre los ecosistemas del litoral de Doñana y Sierra Morena Occidental.

A través del proyecto se planteó mejorar la situación socioeconómica de los municipios afectados impulsando para ello un modelo de desarrollo sostenible, como eje articulador e impulsor de iniciativas de desarrollo entre Sierra Morena y Doñana. Los terrenos afectados se expropiaron y se cercó la zona, delimitándose un Corredor Verde que une las marismas del Guadalquivir con Sierra Morena.

El proyecto se fundamentó científicamente en un ambicioso programa de investigación de carácter multidisciplinar: el Programa de Investigación del Corredor Verde, con un costo cercano a los 800 millones de pesetas en su primera fase y una duración prevista de tres años (1999-2002). Participaron más de 200 profesores e investigadores, junto con más de 80 becarios pre y postdoctorales. La Estrategia se estructuró en cuatro líneas principales de acción:

- Diseño del Corredor Ecológico, que se centró en el estudio de los requerimientos de hábitats específicos para las especies potenciales, el análisis de los ecosistemas y paisajes de la cuenca, para conocer los problemas de fragmentación y conectividad y otros aspectos relacionados con la funcionalidad del Corredor Verde.
- Seguimiento y Vigilancia de la Contaminación tanto de las aguas y suelos del cauce y la llanura aluvial como de los seres vivos, mediante la creación de un sistema experto de control de la contaminación.
- Restauración Ecológica, que estudia el funcionamiento y la restauración de los procesos ecológicos interrumpido a raíz del accidente y por otras causas de degradación así como los criterios de restauración de carácter geomorfológico, hidrológico, botánicos y faunísticos.
- Integración de los sistemas naturales y humanos de la cuenca, que contempla la utilización económica, social y recreativa de este espacio a través del equipamiento de uso público, la educación ambiental y el impulso de un modelo de desarrollo alternativo y sostenible para los municipios afectados.

El proyecto pretende llevar los ecosistemas destruidos o degradados a las condiciones más parecidas a las que les corresponderían, según del proceso de sucesión ecológica, de no haber sido afectados por las actividades de transformación agrícola y el impacto del vertido minero.

Actualmente, el Corredor Verde del Guadiamar es un proyecto consolidado que ha permitido cambiar que el nombre del Guadiamar se asocie no sólo al ámbito donde ocurrió una importante catástrofe ecológica, sino a una zona donde la comunidad autónoma ha sabido reaccionar llevando a cabo un ambicioso proyecto de restauración ecológica y reactivación territorial avanzado y novedoso que puede ser tomado como ejemplo.

## **CAPÍTULO 3**

### **ALTERACIÓN DE LOS RESIDUOS EN DIFERENTES AMBIENTES**

#### **3.1 Introducción**

En este capítulo se explican las repercusiones que la oxidación de jales sulfurosos puede generar en los ecosistemas debido a la producción de drenaje ácido, especificando que la mineralogía de los yacimientos es el principal factor que determina la generación de drenaje ácido además de que las características climáticas son determinantes en los procesos que provocan la generación y dispersión de estos residuos y sus lixiviados al entorno (Romero et al., 2008).

Se exponen, a groso modo, los procesos generales de oxidación de los jales, en donde se incluye a la actividad bacteriana como el principal factor generador de acidez (Edwards et al., 2000). Se hace una revisión de los minerales de sulfuro que generan acidez al oxidarse (la pirita,  $\text{FeS}_2$ , como el sulfuro más abundante en los jales), y se explica su relación con los minerales secundarios. También se enumeran los minerales de sulfuro que no generan acidez. Para finalmente describir los procesos de neutralización que propician el incremento de pH en la solución y con ello la precipitación de oxihidróxidos, siendo, generalmente, la calcita el mineral neutralizador de mayor presencia. Se presentan respectivamente las principales reacciones químicas generales que los procesos anteriores implican.

#### **3.2 Alteración de los residuos y sus consecuencias**

Los jales generados en operaciones mineras metálicas contienen sulfuros, ejemplos de estos minerales son: pirita ( $\text{Fe}_2\text{S}$ ), calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ), arsenopirita ( $\text{FeAsS}$ ), galena ( $\text{PbS}$ ), por mencionar algunos; que por su composición química son fuente de EPT como: cadmio, plomo, hierro, arsénico, zinc, entre otros.

Uno de los peligros principales derivados del almacenamiento de jales es la producción de drenaje ácido, debido a que este propicia la liberación de los EPT. El resultado es una alta concentración de EPT en solución de bajo pH, conocido como drenaje ácido (Baker and Banfield, 2003; Dold and Fontboté, 2001). Una vez disueltos, los EPT pueden ser fácilmente transportados a través de la misma solución ácida a los componentes esenciales del sistema, agua y suelo, generando un grave problema de contaminación de los recursos naturales (Moore y Luoma, 1990; Hesketh et al., 2010).

Una definición de drenaje ácido es la siguiente: soluciones que se caracterizan por tener valores bajos de pH y que en general contienen altas concentraciones de EPT disueltos, generadas por la oxidación de sulfuros metálicos (Lin, 1997; Moncur et al., 2004) que, al transportarse pueden convertirse en un problema ambiental severo al contaminar suelos, sedimentos, aguas superficiales y subterráneas (Jung, 2001).

Los metales que derivados de la contaminación humana ingresan a la hidrosfera pueden transitar a través de diferentes organismos de la biosfera (Larocque, 1998), como

resultado de la ingestión de sólidos (Sheppard 1998), la ingestión o absorción de líquidos y la inhalación de sólidos y gases (Guthrie, 1992). La consecuencia directa de la generación de drenaje ácido sobre las plantas es la alta concentración de iones hidrógeno, lo que provoca la inactivación de los sistemas enzimáticos, restringe la respiración y la recepción de sales, minerales y agua a través de la raíz. (Gemmell, 1977; Williamson et al., 1982). El drenaje ácido contiene iones metálicos en concentraciones tóxicas para las plantas.

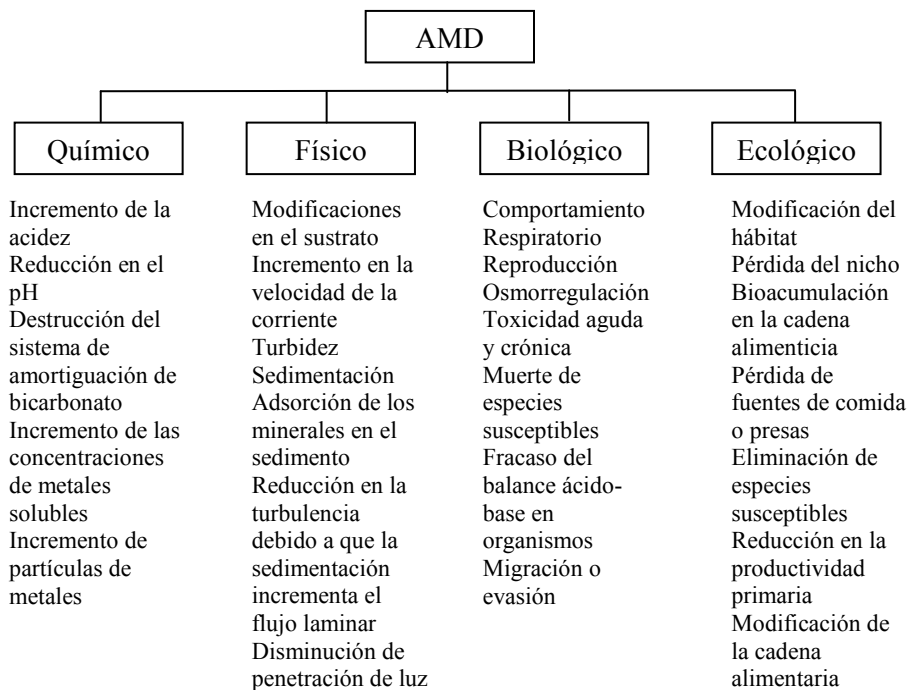
Una característica del drenaje ácido es el cambio de color de la solución al característico ámbar y tonos rojizos, esto es debido a la oxidación del hierro, figura 8 (Colmer y Hinkle, 1947, Ramos-Arroyo et al., 2006).

Figura 8: Coloración característica del drenaje ácido, debida a la oxidación del hierro.



El drenaje ácido es conocido como un contaminante multifactorial, los principales factores son: la acidez por sí sola, la salinización, la toxicidad de los metales y los procesos de sedimentación. El drenaje ácido y su interacción con los ecosistemas los afecta química, física, biológica y ecológicamente, aunque el impacto total es la eliminación de especies, la simplificación de las cadenas alimentarias y como consecuencia la reducción significativa de la estabilidad ecológica, diagrama 1. Comúnmente el drenaje ácido provoca en los ecosistemas colapsos rápidos y totales(Gray, 1997).

Diagrama 1: Los principales efectos del drenaje ácido sobre los sistemas lóticos. (Modificado de Gray, 1997)



A través de resultados de estudios en laboratorio se sabe que la composición mineralógica de los yacimientos explotados es el principal factor que determina la generación de drenaje ácido y que las características climáticas son determinantes en los procesos que provocan la dispersión de estos residuos y sus lixiviados al entorno (Romero et al., 2008). La dispersión eólica de estos residuos se presenta en escenarios áridos, mientras que en zonas húmedas dicha dispersión se da por la generación de drenaje ácido y su dispersión hídrica a través de los escurrimientos superficiales o inclusive por la inestabilidad del depósito de residuos mineros. Los jales y la generación de drenaje ácido son reconocidos como un problema ambiental por los potenciales peligros de contaminación que representan (Shu et al., 2001; Dold and Fontboté, 2001; Holmstrom et al., 2001).

Se hace énfasis en el hecho de que no todos los jales tienen el potencial de generar acidez, esta propensión a generar acidez sólo afecta a los residuos con minerales sulfurosos, pero aún con la presencia de minerales de sulfuro la generación de acidez no se puede dar por sentada, ya que se deben considerar varios factores, intervienen mecanismos como: oxidación, neutralización, precipitación, sorción o disolución de los minerales (Nordstrom, 2011; Berner, 1978). La interacción entre el drenaje ácido y las aguas subterráneas o superficiales es afectada por elementos del entorno: la petrología y mineralogía, la geología estructural, la geomorfología, la hidrogeología, la microbiología, la química y método de procesamiento del mineral, además los sulfuros metálicos deben existir bajo las condiciones climáticas apropiadas (aire y agua o atmósfera húmeda). Las concentraciones de metales,

metaloides, acidez, alcalinidad, Cl<sup>-</sup>, F<sup>-</sup> y SO<sub>2</sub><sup>-4</sup> encontradas en receptores como ríos, lagos o arroyos son afectados por la interacción entre los factores anteriores (Nordstrom, 2011).

### **3.3 Procesos generales en la oxidación de los residuos mineros**

#### **3.3.1 Solución**

Una solución es una mezcla homogénea de moléculas, átomos o iones de dos o más sustancias diferentes. En el caso de los residuos mineros, la solución es generada a partir del agua de lluvia como solvente y los minerales de sulfuro oxidados como solutos, es lo que se conoce como drenaje ácido.

La capacidad de solubilidad que cada mineral presente determinará la liberación de los diferentes elementos, cuando los elementos se encuentren en la solución se verán afectados por el pH y por el estado redox, pues las cargas químicas de los adsorbentes y la estabilidad de las especies complejantes son controladas por estos parámetros.

#### **3.3.2 Reacciones redox**

De forma natural toda oxidación implica una reducción. La combinación de las condiciones redox y el pH hace posible predecir las especies que dominarán bajo condiciones geoquímicas específicas. Los campos de estabilidad se pueden consultar en diagramas Eh-pH.

#### **3.3.3 Materia orgánica en jales**

Los sistemas para la disposición de jales son las presas de jales, en las cuales se pueden identificar dos zonas principales:

La zona próxima a la cortina del depósito

La zona distal de la cortina del depósito

En la primera zona, la textura es arenosa, existe una buena permeabilidad,  $k=10^{-4} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$  (Blowes y Jambor, 1990), poros no saturados, el oxígeno se encuentra en niveles atmosféricos en la superficie y conforme se profundiza la presencia de este elemento disminuye debido a la oxidación de la pirita.

Mientras que en la zona distal de la cortina la textura es de tipo arcillosa, con permeabilidad baja,  $k=10^{-12} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$  (Blowes y Jambor, 1990), esta zona por lo general se encuentra saturada, más aun en climas húmedos debido a precipitaciones pluviales frecuentes. Cuando en esta zona no se presenta materia orgánica existe una saturación de oxígeno, ya sea por la mezcla de agua con el aire o por que se desarrollan algas que al realizar el proceso de fotosíntesis producen oxígeno. Si existe materia orgánica, se tiene la



presencia de bacterias que entran en acción para su descomposición, las cuales consumirán el oxígeno disuelto y por lo tanto las reacciones oxidantes no se llevan a cabo. En esta zona y debido al consumo de oxígeno, el ambiente reductor es el dominante, presentándose la disminución en el contenido de oxígeno a centímetros de la superficie, siguiendo más abajo la reducción del hierro y finalmente la sulfato-reducción, en donde debido a estos dos últimos procesos se pueden formar sulfuros secundarios.

Cuando en los jales disminuye la presencia de oxígeno a través de la saturación de los poros o debido a la profundidad, el proceso de oxidación puede revertirse a través de la sulfato-reducción, esta se ve favorecida por la presencia de altas concentraciones de sulfato en los jales y por la acumulación de materia orgánica (Langmuir, 1997). En condiciones reductoras, la bacteria *Desulfovibrio desulfuricans* juega un papel muy importante en la sulfato-reducción (Fortin et al., 1996).

El proceso de oxidación se ve revertido de acuerdo a la ecuación (1):



En la expresión se aprecia que la reducción de sulfatos a sulfuros, que propician las bacterias, consume protones. La sulfato reducción controla la solubilidad de los EPT al precipitarlos como sulfuros secundarios.

Se han realizado pruebas de laboratorio (Ramos-Arroyo et al., 2006) en donde se simula la exposición de drenaje ácido generado a través de la oxidación de sulfuros a materia orgánica. Esta simulación se hace empleando metano, que es uno de los productos principales de la degradación anaerobia, el proceso promueve el incremento del pH y la formación de sulfuros secundarios, lo que provoca que los metales precipiten, a excepción del arsénico (Blowes et al., 1991; Dold y Fontboté, 2001; McSweeney y Madison, 1988; Boorman y Watson, 1976).

### 3.3.4 Sorción

La sorción se divide en absorción, adsorción e intercambio de iones. Este proceso tiene lugar en la interface agua-mineral (sólido-acuosa). Cuando el adsorbato se incorpora en la estructura cristalina del adsorbente se le denomina absorción.

La adsorción es la acumulación neta de materia en la interface entre una fase sólida y una acuosa (Stumm y Morgan, 1981). Esta ocurre cuando un ion o molécula disueltos se fijan a un sustrato sólido (Sposito, 1989).

La adsorción es un proceso mediante el cual los átomos, moléculas o iones son removidos de una fase líquida o gaseosa y retenidos en la superficie de un sólido por enlaces químicos y físicos (Everett, 1998). La adsorción depende de la afinidad entre el adsorbato y el adsorbente. Existen dos tipos de adsorción:

- Adsorción física, que se presenta por medio de fuerzas débiles como las fuerzas de Van der Waals o de London. Este tipo de adsorción tiende a alcanzar el equilibrio rápidamente y a ser reversible.

- Adsorción química o quimisorción, se produce a través de fuerzas mucho más fuertes, tales como las que producen enlaces químicos, los solutos adsorbidos reaccionan con el adsorbente originando un nuevo compuesto (complejos). Es más lenta que la adsorción física y comúnmente es reversible.

El tipo de adsorción que se presente dependerá fuertemente del pH, ya que esta variará de acuerdo a la estabilidad de las especies en el pH dado, del mismo modo que la carga neta de la superficie del adsorbente se verá afectada por este. Debido a la protonación o desprotonación de los grupos funcionales, los óxidos minerales presentan variación en su carga de acuerdo al pH. El pH en el que la superficie no está cargada es el mismo pH al que la superficie cambia de carga y se conoce como “punto de carga cero”.

Los sólidos que tengan mayor área superficial adsorberán mayor cantidad de solutos disueltos. Los minerales con mayor área superficial son las arcillas y los oxihidróxidos (Appelo y Postman, 1993). Los oxihidróxidos de hierro al igual que los hidróxidos de aluminio y las arcillas cuentan con un gran potencial para la adsorción de aniones y cationes, debido a su reducido tamaño de grano además de la carga neta en la superficie. La adsorción de los iones metálicos en los oxihidróxidos de Fe(III) está en función del pH, la temperatura, el área superficial del sorbente, las concentraciones del metal disuelto y el tiempo de reacción.

La adsorción y la coprecipitación de metales (incluyendo al arsénico, en el caso de la ferrihidrita), contribuyen a controlar la movilidad de los EPT. Aunque los oxihidróxidos pueden retener los metales a través de la adsorción, también pueden liberar dichos elementos al disolverse. La depositación de hidróxidos de hierro en condiciones anóxicas puede llevar a su destrucción por reducción del hierro, lo que libera a los metales sorbidos.

Se han realizado pruebas de laboratorio (Ramos-Arroyo et al., 2006) en las que, una vez inducida la muestra a oxidación, se promueve la neutralización del pH para así propiciar la precipitación de la ferrihidrita y la adsorción de los EPT en su superficie. Los resultados indican que el arsénico se adsorbe al 100% a pH entre 3 y 4.5, la mínima adsorción del elemento se da a pH=7.4, con un 67%, resultado que concuerda con lo reportado por Bowell, 1994, para la adsorción de arsénico en superficies de oxihidróxidos. El cobre alcanza su máxima adsorción del 50% a pH=7.4, pero comienza a adsorberse desde pH=3.5. El plomo alcanza su valor máximo de adsorción del 67% al valor pH=8.2. Otro ejemplo en donde se indujo la adsorción y precipitación se puede encontrar en el trabajo de Leckie et al., 1980, en el que para remover Cd, Cu, Zn, As y Se de aguas residuales empleó Fe(OH)<sub>3</sub>.

Dentro de los residuos mineros polimetálicos pueden presentarse minerales neutralizadores, que junto con los procesos de sorción, contribuyen a amortiguar la producción de acidez. Sin embargo esos procesos pueden ser sobrepasados por las condiciones de los residuos, pudiendo así generar drenaje ácido y con ello presentar el riesgo de que los EPT sean movilizados e interactúen con el ecosistema.

### 3.3.5 Actividad microbiológica

A pesar de la acidez extrema, el calor y las concentraciones altas de sulfato y metales tóxicos, existe una gran variedad de microorganismos que habitan en ambientes con drenaje ácido (Baker et al., 2003). Actualmente se conocen diversas poblaciones microbianas Thiobacilli tolerantes al metal, sulfo-neutrofilicas o acidófilas y sulfo-oxidantes.

La actividad microbiológica juega un papel muy importante dentro del proceso de intemperismo de los jales sulfurosos propiciando la generación de drenaje ácido (Colmer and Hinkle, 1947; Silverman and Ehrlich, 1964; Singer and Stumm, 1970; Harris and Ritchie, 1983; Moses et al., 1987; Gray, 1997; Edwards et al., 2000; Iribar et al., 2000; Southam and Beveridge, 1992). La oxidación de los minerales sulfurosos es promovida por el oxígeno, sin embargo esta es mayormente debida a organismos acidófilos (*Leptospirillum* spp.) y organismos acidófilos hierro y sulfo-oxidantes (*Sulfobacillus* spp. y *T. ferrooxidans*) que contribuyen a este proceso generando ácido sulfúrico y oxidando el ion ferroso (Diaby et al., 2006). Existen varios estudios en los que se han identificado organismos *T. ferrooxidans* y *L. ferrooxidans* en jales con presencia de drenaje ácido (Dave et al., 1986; Fortin et al., 1996; Edwards et al., 2000; Southam and Beveridge, 1992). Los ambientes en los que estos organismos son encontrados se caracterizan invariablemente por ser ricos en hierro y en hierro ferroso (Johnson and McGinness, 1991). En pruebas de laboratorio se ha encontrado que con frecuencia aparecen otras bacterias heterótrofas como *Acidiphilium* y *Thiobacillus acidophilus*, asociadas con cultivos de *Thiobacillus ferrooxidans* (García et al., 1996).

La oxido-reducción de Fe y la liberación del hierro soluble (ya sea como Fe(II) o Fe(III)) bajo condiciones ácidas y oxidantes en los jales es en gran parte debida a la actividad de las bacterias acidófilas y arqueas en jales (Fortin et al., 1996; Baker and Banfield, 2003), e inclusive algunas de éstas (y otras) generan ácido a través de la oxidación del azufre elemental y de la reducción de compuestos de sulfuro inorgánico (Baker and Banfield, 2003). Se sabe que la especie *A. acidophilum* crece autotróficamente en ambientes sulfurosos (generando ácido sulfúrico), además de que al aislar a las especies *Acidiphilium* y *Acidobacterium* es posible acelerar la disolución reductiva de los minerales de hierro férrico como la schwertmannita.

La bacteria acidófila hierro-oxidante *Thiobacillus ferrooxidans* ha sido una de las más ampliamente estudiadas en los jales. Bajo condiciones aeróbicas o anaeróbicas y ácidas extremas ( $\text{pH} < 1.5$ ) estos organismos obtienen su energía de la oxidación de compuestos de sulfuros reducidos y de hierro ferroso Fe(II) produciendo hierro férrico (Fe(III)) y ácido sulfúrico, como resultado de procesos metabólicos dentro de sus organismos (Southam and Beveridge, 1992; Fortin et al., 1996; Sand, 1989; Johnson and McGinness, 1991; Druschel et al., 2004).

Considerando tres zonas principales de oxidación en toda presa de jales, se presenta la siguiente secuencia: la primera caracterizada por un pH extremadamente ácido denominada zona de oxidación, seguida por la zona de neutralización y por último la zona inalterada o zona primaria, la ubicación de cada zona es específica para cada presa. Diaby et al., 2006, reportaron de pruebas hechas a los jales de La Andina, mina de cobre en Chile, que la mayor concentración de bacterias fue detectada en la zona de oxidación de los jales (0–

75cm de profundidad) y en la zona de neutralización se identificó un gran número de ellas (hasta los 125cm). El que el mayor número de microbios fueran detectados dentro de esta zona es atribuido a que sobre la superficie el contenido de oxígeno de poro es de 16.4% y este decrece hasta 0% bajo la zona de oxidación. Además, los jales sobre esta zona se encuentran agotados en minerales sulfurosos, por lo tanto carecen de una fuente importante de donantes de electrones, requeridos para sus procesos metabólicos. Fueron detectadas bacterias anaerobias bajo la zona de oxidación. Algunas de las bacterias acidófilas de los jales de Puiques que fueron aisladas son autótrofas, y sintetizan la biomasa utilizando el CO<sub>2</sub> como fuente de carbono. Ellas obtienen su energía a partir de la fijación de carbono y su crecimiento es debido a la oxidación del hierro ferroso y/o sulfuros, derivados de minerales sulfurosos presentes en los jales. Estos organismos a su vez apoyan el crecimiento de acidófilos heterótrofos y organismos anaerobios que viven en el carbono orgánico disuelto (exudados, etc.) derivado de los primeros productores (Johnson, 1998).

Tabla 10: Bacterias de minerales de sulfuro y sus condiciones de crecimiento. Modificado de Thompsom, 1988; US EPA, 1994.

<b>Microorganismo</b>	<b>pH</b>	<b>Temp. °C</b>	<b>Aerobic</b>	<b>Nutrición</b>
<i>Thiobacillus thioparus</i>	4.5-10	10-37	+	autótrofa
<i>T. ferrooxidans</i>	0.5-6.0	15-25	+	"
<i>T. thiooxidans</i>	0.5-6.0	10-37	+	"
<i>T. neapolitanus</i>	3.0-8.5	8-37	+	"
<i>T. denitrificans</i>	4.0-9.5	10-37	+/-	"
<i>T. novellus</i>	5.0-9.2	25-35	+	"
<i>T. intermedius</i>	1.9-7.0	25-35	+	"
<i>T. perometabolis</i>	2.8-6.8	25-35	+	"
<i>Sulfolobus acidocalderius</i>	2.0-5.0	55-85	+	"
<i>Desulfovibrio desulfuricans</i>	5.0-9.0	10-45	-	heterótrofa

El trabajo de Fowler, et al., 2001, indica que la velocidad de disolución de la piritita es altamente mayor bajo presencia bacteriana que en ausencia de esta, de acuerdo a Nordstrom y Southam, 1997 los microorganismos acidófilos y sulfo-oxidantes aceleran la cinética de oxidación de la piritita de 30 a 300 veces, mientras Singer y Stumm, 1970, establecen que la tasa de oxidación biótica es de uno a cinco órdenes de magnitud mayor que la abiótica. Edwards et al. (2000) sugieren que la actividad microbiana es responsable de producir aproximadamente el 75% del drenaje ácido.

### 3.4 Minerales sulfurosos que producen acidez al oxidarse

#### 3.4.1 Pirita ( $\text{Fe}_2\text{S}$ )

La pirita ( $\text{Fe}_2\text{S}$ ) es el sulfuro más abundante en los residuos de explotaciones mineras polimetálicas. Debido a su propia naturaleza, durante el proceso de oxidación este mineral genera productos secundarios meta-estables: ferrihidrita ( $\text{Fe}_5(\text{OH})_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), schwertmannita (entre  $\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_6\text{SO}_4$  y  $\text{Fe}_{16}\text{O}_{16}(\text{OH})_{10}(\text{SO}_4)_3$ ) y goethita ( $\text{FeO}(\text{OH})$ ), así como otros productos secundarios más estables: jarosita ( $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ ) y hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), estos productos se formarán en función de las condiciones geoquímicas, por ejemplo, disponibilidad de potasio (Bigham et al., 1996; Nordstrom and Alpers, 1999).

Por lo general, los minerales secundarios de sulfuro de hierro son los que principalmente se encuentran en un ambiente oxidante de desechos mineros y pueden estar compuestos de Fe(II), Fe(II)+Fe(III) o sólo Fe(III).

La ferrihidrita ( $\text{Fe}_5(\text{OH})_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), es el principal producto secundario resultante de la oxidación de la pirita (junto con el yeso,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , si se presenta neutralización por carbonatos). La abundancia de sulfatos en condiciones ácidas favorece la formación de jarosita ( $\text{KFe}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$ ) y por último schwertmannita ( $\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_6\text{SO}_4$ ) lo cual también es considerado un producto secundario común. Las concentraciones relativamente altas de Fe total favorecen la precipitación de los minerales secundarios de Fe, estos precipitados llegan a acumularse formando capas cementadas impermeables que impiden la difusión de oxígeno y, de esta forma, limitan que se extienda la oxidación de los sulfuros a través de los jales. (McSweeney y Madison, 1988; Blowes et al., 1991; Boorman y Watson, 1976). La generación de estas capas es favorecida por estratos ricos en calcita o por la adición de minerales de carbonato. En residuos con abundancia en Fe(III), un incremento en el pH propicia la precipitación de oxihidróxidos de Fe (III) y minerales oxihidróxidos. Es probable que al agregar material amortiguador del drenaje ácido, carbonatos, durante las últimas etapas de operación de la presa pueda moderarse el pH cerca de la superficie del depósito y estimular así la formación de capas cementadas (Blowes et al., 1991; Dold y Fontboté, 2001). Las capas cementadas restringen el movimiento de los metales disueltos en los jales, actúan como zona de acumulación de metales, además propician estabilidad física a los residuos en el depósito, este último punto disminuye la posibilidad de dispersión debido a la erosión eólica (Romero et al., 2008).

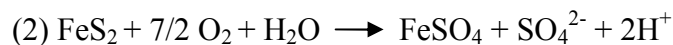
Si el depósito carece de altos contenidos de Fe total, las capas cementadas de los productos secundarios de los sulfuros no se formarán, propiciando con ello la dispersión de los residuos a través de la erosión eólica o por escorrentías superficiales. Esto implica afectaciones al entorno si los residuos mineros se encuentran conformados por minerales en cuya estructura química estén presentes los EPT (Blowes et al., 1991). La formación de estas capas tiene una importante implicación para el desarrollo de estrategias de remediación ambiental, debido a que pueden formar una barrera potencial para el transporte de contaminantes además de que puede ser un método factible para detener la generación de drenaje ácido (Dold y Fontboté, 2001; McSweeney y Madison, 1988). La generación de las capas cementadas tiene, por lo tanto, una implicación ambiental y económica importante.

Durante el proceso de oxidación intervienen tanto factores abióticos como bióticos. El agente de la oxidación abiótica es el oxígeno, y el de la biótica el ión férrico disuelto (Beker y Banfield, 2003).

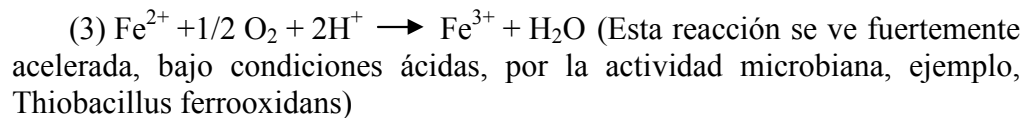
El proceso de oxidación de la pirita se puede resumir en tres diferentes procesos químicos (Singer and Strumm, 1970; Gray, 1997):

- (a) oxidación de los sulfuros,
- (b) oxidación del hierro ferroso
- (c) hidrólisis y precipitación de complejos férricos y minerales.

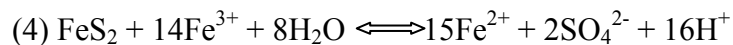
La ecuación (2) expone el proceso de oxidación de la pirita en presencia de oxígeno:



La producción de hierro férrico a partir de la oxidación de hierro ferroso se exhibe por medio de la reacción (3):



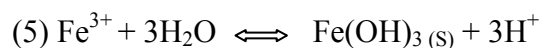
El hierro férrico será el primer oxidante de la pirita y es durante esta etapa que se generará la mayor parte de iones hidrógeno del proceso, reacción (4).



Existe una relación cíclica entre las reacciones (4) y (3), en donde el  $\text{Fe}^{3+}$ , uno de los productos de la reacción (3), actúa como oxidante de la pirita en la reacción (4), y el  $\text{Fe}^{2+}$  producido por esta reacción puede ser usada como reductor en la reacción (3).

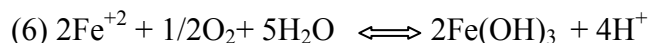
La velocidad de oxidación del hierro ferroso disminuye rápidamente bajo condiciones de pH en niveles bajos. A su vez, cuando se alcanzan niveles de pH por debajo de 3, la velocidad de oxidación de la pirita es de 10 a 100 veces superior que la oxidación por el oxígeno atmosférico puede generar, siendo el proceso descrito por la reacción (4) el principal mecanismo de oxidación de sulfuros (Nordstrom and Southam, 1997). La actividad bacteriana, como la de los microorganismos *Thiobacillus ferrooxidans*, cataliza estas reacciones (la oxidación de  $\text{Fe}^{2+}$  a  $\text{Fe}^{3+}$ ) logrando incrementar la velocidad de la reacción (3) por arriba de  $10^5$  veces más que la oxidación abiótica.

Si el pH se encuentra por debajo de 3.5, el  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  no es estable y existen restos de  $\text{Fe}^{3+}$  en la solución, entonces se presentará la reacción(5):



Es importante enfatizar que el mineral pirita es el sulfuro generador de acidez por excelencia, pero a pesar de ello, el proceso principal de producción de acidez es la

hidrólisis de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . El  $\text{Fe}^{+2}$  generado por la oxidación de la pirita puede ser oxidado, hidrolizado y precipitado como hidróxido férrico a través de la reacción (6):

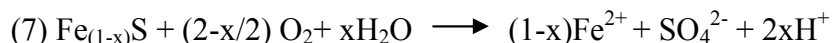


Se han realizado varias investigaciones sobre el mineral marcasita, que tiene la misma fórmula que la pirita y produce la misma cantidad de acidez por oxidación. Sin embargo, la diferencia entre estas dos especies minerales, en cuanto a generación de acidez, radica en que la marcasita posee velocidades de oxidación mayores que las de la pirita; se cree que esto se debe a la morfología del mineral, pues se desarrolla como macla y su tamaño de grano es más pequeño, lo que da mayor área superficial de reacción.

### 3.4.2 Pirrotita ( $\text{Fe}_{(1-x)}\text{S}$ )

A este mineral también se le conoce como pirrotina. Su fórmula general es  $\text{Fe}_{(1-x)}\text{S}$ , donde x puede cambiar de 0.125 ( $\text{Fe}_7\text{S}_8$ ) a 0.0 ( $\text{FeS}$ , troilita). Generalmente está asociada con la pirita, marcasita y la magnetita.

Nicholson y Scharer, 1994, propusieron la ecuación (7) para la oxidación de la pirrotita, que genera ácido sulfúrico:



Es importante observar que de acuerdo a la estequiometría de la pirrotita variará la generación de acidez; entre más grande sea el valor de x, mayor será la generación de  $\text{H}^+$ . La producción de ácido se lleva a cabo por la oxidación de hierro ferroso (reacción 3) y la subsecuente hidrólisis de hidróxidos férricos (reacción 6).

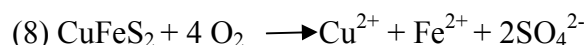
La cinética de la oxidación química de la pirrotita ha sido estudiada en el laboratorio y se ha determinado que supera velocidades de reacción por arriba de  $3.5 \times 10^{-8} \text{ mol m}^{-2}\text{s}^{-1}$  bajo un pH de 2.75 (Janzen et al., 2000).

Se sabe que las velocidades de oxidación de la pirrotita superan en un factor de 20 a 100 las de la pirita, bajo concentraciones de oxígeno atmosférico y una temperatura de  $22^\circ\text{C}$  (Belzile et al., 2004; Nicholson and Scharer, 1994).

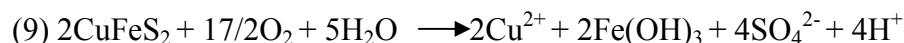
Por otro lado, la oxidación de la pirrotita puede implicar la formación de marcasita o de pirita, que son reacciones consumidoras de acidez.

### 3.4.3 Calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ )

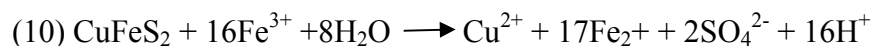
El proceso de oxidación de la calcopirita sin producción de ácido se describe en la reacción (8):



Los principales procesos generadores de ácido son la oxidación de hierro ferroso y la hidrólisis de la ferrihidrita ( $\text{Fe}_5(\text{OH})_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ).



La reacción más importante en la oxidación de la calcopirita es debida al Fe(III) (Rimstidt and Vaughan, 2003):

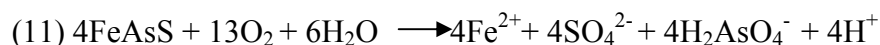


La reacción (10) domina la oxidación de la calcopirita bajo pH ácido. La velocidad de la reacción (10) es relativamente alta a pH bajo y decrece rápidamente con el incremento del pH (Kimball et al., 2010).

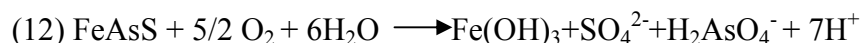
La calcopirita es uno de los sulfuros más resistentes a la oxidación (Plumlee, 1999). Las investigaciones indican que las velocidades de oxidación de la calcopirita y de la molibdenita ( $\text{MoS}_2$ ) son menores a la de la pirita. Se sabe que la velocidad de oxidación de la calcopirita incrementa a medida que lo hace la concentración de hierro férrico, pero con una velocidad de oxidación del orden de 1 a 2 magnitudes menor que la de la pirita (Rimstidt et al., 1994).

### 3.4.4 Arsenopirita (FeAsS)

Este mineral es estable bajo condiciones reductoras; sin embargo, bajo condiciones oxidantes, como en el caso de los jales, la arsenopirita libera al ambiente productos que incluyen ácidos de arsénico y sulfuro, óxido férrico, As(III), As(V),  $\text{SO}_2^{-3}$  y  $\text{SO}_2^{-4}$  ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{AsO}_3$ ,  $\text{H}_3\text{AsO}_4$ ), lo que resulta en drenaje ácido y en la liberación de As, Fe y S al ambiente (Corkhill et al., 2009; Yunmei et al., 2004; Nesbitt et al., 1995). La oxidación de la arsenopirita se puede expresar con la reacción (11):



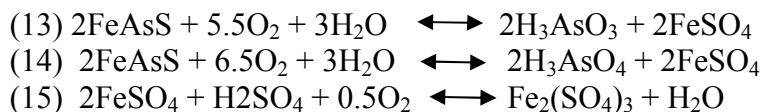
Al involucrar la oxidación del hierro ferroso y la precipitación de la ferrihidrita, la reacción completa de oxidación de la arsenopirita se puede describir como sigue:



McKibben et al., 2008, proporcionaron evidencia de que el  $\text{O}_2$  disuelto y el  $\text{Fe}^{3+}$  son los agentes principales que provocan la oxidación de la arsenopirita, y que la oxidación por  $\text{Fe}^{3+}$  es más rápida que por  $\text{O}_2$  disuelto. Demostraron que la oxidación de la arsenopirita es de 3 a 4 órdenes de magnitud mayor que la de la pirita (McKibben et al., 2008), mientras que cuando el proceso de oxidación se da solamente por la presencia de oxígeno, la velocidad de oxidación de la arsenopirita es menor que la de la pirita. Esto concuerda con los resultados de McGuire et al., 2001 y Yunmei, et al., 2004, quienes indican que la velocidad de oxidación de la arsenopirita es 5 veces mayor que la de la pirita y que crece exponencialmente cuando incrementa la concentración de Fe(III).



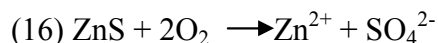
Las principales reacciones resultantes de la interacción del mineral con el metabolismo de las bacterias resultan en la producción de ácido arsenioso ( $\text{H}_3\text{AsO}_3$ ) y ácido arsénico ( $\text{H}_3\text{AsO}_4$ ) (Ecuaciones 13-15) Collinet and Morin (1990):



### 3.5 Minerales de sulfuro que no producen acidez al oxidarse: Esfalerita ( $\text{ZnS}$ ) y galena ( $\text{PbS}$ )

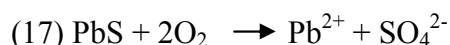
El sulfuro de Zn no es un generador de acidez, sin embargo el elemento Zn puede ser sustituido por el Fe, en algunos casos por arriba del 15% mol, en este punto generará acidez siguiendo el comportamiento del mineral pirrotita, como resultado de la hidrólisis de las fases férricas.

La oxidación en húmedo de la esfalerita es un lixiviado rico en Zn disuelto, y sulfatos, con cantidades variables de Cd:



La liberación del zinc al ambiente es debida a la oxidación de  $\text{S}^{2-}$  a  $\text{SO}_4^{2-}$ . (Concas, et al., 2006).

La galena es la principal fuente de contaminación por plomo en áreas mineras. La oxidación en húmedo de la galena genera una solución de anglesita ( $\text{PbSO}_4$ ) en equilibrio con  $\text{Pb}^{2+}$  y  $\text{SO}_4^{2-}$  de acuerdo con la reacción (17):



La anglesita fue identificada por Boorman y Watson en 1976. Es un mineral secundario común y de baja solubilidad asociado a depósitos de sulfuros. Cuando esta cubre a la galena la protege del intemperismo y sus consecuentes efectos, la anglesita le brinda cierta resistencia a los sulfuros contra los agentes oxidantes, pues impide su contacto directo con el ambiente.

### 3.6 Neutralización

Las condiciones en presas de jales entre valores de pH de 1.5 a 4, aunadas a la presencia de Fe(III), dan lugar a la movilización de los EPT; sin embargo, alrededor de estos procesos pueden hacerse presentes intervenciones de diferentes “participantes” capaces de amortiguar la producción de acidez, estos son los minerales neutralizadores: los carbonatos y los aluminosilicatos.

Básicamente, el efecto de la interacción entre los diferentes elementos (la acidez, los elementos movilizados y los minerales neutralizadores) se revela en el incremento del pH en el agua intersticial. El incremento de pH causa la precipitación de oxihidróxidos, excluyendo así a los metales disueltos en el agua de la migración dentro de los poros en los jales. Esto indica que no necesariamente un depósito de residuos mineros con sulfuros generará movilización de EPT.

Cabe aclarar que la precipitación de los metales disueltos está condicionada a las proporciones estequiométricas adecuadas de los minerales neutralizadores, para que las reacciones neutralizadoras puedan llevarse a cabo. No basta la sola presencia de carbonatos para que se dé la neutralización, estos deben ser suficientes para mantener altos los valores de pH.

### 3.6.1 Carbonatos

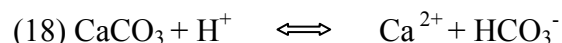
La influencia del pH en la velocidad de disolución de diferentes carbonatos calcita ( $\text{CaCO}_3$ ), aragonita ( $\text{CaCO}_3$ ), witherita ( $\text{BaCO}_3$ ), magnesita ( $\text{MgCO}_3$ ) y dolomita ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ) a  $25^\circ\text{C}$  fue investigada por Chou et al., 1989. La disolución de carbonatos, que libera álcalis y cationes metálicos, incluyendo Ca, Mg, Fe y Mn, participa en la formación de sólidos secundarios involucrando también sólidos hidróxidos simples, que en algunos casos pueden disolverse para posteriormente contribuir a la neutralización del ácido.

El proceso de neutralización de la acidez a través de los carbonatos da origen, como uno de sus principales productos, al yeso ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). La presencia de minerales como el yeso, o la calcantita ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , sulfatos solubles en agua formados bajo condiciones oxidantes y altas velocidades de evaporación), representa un factor de riesgo porque pueden liberar cantidades importantes de metales y ácido especialmente en climas semiáridos y áridos, debido a que estos climas propician su formación y una vez formados dichos minerales las precipitaciones propiciarían la generación de ácido sulfúrico y con ello liberación de los EPT en la solución.

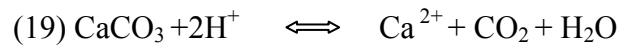
#### 3.6.1.1 Calcita ( $\text{CaCO}_3$ )

El carbonato mineral de mayor presencia es la calcita, además de ser el de reacción más rápida. La calcita tiene una tasa de disolución promedio de  $1 \times 10^{-5} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$  (Chou et al, 1989), que es 4 órdenes de magnitud mayor que la de la pirita ( $5.3 \times 10^{-9} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ), por lo que la primera se intemperiza mucho más rápido que la segunda. La concentración de los protones determinará la solubilidad de la calcita, esta es una reacción consumidora de protones.

La reacción (18) es propicia un valor de pH que oscila entre 6.5 a 7 y muestra que para la neutralización de un mol de  $\text{H}^+$  es necesario un mol de calcita:



La siguiente reacción se presentará en ambientes más ácidos:



De acuerdo con la Agencia de Protección del Medio Ambiente de los Estados Unidos (EPA) y con cálculos estequiométricos se requieren al menos dos moles de calcita por cada mol de minerales generadores de acidez, 1.69 moles de pirita y calcopirita, o sea 3.4 moles de calcita para mantener el pH cercano a la neutralidad (Lawrence, 1990).

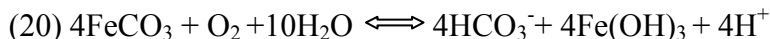
Resultados de laboratorio arrojaron, a través de variaciones en el pH que permiten evaluar qué fases secundarias y en qué cantidades precipitan, que el primer metal que precipita al agregar calcita es el Cu a pH=3, al formar brocantita ( $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$ ), esta fase de cobre domina entre pH 3.8 y 7.5), para seguir con la precipitación de la malaquita ( $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ , a pH=7.5). En el caso de plomo, este primero precipita como anglesita (hasta llegar a pH=6.5) y al incrementar el pH, la fase secundaria dominante es el hidróxido de plomo ( $\text{Pb}(\text{OH})_2$ ). Para el zinc se tiene identificado que precipita como hidróxido  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  a pH=3.8 (Ramos-Arroyo et al., 2006).

El drenaje ácido puede ser neutralizado a través de la regulación del pH y las concentraciones de EPT en solución pueden ser atenuadas por medio de las reacciones de sorción y precipitación. Los minerales secundarios que precipitan durante estas reacciones pueden retener a los EPT temporal o permanentemente (Levy et al., 1997; Holmstrom et al., 2001). Puede considerarse a la precipitación de los minerales secundarios como un método efectivo para controlar la movilidad de los EPT en drenajes ácidos (Levy et al., 1997; Romero et al., 2010).

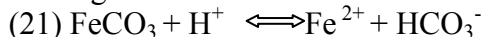
### 3.6.1.2 Siderita ( $\text{FeCO}_3$ )

Se puede considerar al mineral siderita como un caso peculiar, debido a que su comportamiento como mineral neutralizador está en función del pH, así mismo el papel del mineral como generador de acidez. Esto es, bajo condiciones básicas donde es estable, la reacción de disolución de siderita a la precipitación de la ferrihidrita da una producción de ácido neta de un mol de ion hidrógeno por mol de siderita.

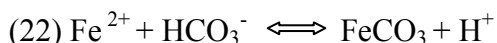
La reacción de oxidación de la siderita es:



No se generará ácido en condiciones de pH bajo, donde el ácido carbónico es estable:



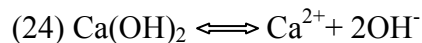
La presencia de siderita también se puede generar a partir de una solución con bicarbonato más hierro ferroso, oxidándose así de hierro ferroso a hierro férrico y como consecuencia precipitando los oxihidróxidos Fe(III). Este proceso regula el pH alrededor de los valores 5 - 5.5, reacción (22) (Walder and Schuster 1998):



### 3.6.2 Cal (Ca(OH)<sub>2</sub>)

El uso de la cal como recurso para elevar el pH en el proceso de beneficio es muy recurrente, sobre todo para los circuitos de flotación en donde se emplea para deprimir la pirita incrementando el pH a 10.5.

Algunas ventajas de la cal son que tiene una alta solubilidad en el agua y puede ser lavada; sin embargo, su aplicación en depósitos de residuos puede ser muy costosa.



### 3.6.3 Disolución de hidróxidos metálicos

Cuando los minerales neutralizadores reaccionan y el pH incrementa, entonces se presenta la precipitación de los hidróxidos metálicos, como la gibbsita (Al(OH)<sub>3</sub>):



Esta reacción estabiliza el pH a valores de 4.0 a 4.3



Esta reacción estabiliza el pH a valores por debajo de 3.5

Cuando la generación de drenaje ácido continúa y los carbonatos han sido consumidos, el pH baja abruptamente continuando con la disolución del Fe(OH)<sub>3</sub>.

Estas reacciones consumidoras de protones complementan una secuencia ideal de neutralización que inicia con la calcita (pH 6.5-7.5) seguida de la siderita (FeCO<sub>3</sub>, pH 5.0 – 5.5), cuando todos los carbonatos son consumidos la gibbsita es el siguiente mineral neutralizador (pH 4.0 – 4.3), seguido de hidróxidos Fe(III) como la goethita (Fe<sup>3+</sup>O(OH)), a valores de pH por debajo de 3.5).

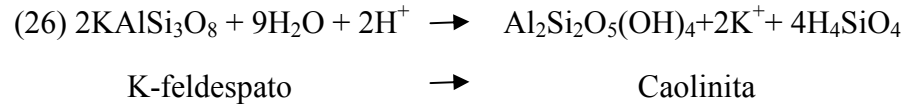
### 3.6.4 Silicatos

Las concentraciones elevadas de Al en drenajes ácidos (Van, 1973; Nordstrom and Ball, 1986), se han atribuido a la disolución de aluminosilicatos o a hidróxidos de aluminio debida a las reacciones neutralizadoras del pH (Blowes y Jambor, 1990).

Al disolverse los aluminosilicatos se convierten en consumidores de iones H<sup>+</sup>, sumándole a ello el hecho de que al mismo tiempo aportan cationes (Ca, Mg, Fe<sup>2+</sup> y Mn<sup>2+</sup>) elementos alcalinos (Na, K) y disuelven Si y Al en el agua intersticial de los jales. En ambientes con altas concentraciones de Fe y SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, estos cationes juegan un importante

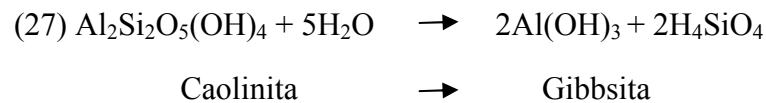
papel en la formación de minerales secundarios como jarosita y yeso (Blowes and Jambor, 1990). Es importante mencionar que para los aluminosilicatos la disolución se desarrolla a velocidades muy bajas, en comparación con los hidróxidos metálicos y aun más lentamente si se les compara con los carbonatos.

El intemperismo de los feldespatos (grupo de minerales tecto y aluminosilicatos) depende del pH y las concentraciones de Si, Na, K y Ca.

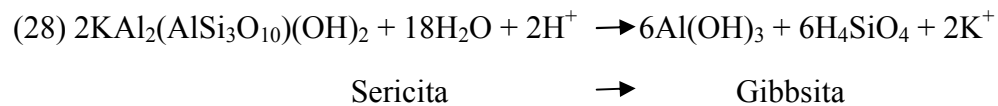


De acuerdo a la reacción (26) los elementos Si y K se disuelven mientras que los protones son consumidos. Al formarse minerales secundarios (por la remoción rápida de Si o K) o al aumentar la actividad del protón la solubilidad de los feldespatos también se ve incrementada.

Una vez formada la caolinita como mineral secundario esta puede formar gibbsita al disolverse (reacción que no consume protones):



Otra alternativa es que se produzca sericita como mineral secundario debido al incremento en la concentración de K y del pH. La sericita reacciona (reacción que consume protones), produciendo así la gibbsita:



Se debe hacer mención de que las reacciones aquí presentadas son la simplificación de un complejo grupo mineral de arcillas y su proceso de formación.

Las plagioclasas (del grupo de los feldespatos, perteneciente al grupo de los tectosilicatos) liberan sodio y/o calcio durante su intemperización siguiendo un esquema similar al de los K-feldespatos. Bajo condiciones ácidas las plagioclasas reaccionarán para formar caolinita ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ), mientras que a un pH más elevado se formarán esmectitas. Los estudios sugieren que en la ausencia de carbonatos, los minerales primarios, particularmente biotita (silicato), permiten la disminución de la acidez en los depósitos de residuos mineros.

## **CAPÍTULO 4**

### **MODELACIÓN GEOQUÍMICA EN EL LABORATORIO**

#### **4.1 Introducción**

La generación de drenaje ácido es un problema de responsabilidad social, ambiental y económico que la industria minera enfrenta, su desarrollo puede tomar años o décadas, y puede continuar durante siglos (Lottermoser, 2007; Maest et al., 2005). Actualmente el gobierno mexicano, a través de diferentes normas, exige que la industria minera asuma estas responsabilidades, debido a ello las compañías mineras deben conocer las características de los residuos que generan para que de esta forma puedan determinar si los residuos que producen son o no generadores de drenaje ácido y en caso necesario poder establecer medidas de control.

A lo largo del capítulo se explica en qué consisten las diferentes pruebas (pruebas de extracción, estáticas y cinéticas) a las que los residuos son sometidos para considerarlos o descartarlos como generadores de acidez. Se exponen las generalidades de las diferentes pruebas.

Además, se sintetizan en forma de esquemas los diferentes procedimientos establecidos en la normatividad mexicana, basados en la aplicación de pruebas de extracción y de pruebas estáticas, para identificar o descartar a los residuos como peligrosos por su toxicidad o por su potencial de generación de acidez. Las diferentes pruebas se encuentran descritas a detalle en la normatividad mexicana:

- NOM-157-SEMARNAT-2009: Que establece los elementos y procedimientos para instrumentar los planes de manejo de residuos mineros.
- NOM-141-SEMARNAT-2003: Que establece el procedimiento para caracterizar los jales, así como las especificaciones y criterios para la caracterización y preparación del sitio, proyecto, construcción, operación y postoperación de las presas de jales.
- NOM-155-SEMARNAT-2007: Que establece los requisitos de protección ambiental para los sistemas de lixiviación de minerales de oro y plata.
- NOM-159-SEMARNAT-2007: Que establece los requisitos de protección ambiental de los sistemas de lixiviación de cobre.

#### **4.2 Residuos mineros y las pruebas de laboratorio**

Como se ha mencionado, la generación de drenaje ácido no puede considerarse un hecho en los residuos mineros provenientes de yacimientos con mineralogía de sulfuros. Es necesaria la evaluación de los residuos para poder definirlos como generadores de acidez o

bien descartarlos como tales. Lawrence (1990) propone el estudio de los residuos a través de la siguiente estrategia:

1. Pruebas de extracción (para determinar los componentes solubles),
2. Pruebas estáticas (para determinar las propiedades geoquímicas de los residuos)
3. Pruebas cinéticas (para determinar el comportamiento geoquímico del material a través del tiempo).

Es muy importante realizar el reconocimiento de los residuos como potenciales generadores de drenaje ácido; no sólo por el hecho de que en nuestro país la NOM-141-SEMARNAT-2003 así lo establece, sino porque su caracterización contribuye a que en un futuro esos residuos no representen un problema de generación de drenaje ácido y lo que éste implica para el medio ambiente (Larocque, 1998; Sheppard, 1998; Guthrie, 1992; Moore y Luoma, 1990; Hesketh et al., 2010). El estudio de los desechos mineros es conveniente tanto para el medio ambiente, como para la empresa, porque evita gastos de remediación al implementar las medidas de control a partir de los resultados de los estudios. Las medidas de control son estrategias para prevenir o limitar la generación o migración de drenaje contaminado que podría generar un impacto ambiental adverso. Ejemplo claro de costo ambiental y económico es Aznalcóllar, España (Arenas et al., 2001) caso del que se habla en el capítulo 2.

Es necesario mencionar que los diferentes procesos a los que los residuos se exponen en campo y que dan lugar a la generación de drenaje ácido son difícilmente representables a nivel laboratorio, pues son sistemas complejos de múltiples variables. Debido a esto no se cuenta con un conjunto de pruebas o número de muestras que permitan determinar la generación de drenaje ácido de forma absoluta; sin embargo, cuando se comprenden los factores físicos, biológicos y químicos que intervienen en la generación del drenaje ácido es posible establecer predicciones cercanas a lo que puede esperarse en campo.

#### **4.2.1 Objetivos del programa de predicción**

##### Objetivos Generales

- Identificar las características geoquímicas de los residuos; y
- El potencial de generación de acidez.

##### Objetivos Específicos

Una vez que los residuos se evalúan y resultan generadores de acidez, los objetivos pueden incluir los siguientes puntos (GAMDAM):

- Evaluación de las medidas de control,
- Diseño del plan para el manejo del agua y los desechos,

- Estimación de la calidad del agua de drenaje.

### 4.3 Pruebas de extracción

La geodisponibilidad es la consecuencia directa de la actividad minera: al llevar a cabo la explotación minera de un yacimiento se ponen a disposición del medio geológico elementos que antes no lo estaban, o lo estaban de forma mucho más limitada (Higueras y Oyarzun).

La biodisponibilidad es el grado en el cual un contaminante está disponible para ser tomado por un organismo. No todas las formas de un determinado contaminante tienen los mismos efectos sobre el ecosistema. Por lo tanto, no es suficiente saber cuánto mercurio, plomo o azufre contiene el suelo o el agua además es necesario conocer en qué forma química está presente en el medio. El mercurio es altamente tóxico en forma de complejos organometálicos, sobre todo metilados: metil- y dimetilmercurio resultan muy tóxicos, mientras que otras especies del mismo elemento lo son mucho menos o no lo son. A este respecto resultan vitales los estudios de especiación del elemento en cuestión. Por ejemplo, muchas plantas tienen la capacidad de absorber determinadas concentraciones de EPT, siempre que se encuentren en el suelo en formas solubles, o asociados a nutrientes básicos. La minería pone a disposición del medio ambiente una serie de sustancias potencialmente tóxicas, pero que por lo general deben sufrir una serie de transformaciones físicas, químicas y biológicas para que puedan entrar en la biosfera (Higueras y Oyarzun).

Existen rocas formadas a partir de constituyentes fácilmente solubles, es decir, constituyentes disponibles para su lixiviación inmediata y esta solubilidad no depende de la generación de drenaje ácido. Es recomendable realizar las pruebas de extracción (de tipo indicativas) tanto a jales oxidados como a jales inalterados, para identificar los componentes fácilmente solubles con riesgo de dispersarse en el medio ambiente a través de la extracción de lixiviados de corto plazo (NOM-157-SEMARNAT-2009). Debido a que como se mencionó, para que los elementos puedan ser absorbidos necesitan estar presentes en forma soluble, la solubilidad que interesa es en agua a pH=5.5 porque es el pH del agua de lluvia. Por lo que una extracción bajo estas condiciones de pH indica la fracción de EPT que estará libre bajo las condiciones ambientales, es decir, se considera a esta fracción extraíble una medida indirecta de la fracción biodisponible, ya que reacciona fácilmente dentro de los organismos (NOM-157-SEMARNAT-2009).

A través de estas pruebas se pueden estimar los constituyentes de los residuos mineros que quedarán expuestos a lixiviación cuando las precipitaciones pluviales se presenten. Estos constituyentes son los que pueden representar un problema en la calidad del agua que se libere de los residuos inmediatamente después de ser depositados. Su cuantificación es necesaria para la interpretación de los resultados de las pruebas cinéticas (GAMDAM;



Maest et al., 2005). A partir de la interpretación de los resultados que la prueba de extracción genera, se determina si es necesario aplicar medidas en el depósito que eviten la liberación de los EPT.

Existen varios procedimientos para la aplicación de la prueba de extracción. De forma general los procedimientos se pueden describir como la mezcla de la muestra con agua o un ácido débil durante algunas horas, de 18 a menos de 48hr, al terminar la agitación, en el lixiviado resultante se evalúan parámetros como pH, Eh, conductividad, sulfatos, alcalinidad, acidez y metales. A continuación se mencionan algunos métodos con su descripción general y características, así como fuentes para su consulta en caso de requerir mayor detalle, tabla 11 (GAMDAM; Price, 1997; Mills et al.; Maest et al., 2005; Lapakko, 2002):

Tabla 11: Descripción de algunos Métodos de extracción

Método	Referencia	Descripción general	Recomendado para	Características
SPLP (Procedimiento de Lixiviación por Precipitación Sintética) o US EPA 1312	<a href="http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/sw846/pdfs/1312.pdf">http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/sw846/pdfs/1312.pdf</a>	Solución extractante pH 4.2 con 60/40 HNO <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; relación 20:1 líquido:sólido; 18±2 hr.	Diseñado para medir los componentes solubles de los residuos mineros (aplicable a todos los métodos de extracción), así como para evaluar la movilidad de los residuos en el depósito sujeto a lluvia ácida.	Las condiciones de la prueba son muy semejantes a las condiciones dentro del depósito (Smith, 1997). Genera una medida de las sales de lixiviación y constituyentes fácilmente solubles provenientes de los residuos (aplicable para todos los métodos de extracción). La relación de sólido puede subestimar la solubilidad.
TCLP (Procedimiento de Lixiviación Características de Toxicidad) o US EPA 1311	<a href="http://www.epa.gov/wastes/hazard/testmethods/sw846/pdfs/1311.pdf">http://www.epa.gov/wastes/hazard/testmethods/sw846/pdfs/1311.pdf</a>	Para residuos alcalinos: 0.1 N ácido acético, pH 2.9; para residuos no alcalinos: 0.1N acetato de sodio, pH 5.0; relación líquido:sólido 20:1, 18±2 hr.	Diseñado para determinar la peligrosidad de los residuos; para evaluar la movilidad de los metales en rellenos sanitarios.	Debido a que el uso de ácido acético no es apropiado para aplicaciones mineras; solo simula la liberación de los contaminantes en aguas subterráneas.
MWMP (Procedimiento de Movilidad con Agua Meteórica)	Nevada Mining Association, 1996.	Se colocan 5kg de muestra de roca quebrada <2in en una columna de PVC de 15cm de diámetro, agregar agua de grado reactivo en volumen igual a la masa de los sólidos secos dentro de la columna (asumir 1ml/g) para cubrirlos completamente, por alrededor de 48hr, colectar el efluente, filtrarlo y medir pH	Para muestras de longitud mayor que en el método SPLP; diseñado para evaluar el potencial de disolución y movilidad de los constituyentes en muestras	Comúnmente usado en Nevada; mayor proporción sólido:líquido que en el método SPLP; similar al método SPLP pero menos agresivo debido a que sólo

		y elementos de interés.	de mina por agua meteórica.	emplea agua.
BC SWEP (Procedimiento de Extracción para Residuos Especiales de Colombia Británica) y Procedimiento Modificado	Province of British Columbia, 1992.	Mezclar 50g de muestra (<9.5mm) con agua, medir pH, si pH mayor a 5.2 disminuirlo a menos de 5.2 con ácido acético 0.5N, si es menor no es necesario ajustar. Tapar el recipiente y colocarlo en el aparato vibrador, medir el pH después de 1, 3, 6, 22hr, en total 24hr, si pH>5.2 disminuirlo con ácido acético. Reportar el ácido acético agregado y el pH final. Filtrar y medir elementos de interés. MODIFICACIÓN: usar agua de grado reactivo en lugar de ácido acético; tapar el recipiente y agitar en el extractor rotatorio por 1hr. Para ambas pruebas la relación líquido:sólido es 3:1.	El procedimiento original es similar al TCLP; el procedimiento modificado es similar al SPLP y al MWMP.	El procedimiento original es similar al TCLP; el procedimiento modificado es similar al SPLP y al MWMP. Con menor relación líquido:sólido que en los métodos TCPL y SPLP.
Modificación de la Extracción por Agitación de Residuos Sólidos con Agua	<a href="http://technology.info.mine.com/enviromine/ard/acid-base%20acounting/metal_leaching.htm#Modified ASTM">http://technology.info.mine.com/enviromine/ard/acid-base%20acounting/metal_leaching.htm#Modified ASTM</a>	La disolución del agua se encuentra en ASTM D1987, se ajusta con ácido carbónico a pH 5.5, en una relación líquido:sólido 4:1. Agitar por 18hr, decantar la solución y analizar para obtener pH, metales, etc.	Método diseñado para el análisis de jales.	Menor relación líquido:sólido que en otros métodos. El método es aprobado solo para ciertos constituyentes inorgánicos, no es aplicable a sustancias orgánicas y componentes volátiles orgánicos.

#### 4.4 Pruebas estáticas

Las pruebas estáticas son aplicables a jales que aun no se encuentran en proceso de oxidación, pues son de tipo predictivo, es decir, a través de estas pruebas se pronostica la factibilidad de que los residuos sean generadores de drenaje ácido a partir del análisis de las muestras. Las pruebas estáticas son relativamente de bajo costo y rápidas (usualmente duran horas o días). Este tipo de pruebas consisten básicamente en estimar el balance entre los minerales generadores de ácido y los minerales consumidores de ácido en la muestra. Los minerales que consumen acidez son los principalmente carbonatos, aunque como se explica en el capítulo 3 los hidróxidos, los silicatos y arcillas también pueden contribuir al potencial de neutralización. Los minerales sulfurosos reactivos serán los que produzcan acidez. Las pruebas estáticas pueden usarse con el fin de caracterizar las diferentes muestras y a partir de los resultados elegir las que se someterán a las pruebas cinéticas (Lappako, 2002).

En teoría una muestra será generadora de ácido si el potencial de acidez (PA) excede el potencial de neutralización (PN). El PA se determina multiplicando el porcentaje de azufre total o azufre en forma de sulfuro en la muestra (dependiendo del método seleccionado) por un factor de conversión ( $AP=31.25*\%S$ ). El PN es una medida de los carbonatos disponibles para neutralizar el ácido; el valor del PN es determinando, ya sea, agregando ácido a la muestra para después titularla y cuantificar la cantidad de ácido consumido o por titulación ácida directa de la muestra; hasta un pH determinado (US EPA, 1994).

En muestras con potencial de neutralización neta (PNN) mayor a 20ton  $\text{CaCO}_3$ /ton de residuos el potencial de generación de acidez se considera bajo, relación 3:1 (Smith y Barton-Bridges, 1991). Para PNN entre -20 y 20, relaciones entre 1:1 y 3:1, el potencial de generación de acidez se presenta con incertidumbre. Es importante notar que estos valores son generalidades y pueden ser afectados por la disponibilidad relativa de los minerales neutralizadores y minarles de sulfuro debido a las aéreas superficiales (US EPA, 1994; Maest et al., 2005).

Cuando en la muestra no existe materia orgánica que contenga azufre, el potencial de generación de acidez se atribuye al potencial de oxidación de los minerales de sulfuro (esa oxidación produce el ácido sulfúrico). Dentro de los minerales sulfurosos se incluyen los minerales comunes de hierro (pirita,  $\text{FeS}_2$  y pirrotita,  $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ ) y los sulfuros metálicos (calcopirita,  $\text{CuFeS}_2$ , esfalerita,  $\text{ZnS}$ , galena,  $\text{PbS}$ , etc.). Se determina el contenido de azufre en forma de sulfuro en la muestra y se calcula la relación estequiométrica con el agua y el oxígeno para formar el ácido sulfúrico. Las muestras también pueden contener minerales de sulfato (p. ej. yeso,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , anhidrita,  $\text{CaSO}_4$  y barita,  $\text{BaSO}_4$ ), inclusive por oxidación previa de las muestras estas pueden contener una gran variedad de sulfatos como producto de dicha oxidación (p. ej., melanterita,  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , brocantita,  $\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$ , jarosita,  $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ , alunita,  $\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ ). Los minerales de sulfato no tienen el potencial para oxidarse y generar ácido sulfúrico, aunque algunos productos de oxidación, como la melanterita, pueden disolverse, hidrolizarse y generar acidez, esto

concierno más a las pruebas cinéticas que a las estáticas (Mills et al.; Lappako, 2002; Price, 1997).

Cuando el contenido de minerales de sulfato es mucho menor que el de los minerales de sulfuro (en ausencia de sulfuro orgánico), el azufre como sulfuro puede ser aproximado al contenido total de azufre. Si el potencial de generación de acidez puede ser calculado satisfactoriamente a partir del azufre total en lugar del azufre como sulfuro, dependerá del contenido de minerales de sulfato en la muestra. El conocimiento de la mineralogía de los residuos permitirá identificar el método de cuantificación del PA más apropiado (Mills et al.; Lappako, 2002).

Las diferentes pruebas estáticas pueden producir PN muy diferentes para una misma muestra. Algunas variables que provocan estas diferencias son: el tamaño de partícula; variables de la digestión como el ácido empleado, la cantidad de ácido agregada, la temperatura y la duración; y el valor final del pH en la titulación, en caso de que aplique (Lappako, 2002; Maest et al., 2005).

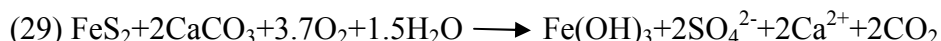
Actualmente son varios los procedimientos que se pueden seguir para llevar a cabo las pruebas estáticas, existen técnicas en las que se usan hornos de combustión con la subsecuente cuantificación del dióxido de sulfuro resultante, capaces de determinar de forma muy precisa el contenido de azufre total y como consecuencia el máximo potencial de producción de ácido de la muestra. La Sociedad Americana de Materiales y Métodos (ASTM) incluye ASTM E-1019, ASTM E-395-70, ASTM E-1915-97 entre estos métodos (Lappako, 2002). A continuación se describen algunos métodos de forma general, para mayor detalle se recomienda consultar las fuentes respectivas (Lappako, 2002; Maest et al., 2005; Mills, et al.):

Tabla 12: Resumen de algunas Pruebas Estáticas (Lapakko 1993; US EPA, 1994; Maest et al, 2005).

<b>Balance Ácido-Base (ABA)</b> (Sobek et al, 1978)	<b>Prueba Modificada Balance Ácido-Base (PM-ABA)</b> (Coastech, 1989)	<b>Colombia Británica Investigación Inicial</b> (Duncan and Bruynesteyn, 1979)	<b>Potencial de Producción Alcalina: Relación de Azufre</b> (Caruccio et al, 1981)	<b>Producción Neta de Ácido</b> (Coastech, 1989)
<b>Determinación de la producción de acidez</b>				
Potencial de Producción de Acidez (PPA)=31.25*Stotal	PPA=31.25*(Stotal- Ssulfato)	Producción de acidez total=31.25*Stotal	Stotal es usado como indicador	Agregar a 5g de muestra 300ml H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> para oxidar los sulfuros presentes
<b>Determinación del potencial de neutralización</b>				
Secar la muestra pulverizada a menos 60 mallas; agregar HCl conforme a la prueba de efervescencia; titular hasta pH=7.0	Secar la muestra pulverizada a menos 200 mallas; agregar HCl conforme a la prueba de efervescencia; agitar durante 23hr; después de 6hr de agitación se requiere un pH de entre 1.4 y 2.0; titular hasta pH=8.3	Secar la muestra pulverizada a menos 300 mallas; titular la muestra con H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> 1.0N hasta pH=3.4	Secar la muestra pulverizada a menos 0.023mm mallas; agregar 20ml de HCl 1.0N a 0.4g de sólido durante dos horas; titular hasta pH=4.0	El ácido producido por la oxidación de los sulfuros de fierro disolverá los minerales; titular hasta un pH=7.0
<b>Características</b>				
Simple y de poca duración. Puede sobre o subestimar el potencial de generación de acidez y sobre estimar el PN.	Mayor duración que ABA. Previene la sobre estimación de PN y PA.	Requiere más equipo y dura más que ABA. Si el potencial de producción de acidez y el PN son cercanos se complica la interpretación.	Simple, no requiere de equipo especial.	En muestras altamente sulfurosas las temperaturas elevadas pueden disminuir el pH.

#### 4.4.1 Balance Ácido-Base (ABA)

La prueba Balance Ácido Base es una prueba estática desarrollada en 1974 para evaluar los residuos en las minas de carbón y fue modificada por Sobek et al., en 1978. El potencial de producción de acidez (PPA) se determina a través del contenido total de azufre a partir de la reacción de neutralización de sulfuros (29) (Skoulsen et al., 2002):



De acuerdo a la estequiometría de la ecuación (29) 1ton de jales contiene 10kg de S (1%), requiere 31.25kg de  $\text{CaCO}_3$  para no producir acidez, por lo que el PPA expresado como kg de  $\text{CaCO}_3$  requerido por ton de jales se calcula (NOM-141-SMARNAT-2003):

$$\text{PPA} = 31.25 * \%S_{\text{total}}$$

El PN se determina primero a través de una prueba de efervescencia simple, para seleccionar la fuerza del ácido que se utilizará en el siguiente paso. De acuerdo a la información, se agrega el ácido clorhídrico a la muestra y se deja efervescer hasta que la reacción termine. La solución resultante se titula hasta un pH de 7 con hidróxido de sodio para determinar la cantidad de ácido consumido en la reacción.

El potencial de neutralización neto (PNN) es una medida de la diferencia entre los potenciales de neutralización y de acidez, se determina restando el PPA del PN. El valor del PNN puede ser positivo o negativo, valores de PNN menores a 20(kg  $\text{CaCO}_3$ /ton) son probables generadores de acidez, mientras que para valores entre -20 y 20 es difícil determinar el potencial de acidez (Lapakko, 1993; US EPA, 1994). Calculando el PNN como la división de PN/PPA, cuando el resultado sea menor o igual a 3, los residuos se consideran como potenciales generadores de acidez.

La prueba asume que todo el azufre en la muestra es reactivo, sin tomar en cuenta el yeso y otros minerales con azufre no reactivo. Además presenta sobreestimación del PN ya que al utilizar un ácido fuerte puede disolver minerales que de otra forma no se lograría (p. ej., carbonatos poco reactivos  $\text{FeCO}_3$ ), con lo que se podría mantener el pH dentro de un rango ambientalmente aceptable; el PN también puede ser subestimado por la contribución de hidróxidos metálicos que precipitan durante la titulación con hidróxido de sodio (US EPA, 1994).

#### 4.4.2 Prueba Modificada Balance Ácido-Base (PM-ABA)

La Prueba Modificada Balance Ácido-Base (PM-ABA) es similar al método anterior, pero como su nombre lo indica con algunas modificaciones. A diferencia de la prueba ABA, en esta se calcula el PPA considerando (restando) el contenido de azufre en forma de sulfatos (Lawrence, 1990). La determinación del PN requiere mayor tiempo, 24hr de

digestión del ácido a temperatura ambiente, en lugar de hervirlo con ácido clorhídrico como en el método ABA. La titulación para determinar el ácido consumido en la digestión, con hidróxido de sodio, se realiza hasta alcanzar un pH de 8.3 en lugar de 7.0.

La prueba modificada asume que el azufre presente en la muestra como sulfato no es productor de acidez, por lo que puede subestimar el PPA si la jarosita u otros minerales de sulfato productores de ácido se encuentran presentes. Realizar la digestión del ácido a temperatura ambiente puede reducir la contribución de los minerales de carbonato de hierro cuando se determina el NP (US EPA, 1994).

#### **4.4.3 Prueba Inicial de Investigación Columbia Británica (BC)**

La Prueba Inicial de Investigación Colombia Británica (BC), la desarrollaron Duncan y Bruynesteyn (1979), es similar a la prueba ABA en el cálculo del PPA basado en el azufre total, por lo que presenta las mismas debilidades en este punto. El PN es determinado por la titulación de la muestra con ácido sulfúrico 1.0N hasta un pH de 3.5. Esta prueba requiere de equipo de laboratorio más sofisticado (p. ej., titulador automático) y requiere de más tiempo que la prueba ABA. El PPA y el PN se relacionan de la misma forma que en la prueba ABA (US EPA, 1994).

#### **4.4.4 Potencial de Producción Alcalina: Relación de Azufre (APP:S)**

La prueba de Potencial de Producción Alcalina: Relación de Azufre (APP:S) fue modificada por Coastech (1989) para medir el PA de los residuos de la minería de carbón. Al igual que para las pruebas ABA y BC, las pruebas APP:S usan el azufre total para determinar el PPA, por lo que presenta las mismas debilidades en este punto. El PN se determina a partir de 500mg de muestra molida a menos 23micrón a la que se agregan 20ml de HCl 0.1N permitiendo que reaccione durante 2hr a temperatura ambiente, para después titular hasta pH=5.

Coastech (1989) notó que el poco tiempo de exposición a un ácido poco concentrado puede provocar la subestimación del potencial de neutralización, y evitar la reacción completa de todos los minerales amortiguadores presentes (US EPA, 1994).

#### **4.4.5 Producción Neta de Ácido**

En la Prueba Producción Neta de Ácido el peróxido de hidrógeno es utilizado para acelerar la oxidación de los sulfuros (Lawrence et al., 1988). En esta prueba, 5g de muestra son oxidados con 100ml de peróxido de hidrógeno al 15% para oxidar los minerales de



sulfuro metálico. La reacción genera ácido que reacciona con los minerales amortiguadores presentes en la muestra. La reacción continúa durante 1hr, hasta que todos los signos visibles de la reacción hayan terminado. Se mide el pH de la reacción y después se titula hasta pH=7. La prueba simula la reacción del PPA y el PN y determina el valor de potencial de neutralización neta (PNN). Una limitación de la prueba es que si la oxidación en el campo es mayor a la que se genera en la prueba se puede llegar a subestimar la producción de acidez, es decir se pueden clasificar incorrectamente los residuos como no generadores de acidez (US EPA, 1994).

#### **4.5 Pruebas cinéticas**

Al igual que las pruebas estáticas, las pruebas cinéticas son de tipo predictivo y por consecuencia son aplicables a residuos inalterados. Estas pruebas simulan el intemperismo geoquímico en la predicción del potencial de generación de acidez y con ello contribuyen a confirmar los resultados obtenidos de las pruebas estáticas, así como en la estimación de la calidad del agua de drenaje de los residuos a través del tiempo.

El principio básico de las pruebas cinéticas es exponer las muestras a condiciones controladas en el laboratorio de tal forma que se les someta a un intemperismo acelerado, es decir, a una velocidad mayor a la que se presentaría en campo. Esto tiene la ventaja de reducir el tiempo y poder observar oportunamente la capacidad de generación de acidez de los residuos. A partir de los resultados, en caso de ser necesario, permiten implementar medidas de prevención y/o control para evitar afectaciones al medio ambiente. En este último rubro, las pruebas pueden inclusive ser empleadas para probar técnicas de control/tratamiento, p. ej., agregando minerales consumidores de acidez para aumentar la alcalinidad (GAMDAM; US EPA, 1994). Pueden ser utilizadas para evaluar el impacto de variables diferentes en el potencial de generación de acidez (p. ej., inoculación de las muestras con bacterias o controlando la temperatura del ambiente de la muestra).

Las pruebas cinéticas permiten mayor certidumbre en cuanto al proceso de neutralización, ya que, algunas pruebas estáticas (p. ej., PM-ABA o ABA) únicamente consideran a los carbonatos como minerales neutralizadores, lo que arroja resultados que podríamos denominar “inciertos”, porque de acuerdo al capítulo 3 no son los únicos minerales que intervienen en el proceso de neutralización (p. ej. hidróxidos o aluminosilicatos). Esto mismo ocurre para la determinación del PA, a través de las mismas pruebas estáticas, en donde la pirita es el único mineral de sulfuro contemplado para su cuantificación. Por ejemplo, para la prueba PM-BAB se debe calcular el PA como la diferencia entre azufre total y el azufre como sulfato para después multiplicar dicha diferencia por 31.25; valor que se obtiene de la reacción (29) de neutralización de sulfuros en esta reacción sólo se considera a la pirita, aunado a que tampoco se considera la

actividad bacteriana, en las pruebas cinéticas existe la flexibilidad para incluir inoculación de bacterias.

Usualmente, para el desarrollo de las pruebas cinéticas se seleccionan las muestras con base en los resultados de las pruebas estáticas y las pruebas de extracción (GAMDAM):

- Muestras en las que, a través de las pruebas de extracción, se identifique la presencia de EPT;
- Muestras con proporciones PN:PA entre 3:1 y 1:1, rango en el cual las muestras no se definen claramente como generadoras o consumidoras de acidez;
- Muestras consumidoras de acidez, para comprobar el potencial de consumo de acidez;
- Muestras generadoras de acidez, para evaluar la liberación de contaminantes y/o las medidas de control.

Se han desarrollado diferentes procedimientos para realizar las pruebas cinéticas, en este documento se presenta la descripción breve de algunas de ellas.

#### **4.5.1 Prueba de celdas húmedas**

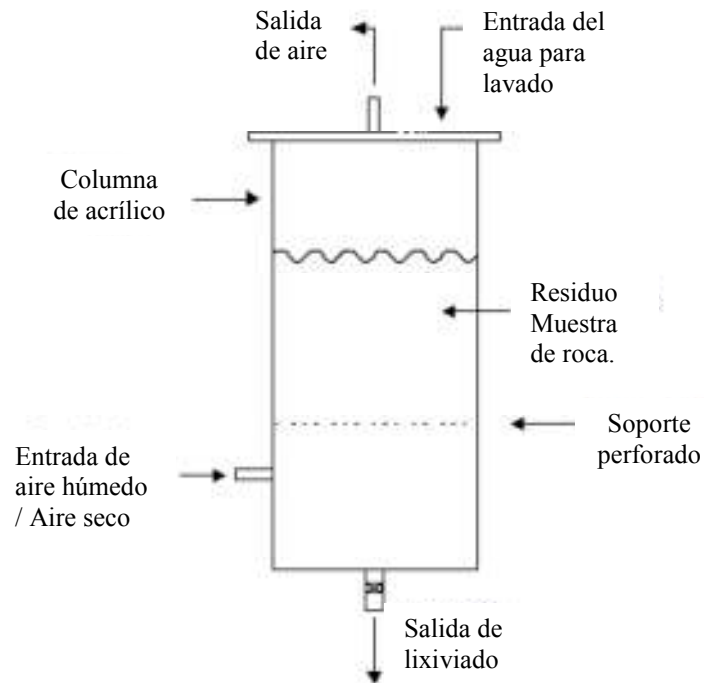
La prueba estandarizada de celdas húmedas es la ASTM D5744-96 (ASTM, 2003), sin embargo existen numerosas variantes de esta. El procedimiento básicamente consiste en colocar 1000g de muestra seca en un recipiente de plástico cerrado de 10.2cm (4in) de diámetro interior por 20.3cm (8in) de altura, para materiales tamizados o triturados a menos 6.3mm (1/4in). Un recipiente de 20.3cm de diámetro interior por 10.2cm de altura para muestras que pasan por malla 100 ( $>150\mu\text{m}$ ). P. ej., Sobek et al. (1978) utilizaron 200g de muestra molida a  $<2.38\text{mm}$ . Existe la opción de permitir que la muestra toque el fondo de la celda o de poner una criba entre la base y la muestra para que de esa forma se permita la circulación del aire con mayor eficiencia a través de dicha muestra, figura 9 (GAMDAM).

Al realizar esta prueba la muestra es sometida a ciclos semanales. Se expone a aire seco durante tres días, después a aire húmedo otro periodo de tres días y el séptimo día la muestra es lavada con agua destilada. Al final de cada ciclo se evalúa el lixiviado resultante de lavar la muestra, el producto es sometido a análisis, obteniendo datos como: potencial redox, concentración de sulfatos, conductividad eléctrica, pH y concentración de EPT disueltos. A través de los datos se puede evaluar:

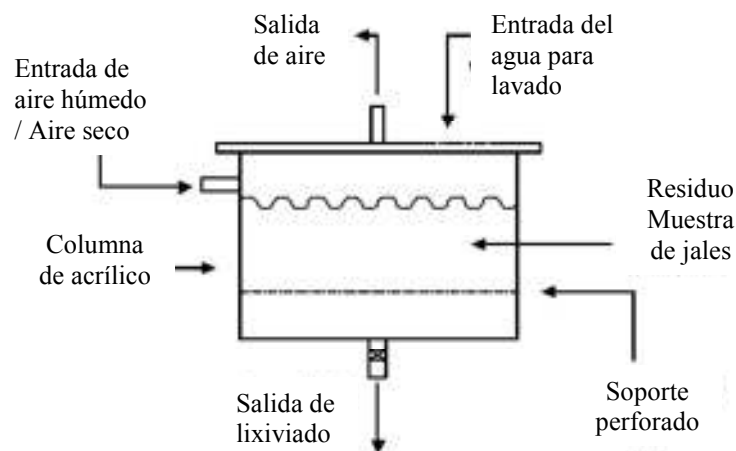
1. La velocidad relativa de liberación de productos de oxidación
2. El grado potencial de intemperismo

Figura 9: Esquemas de los arreglos de pruebas cinéticas de celdas húmedas: a) para materiales tamizados o triturados a menos 6.3mm (1/4 in); b) para muestras que pasan por malla 100 (>150 $\mu$ m). Modificado de Price, 1997.

a)



b)



De acuerdo a los resultados del lavado de agua semanal y del objetivo de la prueba, la duración de esta será de 20 semanas como mínimo, regularmente se requieren periodos de 30 semanas o más (inclusive años) para poder definir la composición química del lixiviado.

El tiempo que la muestra tarde en evidenciar la generación de acidez dependerá en gran parte de la disponibilidad de los minerales neutralizadores (Maest et al., 2005). Es importante mencionar que para esta y otras pruebas, un drenaje neutral como resultado final puede conducir a predicciones incorrectas del potencial de acidez si la duración de la prueba no es lo suficientemente larga (GAMDAM; US EPA, 1994; Maest et al., 2005).

El método estandarizado es susceptible de modificaciones que permiten controlar los parámetros a los que la muestra se expone; por lo que la prueba puede presentar variaciones en los resultados en función de las diferentes condiciones que se establecen para el experimento (GAMDAM):

- Inoculación de un cultivo bacteriano activo (p. ej., *thiobacillus ferrooxidans*). (García et al., 2006 presentan un ejemplo en el que inocularon 300g de muestra con 20ml de cultivo de bacterias hierro y sulfo-oxidantes).
- Dirigiendo aire húmedo ascendente a través de la celda.
- Modificando los volúmenes relativos de sólido y agua.
- Variando la frecuencia de evaluación de lixiviado.
- Temperatura (controlada p. ej., a través de un calentador termostático durante el ciclo de aire húmedo)
- Flujo de aire y humedad (por medio de flujómetros)

El lavado semanal completo de la muestra es uno de los factores que provocan alejar la prueba del escenario al que estaría expuesta en campo, este lavado semanal puede alterar el desarrollo de los ambientes locales de pH bajo, así como el almacenamiento y acarreo naturales de los productos de lixiviación (GAMDAM).

Figura 10: Celdas húmedas



#### 4.5.2 Prueba de columnas de humedad

Para esta prueba no existen métodos estandarizados, pero es muy similar a la prueba de celdas húmedas. Las dimensiones de la columna son variables, generalmente se emplea una columna de aproximadamente 30cm de diámetro, con una altura mayor a las columnas húmedas colocando entre ella y la muestra (con una distribución de tamaño de partícula <10cm) una placa perforada para permitir que la solución drene y el aire se introduce por el fondo de la celda o por los lados, con un flujo constante. Al igual que en las celdas de humedad, se puede controlar la temperatura y es fácil modificar variables como: la adición de roca caliza, la inoculación de bacterias y/o el grado de saturación del agua (WRCB, 1990; GAMDAM; U.S. EPA, 1994).

El ciclo de lavado con agua se limita a aproximarse al nivel de la precipitación, con el fin de suprimir el enjuague completo de la muestra con cada ciclo y para eliminar el almacenamiento natural de los productos de oxidación entre las rutas de flujo o alrededor de ellas. La muestra se lava con agua por goteo por largos periodos para simular la infiltración y flujo en los residuos. Para establecer el volumen de agua de lavado se consideran los datos registrados de precipitación pluvial en campo por metro cuadrado, lo que también puede aplicarse en las pruebas de celdas húmedas. Aunque, existe flexibilidad para poder variar dicho volumen con el fin de conseguir una muestra efluente adecuada para los análisis.

Figura 11: Columnas de humedad



El muestreo del lixiviado para esta prueba se realiza semanalmente, pero en la etapa inicial se recomienda un análisis completo cada dos semanas y hacerlo semanalmente

cuando el pH alcance valores menores a 5.0, o cuando se hagan evidentes los cambios en otros parámetros.

Una diferencia significativa entre la prueba de celdas húmedas y la prueba de columnas de humedad, es que para la primera el lavado completo de sólidos con agua destilada, del que se obtiene la muestra para su análisis, se hace para extraer completamente todos los productos de oxidación y de esa forma identificarlos, lo que altera el ambiente químico en la muestra.

#### **4.5.3 Prueba de lixiviación en columna**

Para la aplicación de las pruebas de lixiviación en columna, se utilizan lisímetros (columnas a gran escala). No hay métodos estandarizados (Tremblay y Hogan, 2000; Lawrence y Day, 1997; Maest et al., 2005).

Básicamente, la prueba se realiza con recipientes de plástico, como PVC, colocándose una cantidad de muestra conocida en la columna, se hace correr agua destilada o solución acuosa (agua de lluvia) a través de ésta, o bien se acumula en la parte superior de la columna para permitirle drenar con el tiempo, después se procede a coleccionar muestras de lixiviado periódicamente o del agua sobrenadante para su análisis químico. Existe la opción de instalar ventanas a intervalos a lo largo de la columna, para realizar un muestreo más detallado e inclusive de recircular el lixiviado resultante. La columna generalmente mide entre 76 a 152mm y de 1 a 3m de longitud, con partículas <25mm (GAMDAM; Maest et al., 2005).

Dentro de las posibles variaciones en este método se encuentran:

- Ciclos húmedos/secos
- Grado de saturación
- Condiciones de inundación
- Velocidad de lavado de la muestra
- Inoculación de bacterias
- Un solo paso o recirculación del lixiviado

Generalmente la muestra se lava con flujo constante y se muestrea diaria o semanalmente, en relación a la velocidad del flujo o volumen del lixiviado.

Un ejemplo de este tipo de pruebas se presenta en el artículo *Microbial activity in weathering columns* (García et al., 2006), en la que utilizan columnas de 1.5m de altura y 15cm de diámetro que mantuvieron a 30°C empleando una caja metálica con sistema termostático, con 30kg de muestra en forma de pulpa (30% sólidos).

Figura 12: Prueba de Lixiviación en columnas, con dimensiones visiblemente mayores a las usuales.



#### 4.5.4 Prueba de Extracción Soxhlet

La Prueba de Extracción Soxhlet simula la geoquímica del intemperismo por medio del aparato de extracción Soxhlet para recircular la solución a través de la muestra. Se coloca la muestra en el aparato y la solución se hace circular desde del reservorio. En el procedimiento estándar, descrito por Singleton y Lavkulich (1978) la muestra es lixiviada utilizando una solución de ácido acético o agua destilada a 70°C, por un periodo de seis semanas (la duración del procedimiento puede variar). En la prueba modificada descrita por Sobek et al. (1978) se utiliza agua destilada a 25°C.

Coastech (1989) determinó que el uso de ácido acético no genera resultados realistas. Las condiciones de la prueba de extracción Soxhlet son más extremas que en cualquier otra prueba cinética. Sin embargo, es una prueba más corta y puede ser utilizada para simulación de periodos largos de intemperismo en un tiempo relativamente corto. Su realización incluye el uso de equipo complejo (U.S. EPA, 1994).

Figura 13: Prueba de Extracción Soxhlet



#### **4.5.5 Prueba de Confirmación de la Investigación Columbia Británica**

La prueba fue desarrollada originalmente por Duncan y Bruynesteyn (1979), esta prueba se diseñó con el propósito de confirmar los resultados de la Prueba Inicial de Investigación BC (prueba estática); específicamente; esta prueba está enfocada para determinar si las bacterias pueden catalizar las reacciones suficientes para satisfacer sus demandas de acidez.

Como se describe en el documento British Columbia AMD Task Force, 1989 (Guía de Planeación Técnica del Drenaje Ácido de Mina), el procedimiento consiste en agregar ácido sulfúrico a la muestra de 15 a 30g de material <400 mallas hasta alcanzar un pH=2.5 (Lappako, 1993). La muestra se agita durante 4hr y se agrega más ácido para mantener la solución dentro de un pH ente 2.5 y 2.8. Posteriormente se inocula la muestra con *Thiobacillus ferrooxidans* y se pesa el matraz. El matraz se tapa con algodón y se incuba a 35°C, con agitación constante. Durante los primeros 3 días el pH y los metales en solución son monitoreados, manteniendo el pH por debajo de 2.8. Se agrega agua destilada para mantener el peso constante. Cuando el pH se estabiliza por debajo de 2.8, el monitoreo del pH y los metales en solución se realiza cada segundo día hasta que la actividad microbiológica se detenga. Esto ocurre cuando los valores del pH y de los metales disueltos



permanecen constantes. Posteriormente se agrega material adicional de la muestra en el matraz y se agita durante 24hr. Si al analizarse el pH es igual o mayor a 3.5 la prueba termina, pero si es menor se agregará más material al matraz y nuevamente se agitará por 24hr. Se mide nuevamente el pH y si resulta mayor a 4 o menor a 3.5 la prueba finaliza, si el pH cae entre 3.5 y 4 la muestra se agita durante 48hr más, al finalizar se toma la lectura del pH final (British Columbia AMD Task Force, 1989; U.S. EPA, 1994).

Si se garantiza la presencia de bacterias en la muestra, existe una gran posibilidad de que se genere drenaje ácido en ella. Si no se produce la acidez suficiente la solución alcanzará su pH natural (alrededor de 3.5), por lo que se concluye que la muestra no es generadora de acidez. Si la solución permanece por debajo de 3.5 se concluye que la muestra es generadora de acidez (British Columbia AMD Task Force, 1989; U.S. EPA, 1994).

#### **4.5.6 Pruebas en campo**

Estas pruebas se realizan en el sitio minero en estudio, bajo condiciones no controladas con mayores volúmenes de muestras de los residuos en depósitos expuestos a las condiciones ambientales, aunque en ocasiones la prueba incluye irrigación. El tamaño de la muestra es muy variable, alcanzando inclusive 1000ton o más. Generalmente el tamaño de partícula de la muestra no se reduce, para aproximar la prueba a las condiciones de campo, la muestra se coloca sobre una membrana impermeable. De la solución recolectada se analiza el pH, sulfatos, metales disueltos, entre otros parámetros (U.S. EPA, 1994).

Las pruebas en campo tienen la característica de ser conducidas bajo las condiciones ambientales reales. Permiten monitorear la influencia de las bacterias y medidas de control. Una desventaja de estas pruebas es que requieren de mayor tiempo que las pruebas en laboratorio, a diferencia de otras pruebas cinéticas, las pruebas de campo no aceleran las condiciones de intemperismo. Por lo que pueden proveer de información sobre el potencial de generación de acidez una vez que los residuos ya han comenzado a ser depositados, en algunos casos pueden ser después de 10 o más años, como consecuencia frecuentemente los resultados de estas pruebas ayudan a optimizar el plan de rehabilitación al cierre de la operación minera (Maest et al., 2005; Lapakko, 1993).

Figura 15: Pruebas de campo realizadas en diferentes unidades mineras en Chile



Figura 16: a) Pilas de lixiviación en campo; b) Sistema de recolección de solución de lixiviación; c) Testigos de perforación sin triturar en la pila de lixiviación en campo.



Figura 17: Prueba de campo en pilas con dimensiones de 36x36x10m (alto) en mina peruana.



#### 4.5.4 Resultados de las pruebas cinéticas

El tamaño de partícula de las muestras influye de manera importante en los resultados de las pruebas cinéticas, las partículas pequeñas tienen mayor área superficial aunque con menores velocidades de flujos de aire y agua. Además de que las partículas pequeñas permiten mayor liberación de los minerales neutralizadores así como de los generadores de acidez, para un análisis sobre los diferentes parámetros tanto en pruebas cinéticas como estáticas se recomienda consultar el documento *Predicción de la Calidad del Agua en las Minas* (Maest et al., 2005).

Una vez que la prueba cinética comience, se deberán observar los cambios en la química del lixiviado, el color del lixiviado y los precipitados en la celda, en el lixiviado, o en la solución de lavado semanal y en la roca.

Debido a que los objetivos específicos en el programa de las pruebas son variables, de la misma forma podrán variar los análisis químicos del lixiviado. Por ejemplo, si desde las pruebas iniciales (pruebas de extracción y pruebas estáticas) se identifica la presencia de elementos como el arsénico o el mercurio, el análisis para dicha muestra podría requerir mayor detalle que un programa estándar.

Un análisis de tipo estándar proporciona, entre otros datos, los siguientes:

- pH
- Eh
- Conductividad eléctrica

- Sulfatos
- Metales disueltos por ICP o AA

Se debe comparar la información obtenida de cada muestreo con los resultados anteriores, calculando para cada muestra las velocidades de oxidación y verificando la variación de ésta. Dentro de la información que debe tabularse para cada ciclo se encuentra la siguiente:

- Descripción de la muestra, volumen de lixiviado, duración y número de ciclo;
- Lecturas y concentraciones de los parámetros medidos;
- Acidez y alcalinidad calculadas (equivalente en mg/l de CaCO<sub>3</sub>); producción de sulfato (producción de sulfato mg/l de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>);
- Producción acumulada de acidez, alcalinidad y metales (mg/kg o /m<sup>2</sup>) y
- Producción acumulada de sulfato (mg de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/kg o mg de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/kg/%S/m<sup>2</sup>).

Para indicar la tendencia y la velocidad de generación de acidez, la información enlistada se grafica en función del tiempo o del número de ciclo (GAMDAM).

Es importante hacer énfasis en que durante los primeros ciclos el lixiviado puede no ser representativo de las tendencias a largo plazo en la generación de ácido y la lixiviación de contaminantes en los residuos, porque probablemente se trate del arrastre de los constituyentes disponibles para la lixiviación inmediata. Para una mejor evaluación de ello, será necesario remitirse a los resultados obtenidos en las pruebas de extracción.

Generalmente, el comportamiento de las muestras en pruebas de lixiviación puede describirse como sigue:

- Al inicio se obtendrá un alto lavado de contaminantes
- Disolución de los constituyentes disponibles para la lixiviación inmediata conforme al contenido de metales, velocidad de lavado y solubilidad;
- Puede presentarse un periodo prolongado de permanencia de los metales por su escurrimiento en la columna de lixiviación;
- Incremento gradual de sulfatos y acidez, asociados a la disminución en el pH;
- Aumento de las concentraciones de metales disueltos conforme decrecen los valores de pH.

Se requiere de experiencia para la interpretación adecuada de los resultados, para poder hacer una predicción del potencial de generación de ácido a largo plazo en la muestra y de la calidad potencial del agua de drenaje. A continuación se mencionan algunas

consideraciones para la interpretación de los resultados de las pruebas (B.C. AMD Task Force, 1989; GAMDAM; U.S. EPA, 1994):

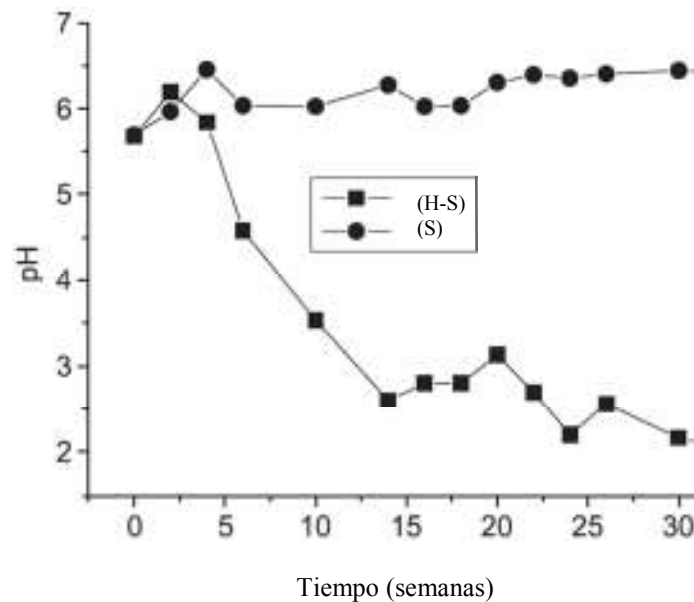
- Para el pH:

Para valores mayores a 5, se considera que la muestra tiene poca capacidad de generar ácido o bien que en ese momento, predomina la alcalinidad del material calcáreo.

Para valores de 3 a 5, se considera que la muestra genera acidez, pero están presentándose reacciones de neutralización.

Para valores menores a 3, la muestra se considera fuertemente generadora de ácido y puede ser importante la presencia de bacterias oxidantes de hierro.

Gráfica 1: Ejemplo de evolución del pH en el drenaje de las columnas H-S (muestra expuesta a ciclos secos y húmedos, que produjo acidez) y S (muestra completamente sumergida, que no produjo acidez). Modificada de García et al. 2005.

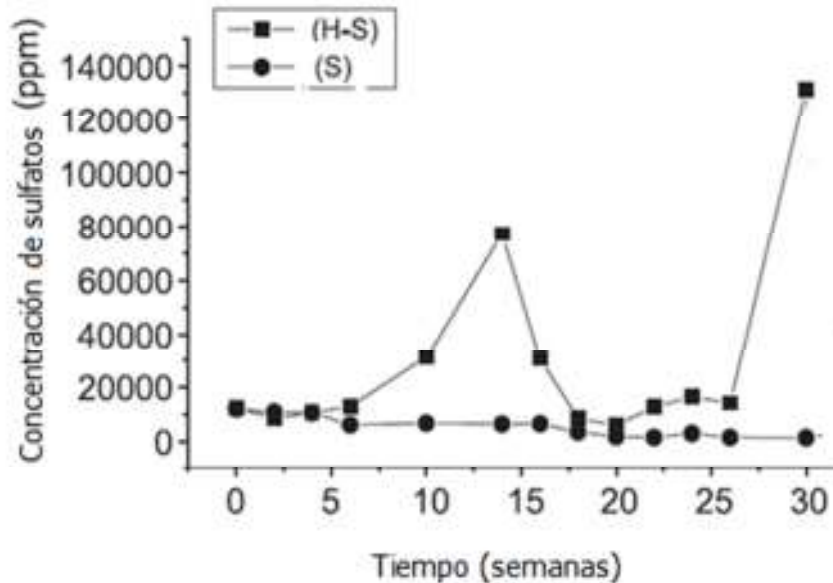


- Para sulfatos:

El producto directo de la oxidación completa de los sulfuros son los sulfatos. A través de la presencia de sulfatos es posible estimar la velocidad de oxidación de los sulfuros, así como la generación de acidez.

A partir de resultados que presenten altas concentraciones de sulfatos se podrá interpretar que la muestra es una fuerte generadora de ácido, a pesar de un pH neutro que puede ser debido a las reacciones neutralizadoras por minerales alcalinos.

Gráfica 2: Ejemplo de evolución en la concentración de los sulfatos en el drenaje de las columnas H-S (muestra expuesta a ciclos secos y húmedos, que produjo acidez) y S (muestra completamente sumergida, que no produjo acidez). Modificada de García et al. 2005.



- Para la acidez:

La acidez es una medida acumulativa de las varias especies acuosas como el  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{HSO}_4^-$ , etc. Los parámetros tanto de acidez como de alcalinidad son indicativos de la velocidad y extensión de las reacciones de generación de acidez y neutralización.

Existe una correlación entre la presencia de sulfatos y la acidez, a menos que haya una neutralización significativa en el drenaje.

- Para los metales:

El análisis de los metales disueltos es un indicador de la capacidad de contaminación de la muestra, pero no así de su capacidad de generación de acidez. Un incremento en los metales disueltos puede indicar tanto el lavado de productos altamente solubles como la movilización de los metales.

La concentración de metales en solución no es considerada un buen indicador de la velocidad de generación de acidez, debido a efectos tales como la hidrólisis y la precipitación de minerales secundarios. Es importante tomar en cuenta que cuando los resultados en las pruebas indiquen o confirmen que las muestras en estudio son generadoras de acidez, entonces la evaluación se deberá concentrar en las medidas de control.

Como se ha mencionado, las pruebas cinéticas habitualmente presentan una duración de 20 o más semanas, antes de que se presenten condiciones estables. Regularmente se tienen las siguientes consideraciones para concluir una prueba:

- Cuando el pH alcanza valores menores a 5, indicando la ocurrencia de generación de acidez y no es de interés la calidad final del agua de drenaje.
- Después de transcurrido el periodo mínimo de 20 semanas con pH neutro o alcalino, sin indicios de incremento en la producción de sulfatos y además con un potencial de neutralización neto (PNN) $>1.0$ .

Una vez que los procesos de oxidación y lixiviación se agoten, entonces la prueba podrá concluir. Las pruebas deben continuar mientras se sigan presentando cambios en la calidad del agua.

Al finalizar la prueba cinética, el procedimiento implica:

- Retirar de la columna cualquier producto almacenado al lavarla, analizar la solución; verificar la química de la solución de lavado final.
- Retirar los sólidos y recolectar muestras para su análisis químico y mineralógico.

#### **4.6 Normatividad mexicana en materia de residuos mineros**

Actualmente la regulación en materia de residuos mineros y generación de drenaje ácido está comprendida en las siguientes cuatro normas oficiales mexicanas:

- NOM-157-SEMARNAT-2009: Que establece los elementos y procedimientos para instrumentar los planes de manejo de residuos mineros.
- NOM-141-SEMARNAT-2003: Que establece el procedimiento para caracterizar los jales, así como las especificaciones y criterios para la caracterización y preparación del sitio, proyecto, construcción, operación y postoperación de las presas de jales.
- NOM-155-SEMARNAT-2007: Que establece los requisitos de protección ambiental para los sistemas de lixiviación de minerales de oro y plata.

- NOM-159-SEMARNAT-2007: Que establece los requisitos de protección ambiental de los sistemas de lixiviación de cobre.

En estas normas se describen los procesos de caracterización de los residuos mineros a través de los cuales es posible determinar la peligrosidad ambiental que representan, así como las especificaciones para las muestras que son sometidas a dicha caracterización.

De acuerdo con la normatividad las muestras necesarias para la caracterización del mineral residual para determinar su peligrosidad pueden ser obtenidas:

1. Antes del inicio de operaciones o cuando se modifiquen procesos, de las pruebas metalúrgicas realizadas en el laboratorio. El método empleado en el laboratorio debe simular el proceso que se realizará durante la operación.
  - En el caso de los jales, de acuerdo a la NOM-141-SEMARNAT-2003, el número de muestras variará conforme al tonelaje de las reservas del yacimiento. Para la determinación del número de muestras se recurre a la gráfica 3. Se establece la evaluación de una muestra final preparada a partir de la integración de los jales producidos de las pruebas efectuadas a cada una de las diferentes menas del yacimiento.
  - Para los sistemas de lixiviación de cobre, de acuerdo a la NOM-159-SEMARNAT-2007, el número total de muestras individuales correspondientes a la vida útil de la operación minera (NTMVU) se debe determinar con alguna de las ecuaciones que se presentan en el tabla 13, la cual se selecciona en función del rango en que se encuentre la masa de las reservas probadas económicamente explotables (MRPEE). Se seleccionarán las muestras tomadas en la etapa de exploración con base en el plan de minado y se tomarán porciones de estas para conformar las muestras compuestas representativas de cada sección de la mena.

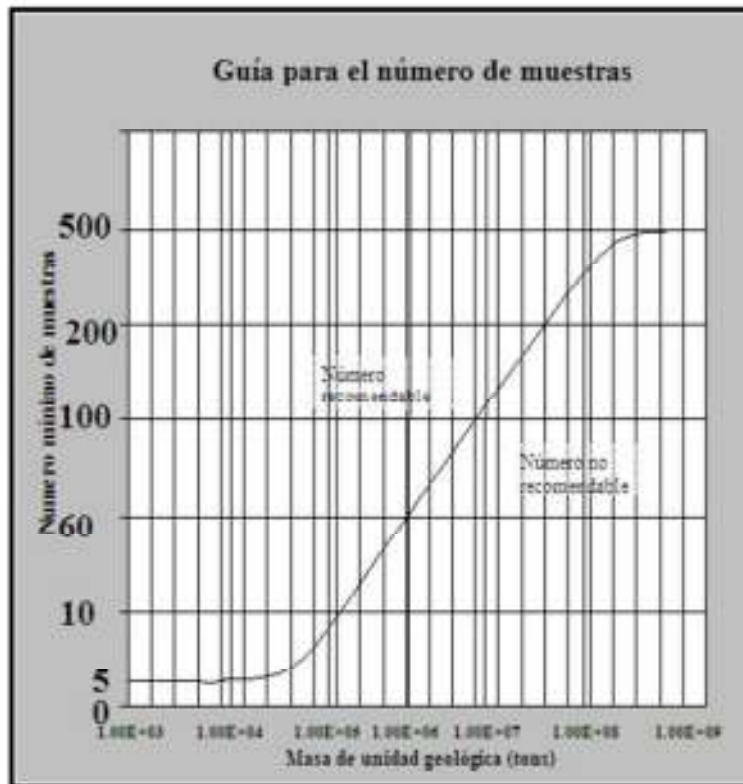
Tabla 13: guía para el número de muestras simples.

	ECUACION A APLICAR PARA DETERMINAR EL NTMVU	RANGO EN EL QUE SE ENCUENTRA LA MRPEE
1)	$NTMVU = 5$	$MRPEE < 10^4$ Toneladas
2)	$NTMVU = 6 \times 10^{-5}(MRPEE) + 4.321$	$10^4 = MRPEE < 10^5$ Toneladas
3)	$NTMVU = 25.218 \ln(MRPEE) - 280.34$	$10^5 = MRPEE < 6 \times 10^6$ Toneladas
4)	$NTMVU = 3 \times 10^{-5}(MRPEE) + 95$	$6 \times 10^6 = MRPEE < 10^8$ Toneladas
5)	$NTMVU = 56.494 \ln(MRPEE) - 535.13$	$10^8 = MRPEE = 8 \times 10^8$ Toneladas
6)	$NTMVU = 500$	$MRPEE > 8 \times 10^8$ Toneladas



2. Durante la operación, de las corrientes donde se generan los residuos o directamente de los depósitos de residuos. Durante la operación minera se hará un compósito anual representativo de las características del residuo.
  - Cuando el propósito es desarrollar nuevas presas de jales, de acuerdo a la NOM-141-SEMARNAT-2003, para minas en operación, la normatividad establece un muestreo continuo de la descarga de la planta de beneficio en la cantidad necesaria para formar un compuesto que permita la evaluación de la peligrosidad a partir de cada tipo de mena. El número de muestras por tipo de mena es determinado conforme a los tonelajes de las reservas de acuerdo a la gráfica 3.

Gráfica 3: Guía para el número de muestras de jales



- Para los sistemas de lixiviación de cobre, de acuerdo a la NOM-159-SEMARNAT-2007, cuando las muestras de mineral sean tomadas del mineral extraído de la mena durante su minado, el número mínimo mensual de muestras individuales a tomar, se determinará con base en los estimados de tonelaje de mineral a lixiviar, tanto el mensual como el tonelaje que se obtendrá durante la vida útil, y en el número total de muestras individuales

correspondientes a la vida útil de la operación minera. El número mínimo mensual de muestras (NMM) se calculará mediante la siguiente fórmula:

$$NMM = \frac{NTMVU \times MMEM}{MRPEE}$$

Donde:

NTMVU: número total de muestras individuales correspondientes a la vida útil de la operación minera.

MRPEE: masa de las reservas probadas económicamente explotables.

MMEM: masa de mineral a extraer durante el mes que corresponda.

Conforme a la normatividad las muestras de los residuos mineros deben someterse a los procedimientos sintetizados en los siguientes diagramas. Estos procedimientos son la aplicación de las pruebas de extracción y de las pruebas estáticas a las muestras de los residuos mineros, con el fin de determinar la peligrosidad que estos representan para el medio ambiente. Para mayor detalle consultar las Normas Oficiales Mexicanas correspondientes.

#### 4.6.1 PROCEDIMIENTOS PARA EVALUAR LA PELIGROSIDAD DE LOS RESIDUOS MINEROS

##### 1. Determinación de las concentraciones totales (base seca)

Las concentraciones totales de los elementos señalados en la tabla presentes en el residuo, se determinan mediante los procedimientos descritos en el Apéndice Normativo B: Métodos Analíticos de la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004, numerales B3 Métodos por espectrofotometría de absorción atómica y B4 Método por espectrofotometría de emisión con plasma acoplado inductivamente.

Tabla 14: Límites máximos permisibles para los constituyentes tóxicos en el extracto PECT y base seca.

Contaminante	LMP (mg/L)	LMP (mg/kg)
	PECT	Base seca
Antimonio	0.53	10.6
Arsénico	5.00	100
Bario	100.0	2000
Berilio	1.22	24.4
Cadmio	1.00	20
Cromo	5.00	100
Mercurio	0.20	4
Plata	5.00	100
Plomo	5.00	100
Selenio	1.00	20

##### 2. Pruebas de movilidad

Las pruebas de movilidad se realizan cuando la concentración total de los elementos normados es mayor que el correspondiente límite máximo permisible base seca señalado en la tabla 14. Para evaluar el potencial de disolución y movilidad de ciertos componentes de una muestra de mineral.

Se selecciona alguna de las sigs. Pruebas de extracción de constituyentes tóxicos (de acuerdo con la granulometría):

- a) Lixiviación con agua en equilibrio con CO<sub>2</sub> (H<sub>2</sub>O a pH = 5.50 ajustado con burbujeo de CO<sub>2</sub>) (Anexo Normativo5, NOM-141-SEMARNAT-2003)
- b) Procedimiento de movilidad con agua meteórica (Anexo Normativo1, NOM-155-SEMARNAT-2007)
- c) Lixiviación de precipitación sintética con mezcla H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/HNO<sub>3</sub> (Anexo Normativo2, NOM-159-SEMARNAT-2011)

Cuando la concentración en el extracto de uno o varios de los elementos listados en la tabla 8, es superior a los límites permisibles PECT señalados, se concluye que el residuo es peligroso por la toxicidad asociada con la movilidad del elemento en cuestión.

##### 3. Pruebas para determinar el potencial de generación de drenaje ácido

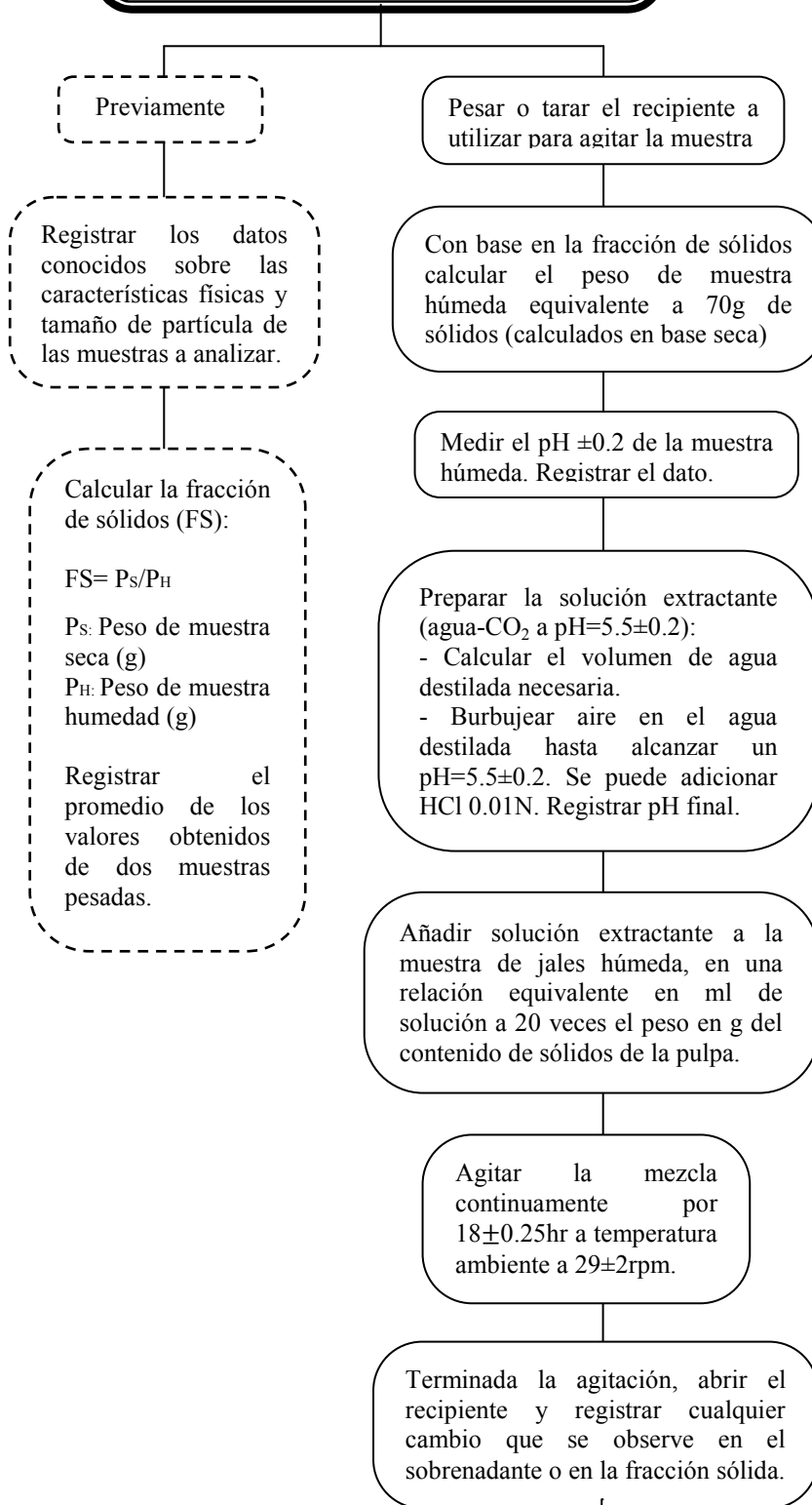
Se evalúa la peligrosidad en función del potencial de generación de drenaje ácido de acuerdo con la PM BAB establecida en los Anexos 1 y 5 (II) de la NOM-141-SEMARNAT-2003, sujeto a los límites establecidos en la tabla 15.

Tabla 15: Límites para determinar la peligrosidad por el potencial de generación de drenaje ácido.

Criterio	Calificación	Peligrosidad
PN/PA ≤ 3	Generador de drenaje ácido	Peligroso
PN/PA > 3	No generará drenaje ácido	No peligroso

Consultar NOM-157-SEMARNAT-2009.  
Aplicable a residuos mineros no normados.

#### 4.6.2 PROCEDIMIENTO: LIXIVIACIÓN CON AGUA EN EQUILIBRIO CON CO<sub>2</sub>



Consultar Anexo Normativo 5, NOM-141-SEMARNAT-2003.

Tabla 16: Límites Máximos Permisibles (LMP) de las concentraciones solubles de EPT que hacen a los jales peligrosos por su toxicidad.

EPT	LMP (mg/L)
Arsénico	5.00
Bario	100.0
Berilio	1.22
Cadmio	1.00
Cromo	5.00
Mercurio	0.20
Plata	5.00
Plomo	5.00
Selenio	1.00

Cuantificar los metales y metaloides regulados en la NOM-052-SEMARNAT-1993 mediante "Espectroscopia de emisión atómica inductivamente acoplada a plasma" y "Métodos de abstricción atómica"

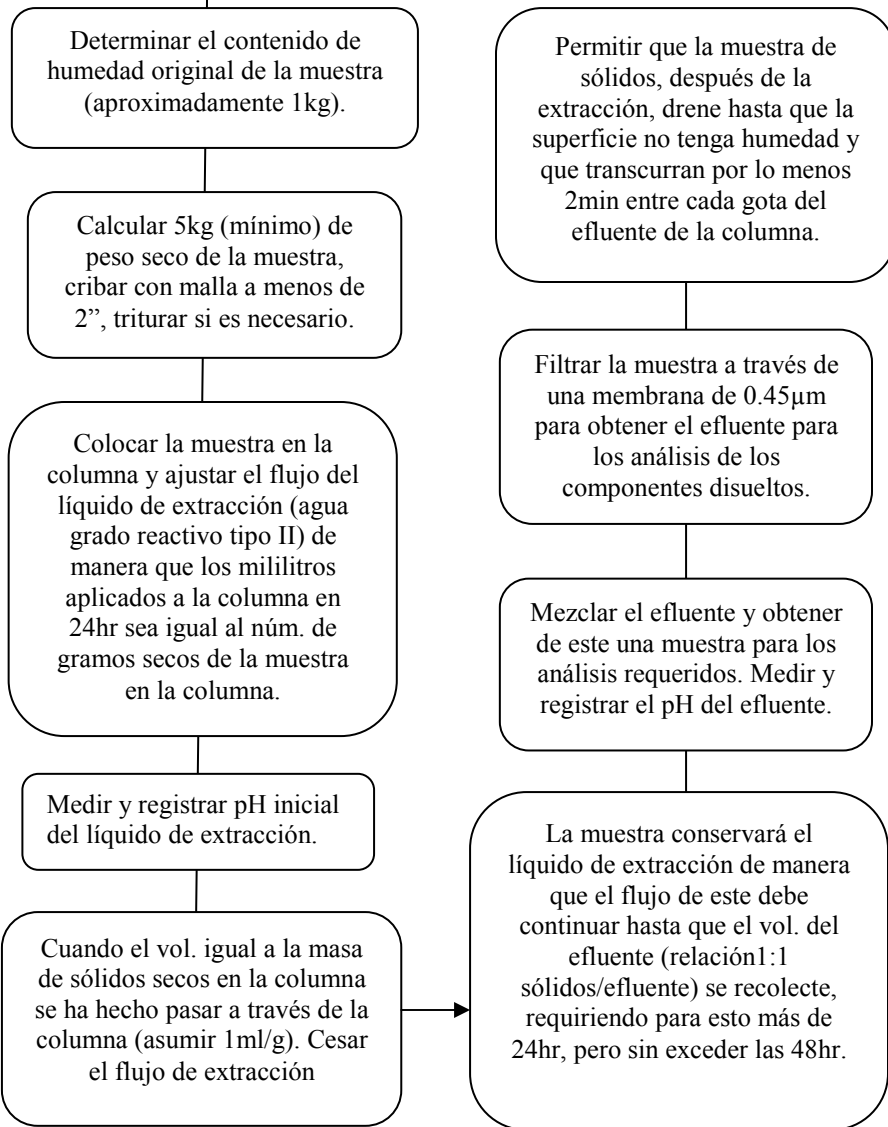
Las alícuotas para metales deben acidificarse con ácido nítrico, hasta un pH menor a 2, excepto cuando el método de cuantificación no lo recomiende o pueda causar pérdidas de constituyentes. Preliminarmente a la acidificación se deben agregar gotas de ácido nítrico a una pequeña porción del extracto, de observarse indicios de precipitación no se acidificará el resto del extracto.

Medir el pH±0.2 del extracto colectado y registrar.

Dejar reposar la muestra por 5 min. Separar sólidos pesados por centrifugación o decantación. Después filtrar la muestra al vacío o presión usando una membrana de 0.45µm.

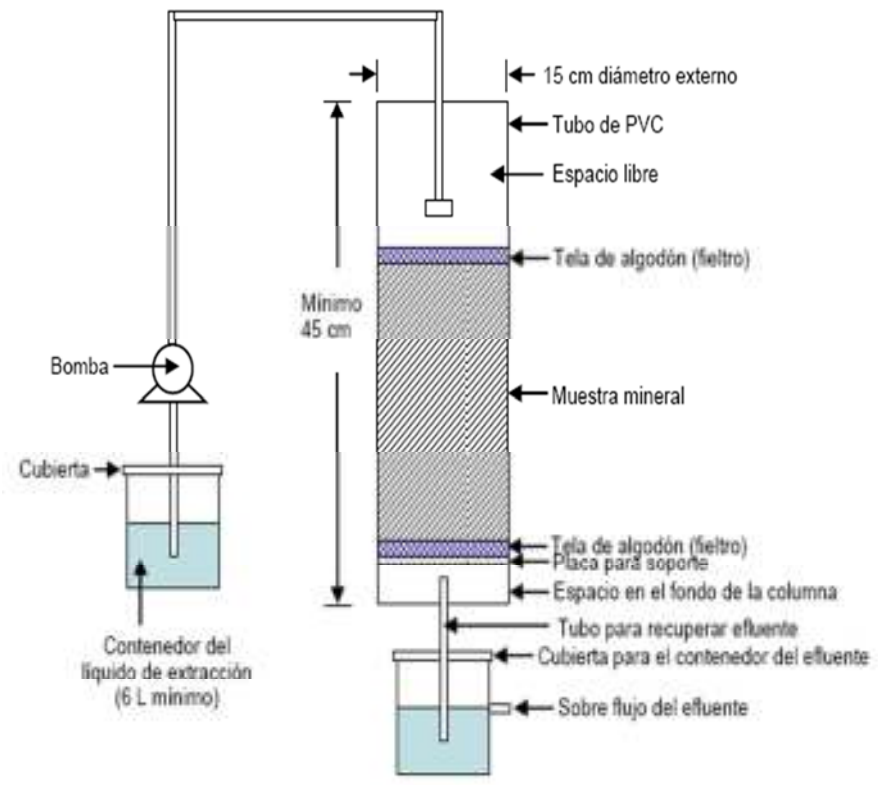
**4.6.3 PROCEDIMIENTO: PRUEBA DE MOVILIDAD CON AGUA METEÓRICA**

Consultar Anexo Normativo 1, NOM-155-SEMARNAT-2007.

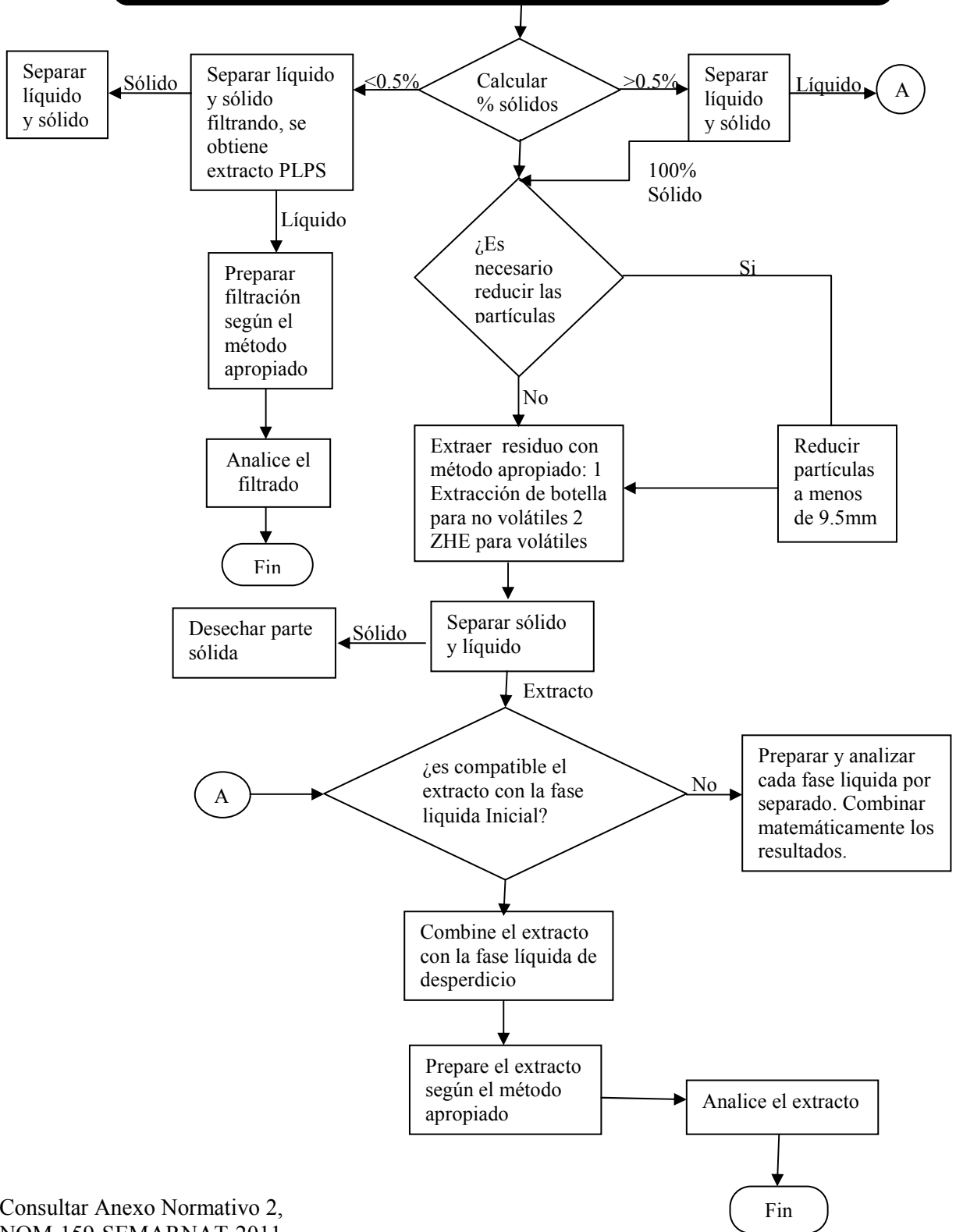


Remover la muestra residual de la columna y tomar una porción representativa para determinar la humedad. Mezclar la muestra residual húmeda para obtener la muestra para análisis adicionales en caso necesario.

Figura 18: Esquema de la Prueba de movilidad con agua meteórica.

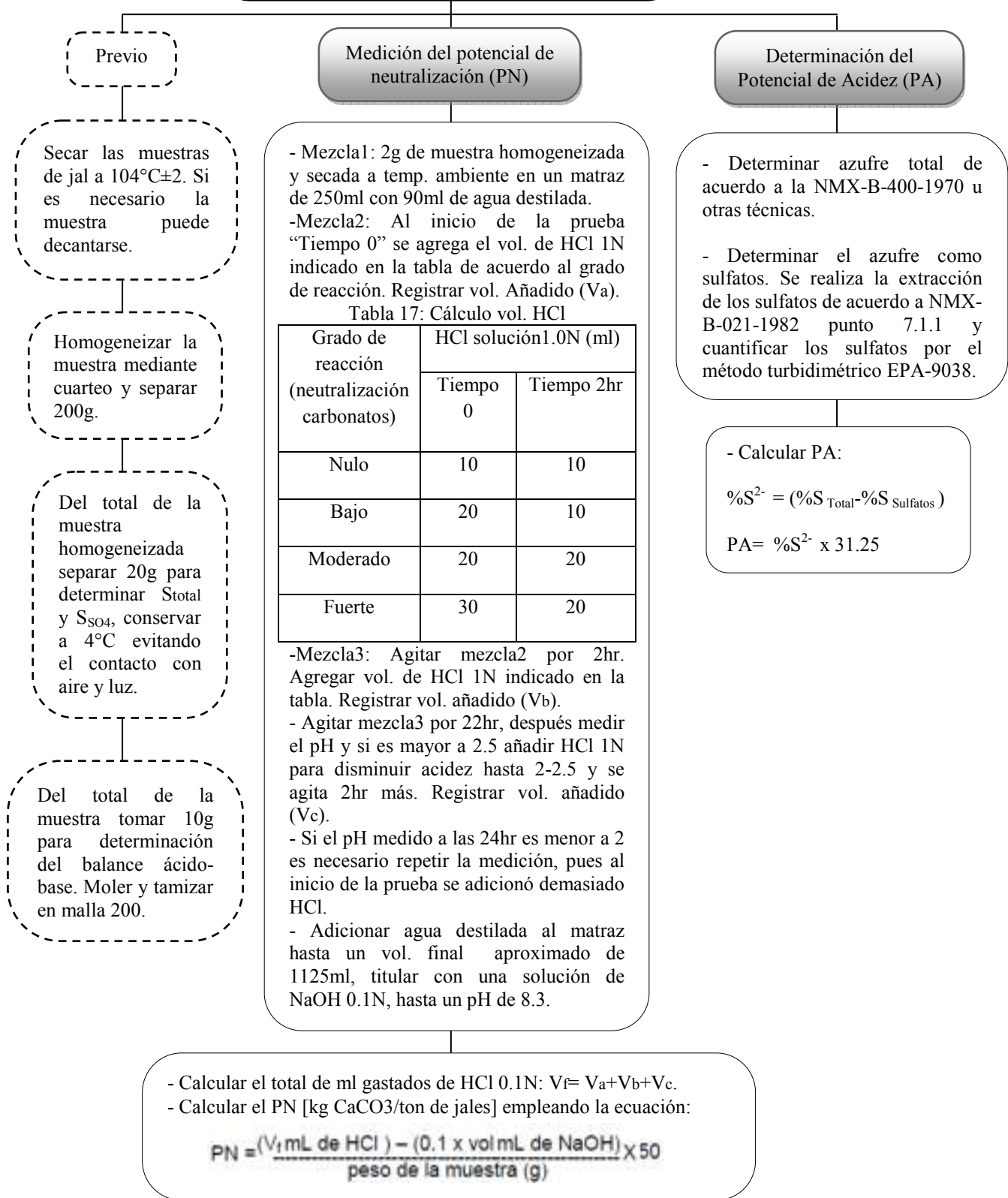


**4.6.4 PROCEDIMIENTO: PRECIPITACIÓN DE LIXIVIACIÓN SINTÉTICA**



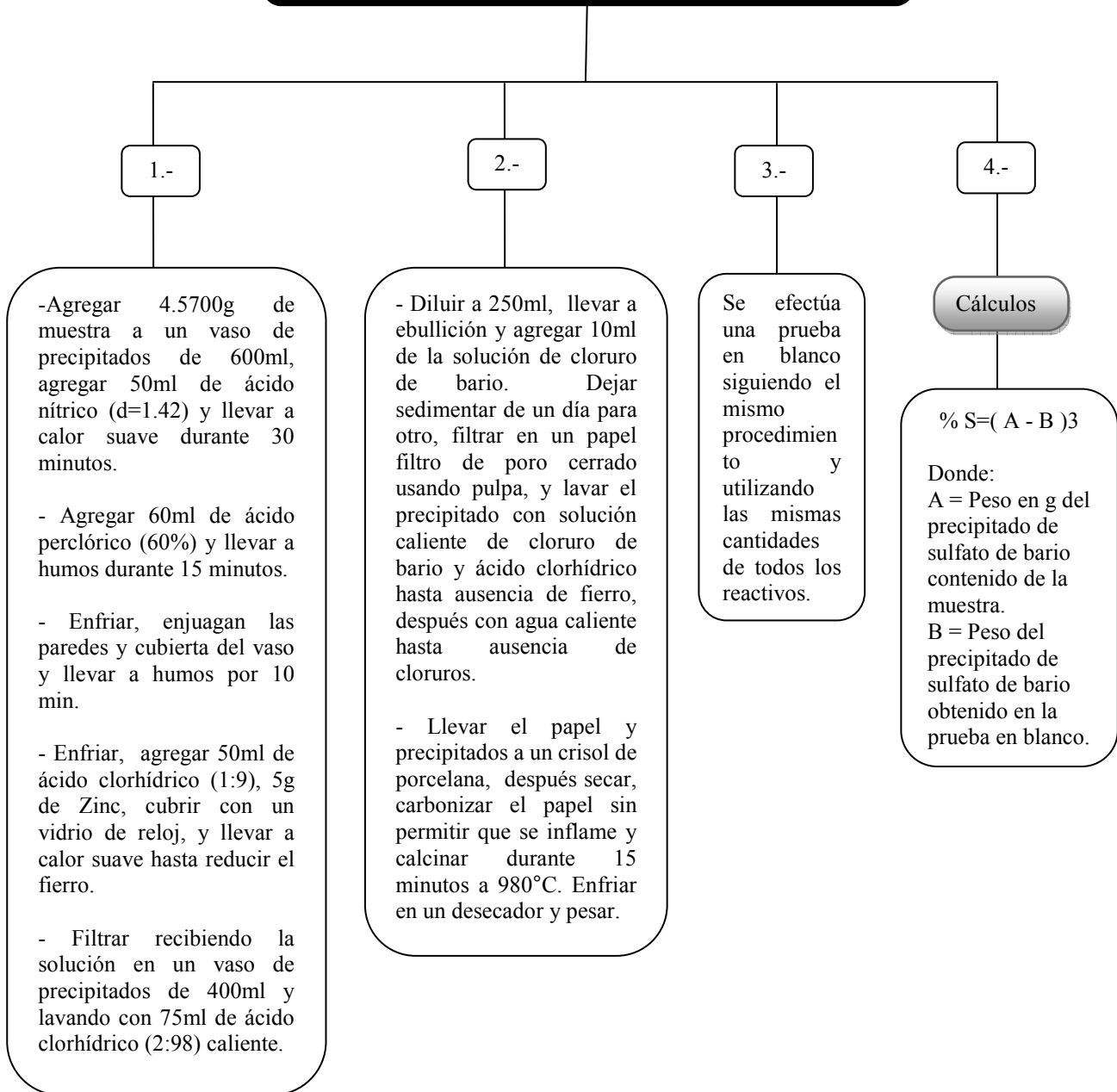
Consultar Anexo Normativo 2, NOM-159-SEMARNAT-2011.

### 4.6.5 PROCEDIMIENTO: PRUEBA MODIFICADA BALANCE ÁCIDO-BASE



Consultar Anexo Normativo 5, NOM-141-SEMARNAT-2003.

**4.6.6 PROCEDIMIENTO: DETERMINACIÓN DE AZUFRE TOTAL DE ACUERDO A LA NMX-B-400-1970**



Consultar NMX-B-400-1970.



**4.6.7 PROCEDIMIENTO: EXTRACCIÓN  
DE LOS SULFATOS DE ACUERDO A  
NMX-B-021-1982 PUNTO 7.1.1**

Pesar 2 ó 5 gramos de la muestra y transferir a un matraz de 250ml.

Agregar en pequeñas cantidades 50ml de ácido clorhídrico (HCl, 2 + 23) agitando constantemente. Agregar unas gotas de etanol para humedecer perfectamente la muestra.

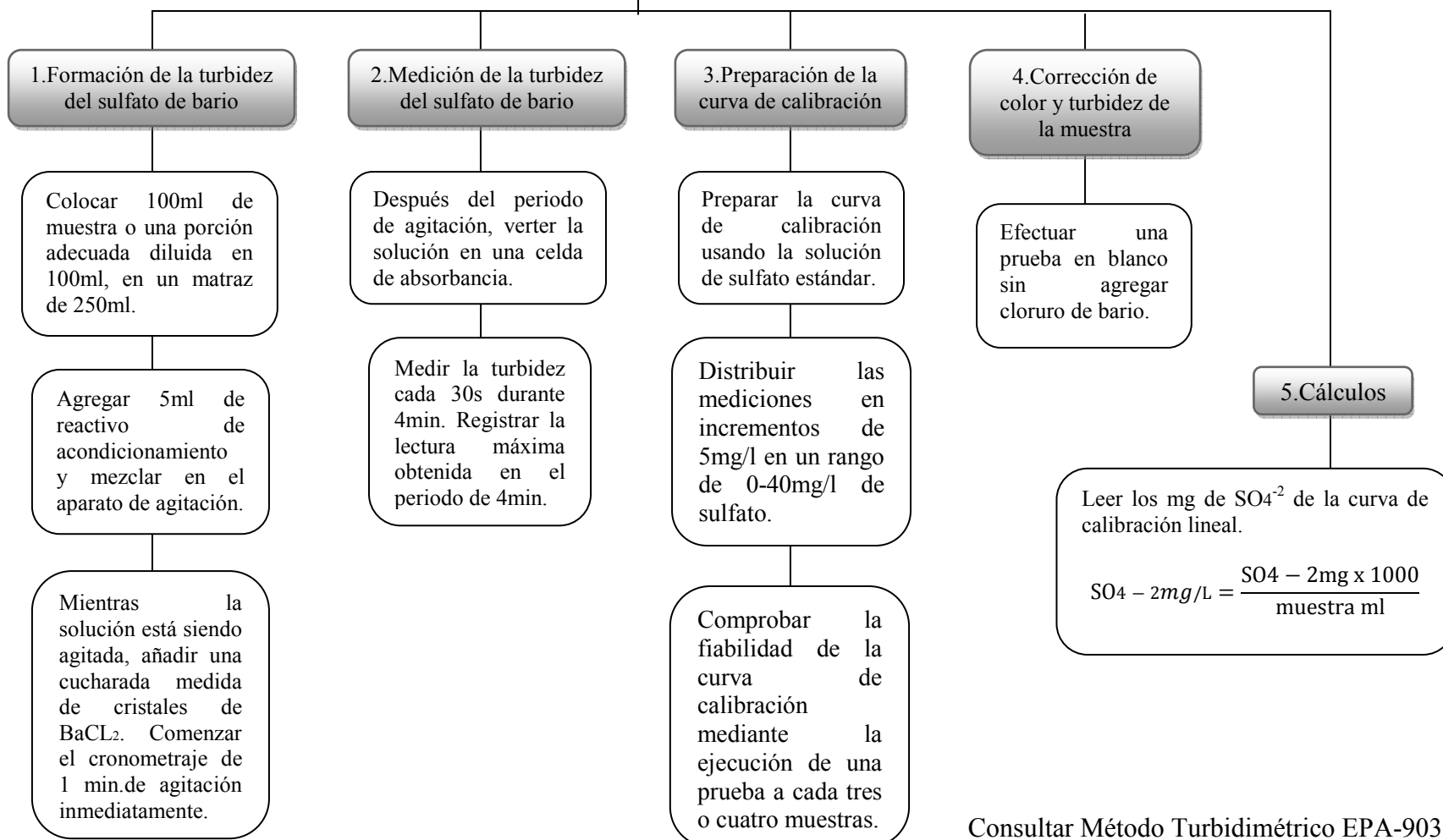
Colocar en una parrilla ligeramente caliente y hervir durante 30 minutos. Filtrar con papel filtro de poro medio, (resistente al ácido) y recoger los lavados en un vaso de 400ml.

Lavar con suficiente agua, el residuo y el papel filtro para transferir todo el extracto de ácido clorhídrico al vaso.

Guardar el papel filtro con los residuos, para la determinación del azufre de las piritas.

Consultar NMX-B-021-1982.

**4.6.8 PROCEDIMIENTO: CUANTIFICACIÓN DE SULFATOS POR EL MÉTODO TURBIDIMÉTRICO EPA-9038.**



Consultar Método Turbidimétrico EPA-9038.

## **CAPÍTULO 5**

### **APLICACIÓN INGENIERIL DE LOS RESULTADOS DE LAS PRUEBAS DE CARACTERIZACIÓN EN EL DISEÑO, OPERACIÓN Y POSTOPERACIÓN DE DEPÓSITOS DE RESIDUOS MINEROS**

#### **5.1 Introducción**

Los resultados de las pruebas de extracción, pruebas estáticas y pruebas cinéticas se usan para clasificar los residuos mineros como peligrosos o no peligrosos, con base en su toxicidad y su potencial para generar acidez.

Para el desarrollo de este capítulo se plantea un escenario supuesto en el que se pretende construir una presa de jales que contendrá residuos definidos como peligrosos, de acuerdo con los resultados de las diferentes pruebas. Se proponen métodos de construcción y operación para una presa en esta situación, con base en la NOM-141-SEMARNAT- 2003.

La intención es suponer que el depósito de los residuos peligrosos estará ubicado en uno de los peores escenarios, de acuerdo a esto, se propone la forma de enfrentar el problema, para evitar que los residuos entren en contacto con los elementos del ambiente (suelo, aire o agua), esto a través de obras de ingeniería.

Además, se plantea una segunda opción en la que por no haber realizado oportunamente las pruebas predictivas, durante o post operación se identifica que los residuos son generadores de drenaje ácido. Corresponderá entonces evaluar las diferentes alternativas de tratamiento que se presentan de manera general, pudiendo consultarlas a detalle en las diferentes fuentes mencionadas en el subcapítulo 5.7 Alternativas de tratamiento.

Indudablemente el hecho de requerir un tratamiento para el control de drenaje ácido implica mayores costos, comparados con el oportuno diseño del depósito de residuos.

#### **5.2 Consideraciones de la NOM-141-SEMARNAT-2003 para la preparación del sitio**

El sitio destinado para el depósito de los residuos mineros debe ser caracterizado, independientemente de que los residuos sean clasificados como peligrosos, para así identificar elementos ambientales vulnerables o susceptibles de daño por el depósito de jales, es decir, identificar centros de población, cuerpos de agua superficiales y/o subterráneos, ecosistemas frágiles, especies en riesgo o áreas de suelos agropecuarios que puedan ser afectados en caso de derrame o fuga por falla parcial o total de la cortina contenedora. El generador debe realizar estudios de los aspectos climáticos, geotécnicos, edafológicos, hidrológicos, además de identificar la biodiversidad y ecosistemas frágiles o únicos y el potencial de daño que los residuos representan (NOM-141-SEMARNAT-2003).

### 5.2.1 Aspectos climáticos

Para prevenir daños a la presa de jales por factores climatológicos y evitar que se genere carga hidráulica sobre la cortina contenedora o se produzca algún derrame de excedencias hacia la cuenca de aguas abajo, es necesario investigar y documentar los siguientes aspectos climáticos:

- Zona hidrológica de ubicación del sitio, se identifica la zona ciclónica, húmeda o seca conforme a la figura 19;
- Precipitación media mensual y anual, así como sus valores máximos y mínimos;
- Tormenta máxima observada para una duración de 24hr;
- Tormenta de diseño para un periodo de retorno establecido de acuerdo con la clasificación del jal, la zona hidrológica y la topografía del sitio; y
- Velocidad, dirección y frecuencia de los vientos.

La tabla 18 señala el número de años a que debe hacerse referencia para obtener la información anterior, de acuerdo con la zona hidrológica y topográfica del sitio.

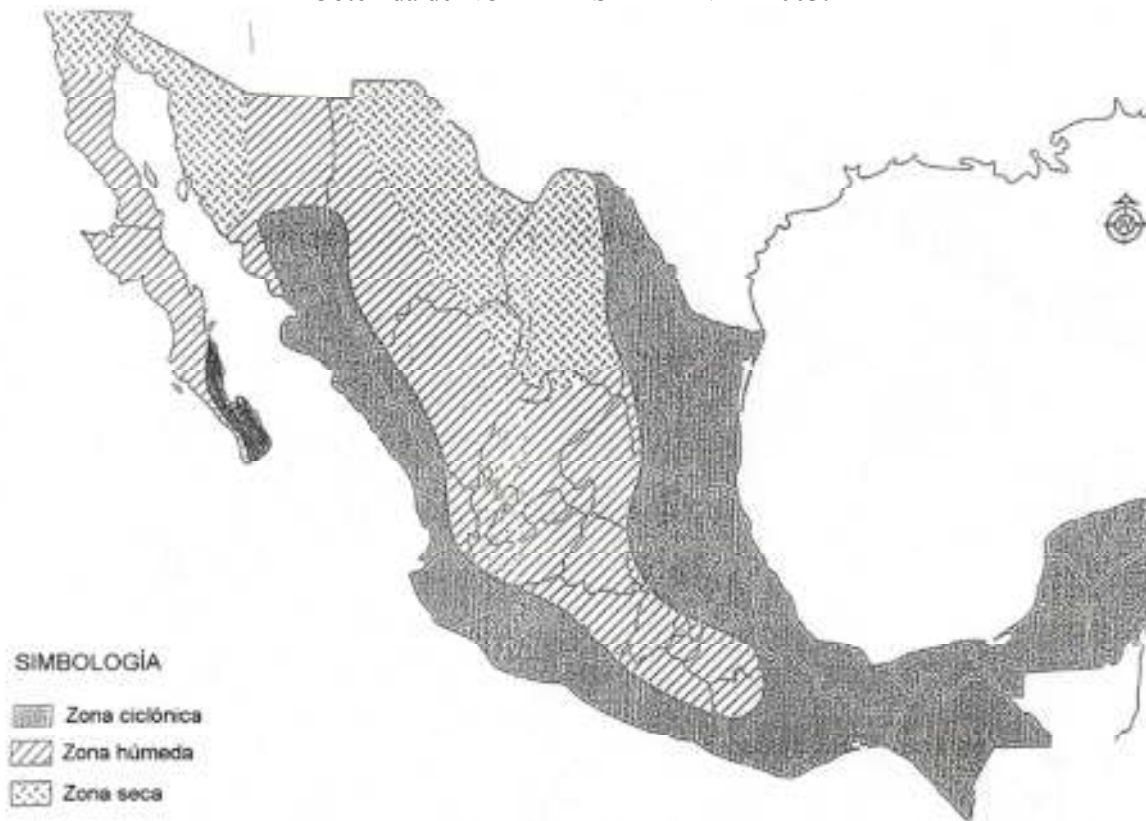
Tabla 18: Periodo de retorno de la tormenta de diseño (años). Obtenida de NOM-141-SEMARNAT-2003.

Zona hidrológica						
	Seca		Húmeda		Ciclónica	
Topografía	(1)	(2)	(1)	(2)	(1)	(2)
Montañoso	5	25	25	50	50	50
Lomerío	25	100	25	100	50	100
Plano	25	100	50	100	100 00	

(1) Jal no peligroso por su toxicidad

(2) Jal peligroso por su toxicidad

Figura 19: Carta hidrológica de la República Mexicana.  
Obtenida de NOM-141-SEMARNAT-2003.



### 5.2.2 Aspectos edafológicos

- En la caracterización del suelo del sitio para el depósito de residuos se deben determinar la textura, la conductividad eléctrica y el pH del suelo.

### 5.2.3 Aspectos geotécnicos

- Describir la estructura geológica general y al detalle; las propiedades mecánicas de las formaciones rocosas, especialmente las relativas a su permeabilidad y resistencia; las condiciones de fisuramiento, orientación, amplitud, separación y profundidad de las fisuras; el grado y profundidad actual de la roca intemperizada y posibilidades de alteración futura, por los agentes de intemperismo.
- Determinar las propiedades mecánicas de los depósitos de suelo, en lo que se refiere a su estratigrafía haciendo resaltar la homogeneidad o heterogeneidad de los mismos, el tipo de suelo de acuerdo con el Sistema Unificado de Clasificación de Suelos, así como su permeabilidad, porosidad, compresibilidad y resistencia al corte.
- Determinar el tipo de región, es decir, la región sísmica donde se ubicaría el sitio, de acuerdo a la figura 20.

Figura 20: Regiones sísmicas de la República Mexicana.  
Obtenida de NOM-141-SEMARNAT-2003.



Fuente: Servicio Sismológico de la UNAM

- A) Region asísmica
- B) Región penesísmica
- C) Y D) Región sísmica

#### 5.2.4 Aspectos hidrológicos

Para comprobar que el depósito de residuos no representa riesgo para los cuerpos de agua superficiales y subterráneos, en cuanto a su uso, aprovechamiento y explotación, se deben presentar los siguientes estudios:

##### Cuerpos de agua superficial

- Delimitar la subcuenca hidrológica donde se localiza el sitio del depósito de residuos.
- Determinar el volumen medio anual del escurrimiento de la cuenca aguas arriba del sitio de interés, conforme a la NOM-011-CNA-2000.
- Cuando tenga que usarse algún cause de cualquier tipo de corriente para ubicar el depósito, determinar el gasto correspondiente en el sitio de interés.

- Determinar el área de inundación de la subcuenca, representándola en cartas de INEGI a escala 1:50000 o una adecuada, si la zona de estudio es pequeña.
- Determinar la calidad del agua de los cuerpos superficiales, tanto aguas arriba como aguas abajo, con base en las concentraciones de parámetros físicos y químicos: pH, conductividad, sólidos suspendidos totales, demanda química de oxígeno, grasas y aceites, sólidos disueltos totales, cianuro total, coliformes fecales y metales como plomo, cadmio, cobre, zinc o cualquier otro que pueda derivarse del depósito de residuos mineros.

#### Cuerpos de agua subterránea

- Cuando en el sitio seleccionado para establecer una presa de jales exista un acuífero, se deberá evaluar la vulnerabilidad de este conforme al método descrito en la NOM-141-SEMARNAT-2003 (Anexo 1).
- Verificar la existencia de aprovechamientos hidráulicos subterráneos en una franja perimetral de 500m alrededor de los límites de la presa colmada. Esta condición no se aplicará en los casos de aprovechamientos ubicados aguas arriba a una distancia mínima de 100m en dirección al sitio de depósito.
- Efectuar la caracterización física y química del agua subterránea nativa, seleccionando aquellos parámetros directamente asociados a la generación de lixiviados derivados de la presa de jales. La caracterización se debe realizar directamente en el sitio de interés o a través del muestreo en aprovechamientos hidráulicos subterráneos aledaños a la presa de jales.

#### **5.2.5 Biodiversidad y ecosistemas frágiles o únicos**

- Caracterizar el sitio, identificando la presencia de especies listadas en la NOM-059-SEMARNAT-2001, así como la ubicación de ecosistemas frágiles o únicos.
- Manejar a las especies de flora y fauna silvestres en riesgo de acuerdo a la Ley General de Vida Silvestre.
- El sitio seleccionado debe corresponder a un área que no represente riesgo a las especies definidas en la NOM-059-SEMARNAT-2001 bajo cualquier categoría de riesgo, y aquella que produzca el mínimo impacto ambiental sobre los recursos naturales.
- Definir los tipos de vegetación que serían afectados, especificando la superficie por cada tipo de vegetación, así como la densidad y abundancia relativa por especie con nombres comunes y científicos.

#### **5.3 Especificaciones para el caso supuesto**

Para este ejemplo se supone que el sitio para depósito de residuos mineros peligrosos está ubicado en el Estado de Guerrero, que de acuerdo a la clasificación topográfica de la República Mexicana se describe como terreno montañoso, considerado también como zona ciclónica conforme a la carta hidrológica de la República Mexicana (Figura 19), y que

conforme a la regionalización sísmica de la República Mexicana (Figura 20) es un estado catalogado como región sísmica. Además se plantea que a través de los estudios de caracterización del sitio se identifican elementos ambientales vulnerables o susceptibles de daño por el depósito de jales, como la presencia de acuíferos vulnerables con aprovechamientos hidráulicos dentro de una franja de 500m por lo que, en este supuesto, se debe preparar el sitio para evitar o mitigar el daño sobre los elementos identificados.

Para la preparación del sitio es indispensable asegurar que el área seleccionada es capaz de soportar y almacenar el volumen de jales proyectado, es decir, por medio de los aspectos geotécnicos se debe evaluar la competencia de la roca, su resistencia y en general sus propiedades mecánicas, para garantizar la viabilidad de uso del área como depósito de los residuos.

La preparación del sitio incluye el rescate de las especies originarias del terreno, es necesario entonces comenzar con la planeación del desmonte del sitio, definir y ubicar superficies cercanas al área de afectación con dimensiones y condiciones ambientales que permitan reubicar, trasplantar, reforestar y proteger el germoplasma nativo en una proporción de especies similar a la original, así como identificar las especies que se conservarán in situ. Cuando la capa de suelo sea retirada para ser usada en la forestación o restitución de la cubierta vegetal, el sitio de almacenamiento temporal del suelo rescatado deberá contar con medidas de protección que eviten pérdidas por erosión eólica o pluvial. El desmonte y desplome se deben realizar de forma gradual y unidireccional para permitir el desplazamiento de la fauna hacia zonas menos perturbadas, a demás es necesario continuar con el monitoreo de las especies rescatadas. Las especies o poblaciones de flora y fauna silvestres en riesgo que se localicen en el área del proyecto deberán ser protegidas mediante programas o acciones encaminadas a su reubicación, salvamento o enriquecimiento mediante viveros y criaderos, conforme lo establece la Ley General de Vida Silvestre.

#### **5.4 Diseño del depósito**

La condición, supuesta, peligrosa que los jales representan, así como la región en donde se ubicarían obligan a que el diseño de la presa incluya medidas de prevención y control a la contaminación, a través de obras de ingeniería complementarias que acrediten técnicamente que no se afectarán a las poblaciones aledañas, a los acuíferos o a los aprovechamientos hidráulicos subterráneos. Una de estas medidas consiste en impermeabilizar el sitio de depósito, dada la vulnerabilidad supuesta de acuíferos subterráneos, con lo que las opciones serían agregar una capa de material de préstamo impermeable, como arcilla compactada (figura 21), un material sintético que cumpla con esta función o una combinación de ambas. Para este ejemplo la recomendación es impermeabilizar el área del depósito de residuos con una capa de 20cm de arcilla compactada

El depósito debe ser calculado para tener la capacidad suficiente de almacenamiento de los jales. El método constructivo sugerido para este caso es aguas abajo con enrocamiento, que conforme a la NOM-141-SEMARNAT-2003 (Anexo 2) garantiza la estabilidad de la



presa de jales, figura 22. Lo ideal sería localizar algún banco de material de préstamo neutralizador, como calcita, cercano al área para conformar con este la cortina contenedora respetando el ángulo que garantice la estabilidad del depósito, ya que si la cortina contenedora se generara a partir de los mismos residuos esta representaría un riesgo de afectación para los elementos del ambiente como los acuíferos.

Figura 21: Impermeabilización de la base de la presa de jales con arcilla compactada.

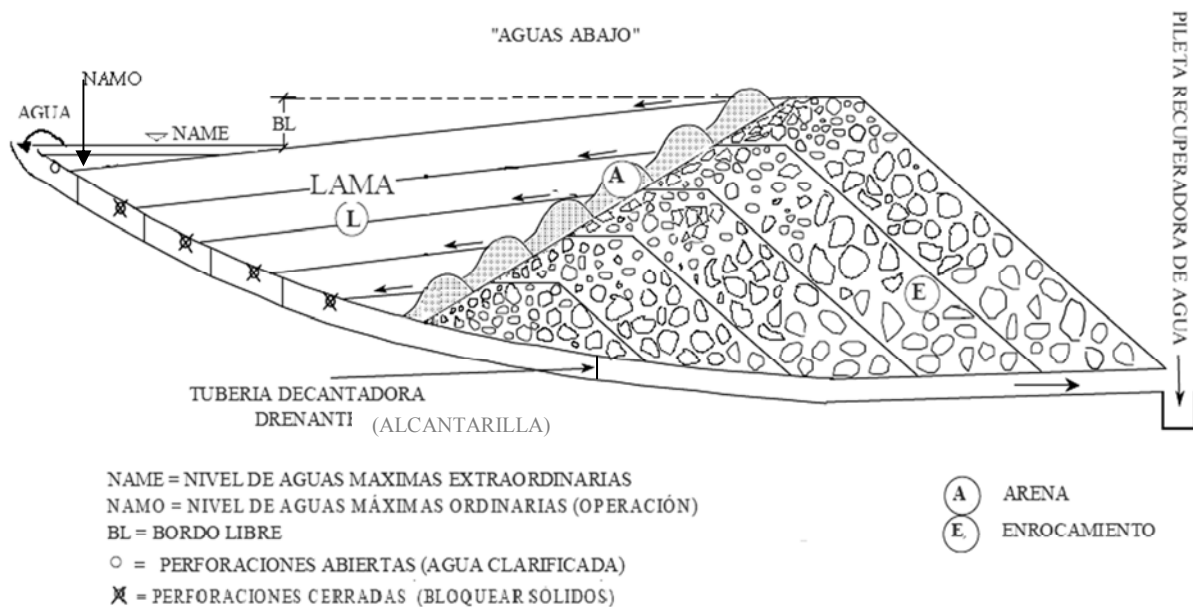


Así mismo la presa de jales debe ser diseñada para mantenerse estable en caso de una precipitación máxima extraordinaria, esto por medio de alcantarillado sección portal como sistema decantador drenante, debido a las condiciones supuestas y de acuerdo a la NOM-141-SEMARNAT-2003 (Anexo 2). Para mantener la estabilidad de la obra se requiere determinar el volumen total de agua que la presa captará durante un evento y partiendo de esto se deberán diseñar obras de retención y derivación necesarias para evitar mayor aporte de agua al depósito por escurrimientos (p. ej., canales o túneles), así como obras de excedencia que deberán calcularse para resistir fallas. El escurrimiento generado por la tormenta de diseño puede derivarse por debajo de la cortina de la presa, a través de un túnel de concreto reforzado, con base en la avenida de diseño, figura 22.

Para el caso de recirculación del agua de la presa de jales al proceso de beneficio, deberá evitarse que entre en contacto con otros cuerpos naturales de agua, por ejemplo, a través de tubería o por medio de cunetas revestidas para evitar infiltraciones, estos sistemas de recuperación deberán contemplar los escurrimientos pluviales causados por la precipitación máxima probable.

Parte de la preparación del sitio incluye realizar una excavación de limpia para eliminar toda la materia vegetal, suelos y/o fragmentos de roca sueltos en el área de cimentación de la cortina contenedora para obtener un buen contacto entre la base de la misma y la superficie del terreno natural. A demás de ser necesario identificar zonas susceptibles, como grietas abiertas en la roca o depósitos de materiales de derrumbe incrustados, y corregirlas retirando los materiales sueltos y frágiles, y/o sellando las grietas abiertas para evitar la tubificación debajo de la cortina contenedora o del bordo iniciador.

Figura 22: Método constructivo de presa de Jales: "Aguas abajo" con enrocamiento.  
Modificado de NOM-141-SEMARNAT-2003.



### 5.5 Controles dentro del depósito

La distribución de los jales deberá iniciarse por la parte interior del talud de la cortina, para permitir que los sólidos más gruesos se depositen en la parte más cercana a esta y los más finos en la parte más alejada de la misma, y así garantizar la formación del estanque alejado de la cortina, evitando de esta forma la saturación en el talud exterior de la misma. Para este caso la cortina contenedora se formará paulatinamente agregando el material de préstamo necesario, de tal manera que el vaso de almacenamiento tenga la capacidad suficiente para mantener un borde libre mínimo de 3m, esto debido a que el depósito se encontraría en una zona ciclónica, además de mantener la playa amplia de manera que la longitud de la misma sea igual o mayor a la altura de la cortina, para garantizar la estabilidad de la cortina contenedora. Simultáneamente el vaso de almacenamiento deberá ser suficiente para permitir la clarificación del agua contenida en los jales y así facilitar la extracción de la misma ya clarificada a través de las tomas del depósito de las torres decantadoras. Entonces, el agua clarificada que se recupere se deberá conducir hasta las piletas o tanques de asentamiento en donde se retendrán los sólidos que sean arrastrados, para después introducirla nuevamente al proceso de beneficio.

Durante la operación del depósito será necesario que cuando se realice el envío de jales a la presa por gravedad a través de canales o conductos abiertos, se asegure que no habrá derrames o infiltraciones.

Por las condiciones del sitio es necesario instalar líneas de piezómetros en el depósito para determinar el nivel de saturación acuosa de los jales y evitar deslizamientos o agrietamientos, para asegurar la estabilidad del talud con el monitoreo correcto y oportuno. Es recomendable instalar testigos de movimiento, sismógrafos y utilizar elemento finito como método de análisis de estabilidad (Anexo 2). Se deberán registrar periódicamente las observaciones, con el fin de correlacionar si los movimientos detectados en la estructura se deben a sismos, a sobresaturación acuosa o asentamiento del terreno, ya que pueden provocar el fallo de la estructura. Cuando se detecte riesgo de derrumbe o desborde, deberán realizarse las acciones de estabilización de los taludes y la cortina, que sean necesarias.

Periódicamente se deben realizar muestreos perimetrales de partículas, para garantizar que no se modifica la calidad del aire por su dispersión. Suponiendo que existe un centro de población cercano o zonas agrícolas, en caso de que los polvos fugitivos puedan alterar la calidad del aire se deberá cubrir el depósito de jales poco a poco, con el suelo recuperado o con materiales que permitan la fijación de especies vegetales. Lo más adecuado sería que simultáneamente a la operación de la presa se prepare la rehabilitación del área, lo que facilitará en el cierre de la misma.

Si en el área se requiere implementar programas de protección de especies en riesgo se deberán establecer registros en bitácoras de las actividades con respecto a su conservación y rescate de flora y fauna. Esto debe aplicarse desde el inicio de las actividades del proyecto, además de contar con evidencia fotográfica o videográfica y estar disponible para la autoridad competente que requiera su revisión. Las acciones de monitoreo deberán realizarse con periodicidad de seis meses.

### **5.5.1 Monitoreo**

Debido a que los jales se suponen peligrosos y a que existen aprovechamientos hidráulicos de acuíferos vulnerables dentro de una franja de 500m alrededor, el generador debe entregar a las autoridades antes de iniciar la operación de la presa de jales, un programa de monitoreo que permita evaluar la eficiencia de las acciones de protección aplicables. El programa debe contar con los siguientes elementos:

- Monitoreo de aguas subterráneas
  - a) La construcción y operación de un mínimo de dos pozos de monitoreo, uno ubicado aguas arriba de la presa y otro aguas abajo.
  - b) Para el muestreo representativo y análisis del agua subterránea, se deben considerar los parámetros directamente asociados a la generación de lixiviados derivados de la presa de jales.

- c) Los resultados del monitoreo en el pozo aguas arriba, se deberán comparar con los del pozo de monitoreo aguas abajo. Cuando los resultados de la calidad del agua monitoreada registren una elevación en el índice de contaminantes, con respecto a la calidad de agua nativa, se debe hacer del conocimiento de la autoridad competente y llevar a cabo las medidas de seguridad y saneamiento pertinentes. En el caso de que la comparación indique que no hay alteración de la calidad del agua subterránea nativa, no se requerirá de pozos de monitoreo adicionales.
  - d) Se debe realizar un muestreo semestral durante la construcción y operación del depósito.
  - e) Cada pozo de monitoreo debe contar con clave de identificación; la ubicación geográfica en coordenadas (x,y,z), ligadas a un mismo bando de referencia; el corte litológico de las formaciones atravesadas; las características contractivas; el diámetro, la profundidad total y el proyecto de terminación, así como los resultados de análisis fisicoquímicos que se realicen en este punto.
- Monitoreo de aguas superficiales
    - a) Se deben especificar los puntos de muestreo aguas arriba y aguas abajo.
    - b) Se debe indicar la técnica de muestreo y los parámetros a analizar, haciendo énfasis en aquellos que pudiesen variar a causa del depósito de jales, la periodicidad de muestreo y el número de muestras. Debe analizarse la calidad del agua superficial, al finalizar la temporada de lluvias y durante el estiaje.
    - c) Cuando los resultados de la calidad del agua monitoreada registren una elevación en el índice de contaminantes con respecto a la calidad de agua nativa, se debe hacer del conocimiento de la autoridad competente y llevar a cabo las medidas de corrección pertinentes.

## 5.6 Cierre del depósito

Cuando la presa de jales llegue al final de su vida útil se deberá cubrir con material que impida la acidificación, para no promover la formación de drenaje ácido, así como para evitar que se emitan partículas sólidas a la atmósfera debidas a la pérdida de humedad de la superficie del depósito o del talud de la cortina contenedora. La capa de material limitará el contacto de los residuos con el aire y el agua, figura 23.

Suponiendo que para este caso se resguardó el suelo y el germoplasma originarios del área, la superficie del depósito se cubrirá con estos elementos. En caso de requerir más especies vegetales para cubrir el depósito deben ser originarias de la región, para garantizar la sucesión y permanencia con un mínimo de conservación.

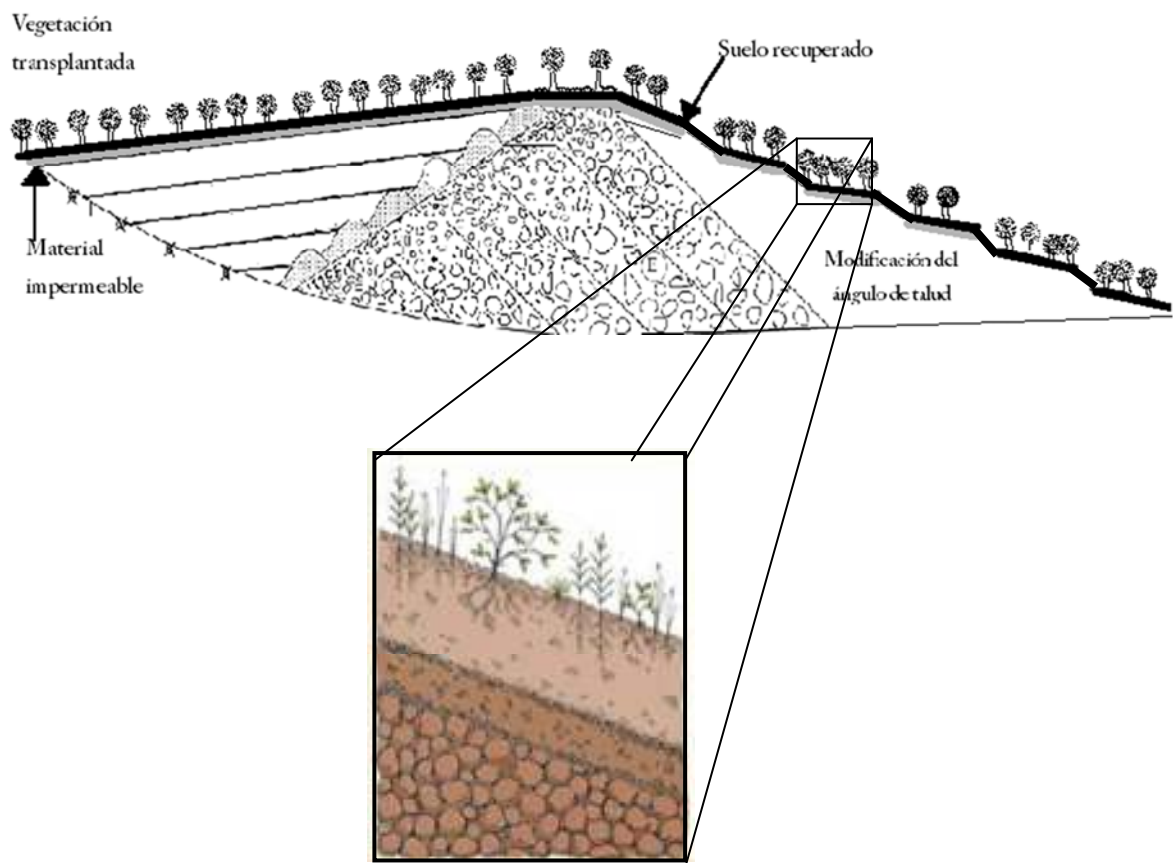
El monitoreo de aguas se debe seguir realizando, a través de un muestreo anual durante el periodo determinado por el resultado del monitoreo, a partir de la fecha de cierre definitivo de la presa de jales.

De ser necesario, los taludes de la cortina contenedora deben ser ajustados para dar una inclinación que garantice la estabilidad estática y dinámica de la misma, se debe continuar

monitoreando la estabilidad de la cortina contenedora, así como las diferentes obras desarrolladas para impedir mayor aporte de carga hidráulica al depósito, es decir los esfuerzos deberán ser enfocados en evitar un posible fallo de la presa de jales, figura 23.

Se debe mantener la bitácora y evidencia gráfica, de todas las actividades realizadas en la etapa de postoperación.

Figura 23: Cierre del depósito de residuos, con modificaciones para incorporarlo al entorno y mantener su estabilidad.



## 5.7 Alternativas de tratamiento

Conforme a la NOM-141-SEMARNAT-2003 en el inciso 5.7.2.3 se establece que cuando no sea pertinente establecer medidas que eviten la formación de drenaje ácido, se deben establecer medidas de tratamiento del mismo para evitar daños en cuerpos de agua, suelos y sedimentos, ya sea por su acidez o por contaminación con elementos tóxicos. Por lo que se plantea un segundo escenario supuesto en el que para ciertos residuos no se realizaron las pruebas predictivas para la evaluación de la peligrosidad por su toxicidad y por su potencial para generar acidez de manera oportuna, o bien, para los depósitos que ya están fuera de operación y para los cuales no se aplicaron las medidas preventivas indicadas en la norma, por lo que durante la operación de la mina o al finalizar esta, se identifica que los residuos generan drenaje ácido.

Para la situación planteada lo que corresponde es evaluar las diferentes medidas para controlar la generación de acidez. Las tecnologías de tratamiento de drenaje ácido son específicas para cada sitio y comúnmente son requeridas múltiples estrategias de remediación para poder lograr con éxito la calidad aceptable del agua para su descarga en las fuentes receptoras (ríos, arroyos, etc.) (Brown et al., 2002; Environment Australia, 1997; Evangelou, 1998; Mitchell, 2000; Skousen y Ziemkiewicz, 1996). Para la selección del tipo de tratamiento adecuado se recomienda consultar López-Pamo et al., 2002; Lottermoser, 2007; Brown et al., 2002; Environment Australia, 1997; Evangelou, 1998; Johnson y Hallberg, 2005; Mitchell, 2000; Skousen et al., 1998; Skousen and Ziemkiewicz, 1996.

En esta sección del capítulo se presenta la descripción general de las diferentes opciones de tratamiento que pueden considerarse para contrarrestar la generación de drenaje ácido.

Las técnicas para el tratamiento del drenaje ácido pueden clasificarse como activas o pasivas (Johnson y Hallberg, 2005; Lottermoser, 2007):

- Tratamiento activo: Los sistemas de tratamiento activo consisten básicamente en una planta de tratamiento del drenaje ácido en la que se regula el pH del agua de drenaje a través de diferentes reactivos como p. ej., caliza o cal. Este tipo de tratamientos requieren de la adición continua de los reactivos y de dispositivos mecánicos para mezclar los reactivos con el agua, además de mantenimiento y monitoreo activos.
- Tratamiento pasivo: Los métodos de tratamiento pasivos como los humedales se caracterizan por utilizar el flujo de agua natural, además de procesos químicos y biológicos para reducir las concentraciones de metales disueltos y para neutralizar la acidez.

Los dos sistemas de tratamiento activos y pasivos generan lodos residuales resultantes de la precipitación de los metales del drenaje ácido (Dempsey and Jeon, 2001). Estos lodos deben ser removidos del sistema de tratamiento regularmente y confinarse en sitios apropiados o tratarse metalúrgicamente para la recuperación de los metales. De hecho algunos autores consideran que la recuperación de los metales de los lodos puede pagar

parcialmente los costos de tratamiento del agua de drenaje (Miedecke et al., 1997; Lottermoser, 2007).

### 5.7.1 Tratamiento Activo

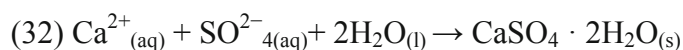
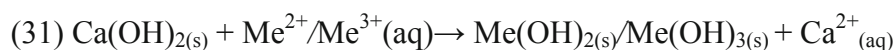
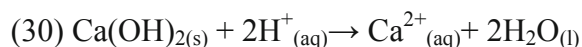
El tratamiento de neutralización activo involucra recolectar el drenaje ácido, seleccionar el o los agentes reactivos apropiados y mezclarlos con el agua. En el proceso la solución ácida es neutralizada, los metales y los sulfatos precipitan en la solución y generan lodos.

Los diferentes agentes neutralizadores (tabla 19) tienen sus ventajas y desventajas. P. ej., las ventajas de utilizar caliza incluyen un bajo costo, facilidad de uso y la formación de lodos densos y fácilmente manejables. Una de las principales desventajas es el recubrimiento de las partículas de caliza con precipitados de hierro. En las reacciones entre la caliza y el drenaje ácido los iones hidrogeno son consumidos, se generan iones de bicarbonato y los metales disueltos se transforman en productos poco solubles como sulfatos e hidróxidos (Lottermoser, 2007).

Tabla 19: Compuestos químicos comúnmente utilizados en el tratamiento del drenaje ácido (Skousen and Ziemkiewicz, 1996; Environment Australia, 1997).

Nombre común	Nombre químico	Formula química
Caliza	Principalmente carbonato de calcio	CaCO <sub>3</sub>
Cal viva	Oxido de calcio	CaO
Cal hidratada	Hidróxido de calcio	Ca(OH) <sub>2</sub>
Dolomita	Carbonato de calcio-magnesio	CaMg(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
Brucita o magnesia caustica	Hidróxido de magnesio	Mg(OH) <sub>2</sub>
Magnesita	Carbonato de magnesio	MgCO <sub>3</sub>
Ceniza de soda	Carbonato de sodio	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
Soda caustica	Hidróxido de sodio	NaOH
Amoniaco	Amoniaco anhidro	NH <sub>3</sub>
Polvo de horno		Principalmente CaO y Ca(OH) <sub>2</sub>
Cenizas volátiles de carbón		Principalmente CaCO <sub>3</sub> y CaO

La cal hidratada también es de uso seguro, fácil, efectivo y relativamente económico. La mayor desventaja es el gran volumen de lodos generados y los altos costos al inicio de la etapa de estabilización de la planta de tratamiento activo (Brown et al., 2002; Zinck and Griffith, 2000). En el proceso el ácido es neutralizado (reacción 30), los metales (Me<sup>2+</sup>/Me<sup>3+</sup>) son precipitados en forma de hidróxidos metálicos (reacción 31), y si hay suficientes sulfatos en la solución se produce yeso (reacción 32):



La neutralización con cal es eficiente en la remoción de metales de la solución como cadmio, cobre, hierro, plomo, níquel y zinc. Sin embargo, la solubilidad de los metales varía con el pH y la menor concentración de metales disueltos no se alcanza al mismo pH (Brown et al., 2002; Kuyucak, 2001). No todos los metales precipitan al mismo pH, por lo que generalmente es necesario recurrir a diferentes agentes neutralizadores junto con otros aditivos químicos para alcanzar la calidad de agua aceptable. La soda caústica es especialmente efectiva cuando el drenaje ácido contiene concentraciones elevadas de manganeso. Remover el manganeso llega a complicarse porque para ello es necesario elevar el pH arriba de 9 antes de que el manganeso precipite. La soda caústica eleva el pH arriba de 10. La mayor desventaja de la soda caústica es su costo elevado, además de los peligros asociados a la manipulación del químico y que los lodos resultan con propiedades pobres.

Se han propuesto otros tipos de roca (serpentina; Bernier, 2005) e incluso residuos industriales como cenizas volátiles de carbón o polvo de horno proveniente de la industria cementera, para el tratamiento del drenaje ácido (Canty y Everett, 2006; Pérez-López et al., 2007). Sin embargo la ceniza volátil generalmente contiene concentraciones elevadas de metales y metaloides, y la velocidad de reacción es menor comparada con la cal (Kuyucak, 2001; Lottermoser, 2007).

Generalmente la adición de agentes neutralizantes no es suficiente para reducir hasta un nivel aceptable las concentraciones de metales y metaloides en el agua, por lo que el agua requiere más tratamientos químicos para disminuir los metales y metaloides disueltos. Pueden requerirse tratamientos pasivos para mejorar aún más la calidad del agua antes de la descarga a una corriente receptora (Lottermoser, 2007).

### 5.7.2 Tratamientos pasivos

Los métodos de tratamiento pasivo se basan en procesos físicos, químicos y biológicos que modifican las condiciones de Eh y pH de los drenajes ácidos de forma que se favorezca la formación de especies insolubles y la retención de cationes metálicos (Brown et al., 2002; Lottermoser, 2007; López Pamo et al., 2002; Skousen y Ziemkiewicz 1996; Younger et al., 2002).

Una alternativa al tratamiento convencional de los drenajes ácidos de mina, tanto si las instalaciones se encuentran en operación o en abandono, lo constituyen los métodos de tratamiento pasivo, o como se mencionó pueden ser parte complementaria del proceso de eliminación de metales y metaloides de la solución, debido a su bajo costo de construcción, fácil operación y mantenimiento, y buena eficiencia en el tratamiento de aguas ácidas.



El objetivo principal del tratamiento pasivo es la supresión de la acidez, la precipitación de los metales pesados y la eliminación de los sólidos en suspensión. Para ello actúa cambiando las condiciones de Eh y pH del influente de forma que se favorezca la formación de especies insolubles que precipiten y retengan la carga contaminante.

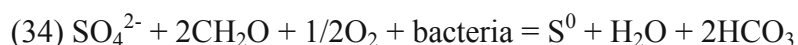
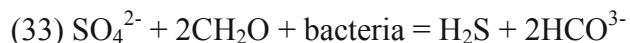
En los sistemas pasivos se recurre al uso de material alcalino para neutralizar la acidez, de sustratos orgánicos para crear ambientes reductores y al empleo de bacterias para catalizar las reacciones y acelerar los procesos que forman precipitados.

Entre los métodos pasivos que más se han utilizado destacan los humedales aerobios, los humedales anaerobios o balsas orgánicas, los drenajes anóxicos calizos (ALD, Anoxic Limestone Drains), los sistemas sucesivos de producción de alcalinidad (SAPS, Successive Alkalinity Producing Systems) y las barreras reactivas permeables cuando son aguas subterráneas (PRB, Permeable Reactive Barriers). En la práctica estos métodos se emplean solos o combinados, dependiendo del tipo de drenaje ácido y de los requerimientos de tratamiento (López Pamo et al., 2002).

#### 5.7.2.1 Humedales anaerobios o balsas orgánicas

En los humedales anaerobios la altura de la lámina de agua supera los 30cm. Esta lámina cubre un sustrato permeable de un espesor de 30-60cm formado principalmente por material orgánico (70-90% de estiércol, compost, turba, heno, aserrín, etc.), que está entremezclado o bien dispuesto sobre una capa de caliza. La finalidad del sustrato orgánico es eliminar el oxígeno disuelto, reducir el  $\text{Fe}^{3+}$  a  $\text{Fe}^{2+}$ , y generar alcalinidad mediante procesos químicos o con intervención de microorganismos. Sobre el conjunto de este sustrato se desarrolla la vegetación emergente característica de los humedales, la cual ayuda a estabilizar el sustrato además de aportar materia orgánica adicional (López Pamo et al., 2002).

Estos sistemas operan en permanente inundación, fluyendo parte del agua horizontalmente a través del sustrato orgánico. En éste, se desarrollan bacterias anaerobias sulfo-reductoras (Desulfovibrio y Desulfomaculum) capaces de utilizar su reacción con la materia orgánica del sustrato y el sulfato disuelto en el agua intersticial como fuente de energía para su metabolismo. Esta reducción bacteriana del sulfato genera ácido sulfhídrico, o azufre elemental, y alcalinidad mediante las reacciones (33) y (34), donde  $\text{CH}_2\text{O}$  es la representación genérica de la materia orgánica (Skousen et al., 1998; Hedin, 1997; Walton-Day, 1999; López Pamo et al., 2002):



En el proceso de reducción bacteriana del sulfato en ambiente anóxico también se reduce la acidez mineral potencial debida al hierro y otros metales al precipitar como sulfuros. Otra fuente de alcalinidad, también generada en el sustrato, es la disolución de la caliza al reaccionar con la acidez del influente.

La reacción de reducción del sulfato disuelto al gas sulfuro de hidrógeno (33) es básica en este sistema, el gas de sulfuro de hidrógeno puede reaccionar con los metales disueltos y como consecuencia los metales precipitan como metales sólidos de sulfuro:

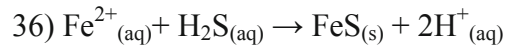
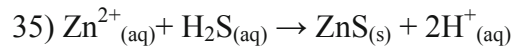


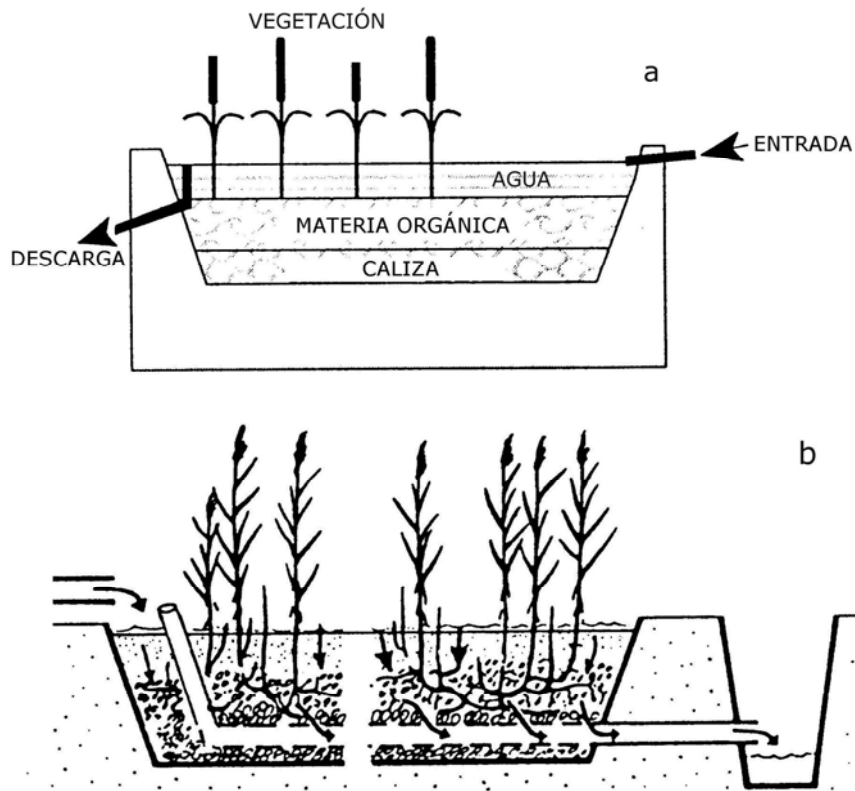
Figura 24: Esquema de humedal anaerobio. Obtenido de Sánchez-Rial y Ferreira-Centeno, 2011.



Figura 25: Humedales anaerobios, San Juan, Argentina. Obtenido de Sánchez-Rial y Ferreira-Centeno, 2011.



Figura 26: Humedal anaerobio de flujo horizontal (a) y vertical (b) (Brix, 1993 y USEPA, 2000; López Pamo et al., 2002).



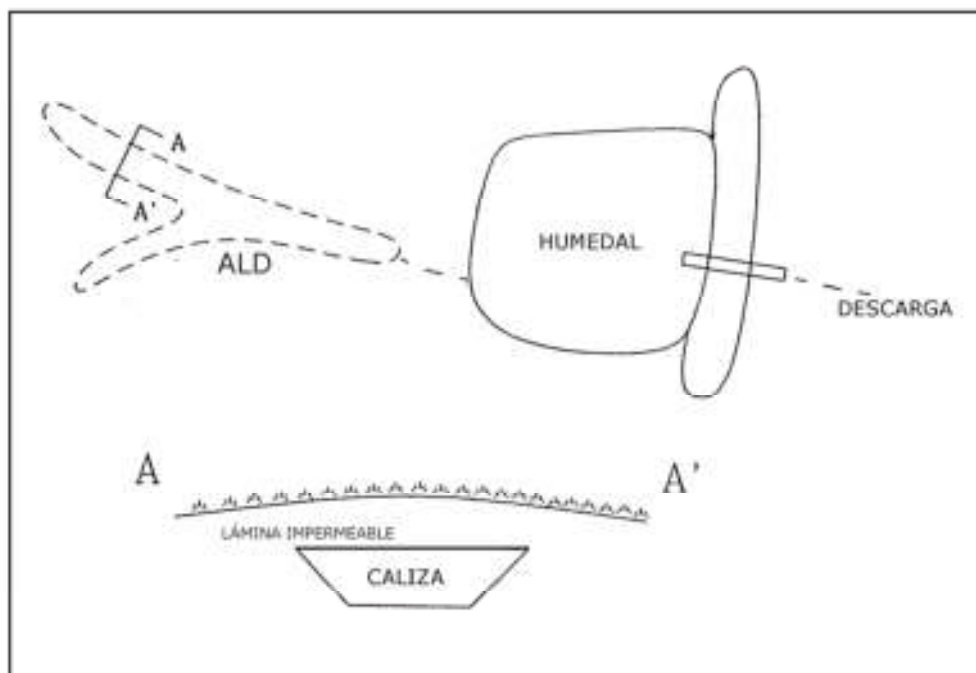
### 5.7.2.2 Drenaje anóxico calizo (ALD)

Este sistema consiste en zanjás poco profundas rellenas con grava de caliza u otro material calcáreo sellada a techo por una capa de tierra arcillosa y/o una geomembrana impermeable. La zanja se instala a 1 ó 2m de profundidad para mantener condiciones anóxicas. El drenaje ácido se hace circular por el interior de la zanja provocando la disolución de la caliza, lo que genera alcalinidad y eleva el pH del agua (Lottermoser, 2007; López-Pamo et al., 2002).

La disolución de la calcita es mayor a pH ácido y a altas presiones parciales de dióxido de carbono ( $p\text{CO}_2$ ). Ambos están intercorrelacionados, el aumento de la  $p\text{CO}_2$  provoca el descenso del pH (Evangelou, 1998). Hedin y Watzlaf (1994) determinan mediante cálculo la existencia de altas presiones parciales de  $\text{CO}_2$  en el interior de 21 dispositivos ALD, situándose entre 0,022 y 0,268 atmósferas, superior al valor medio de la  $p\text{CO}_2$  en la atmósfera (0,0035atm). El  $\text{CO}_2$  proviene de la disolución de la caliza, y el incremento de la  $p\text{CO}_2$  se debe al parcial encapsulamiento del sistema. El pH ácido que presenta el drenaje junto a estas elevadas presiones parciales de  $\text{CO}_2$  favorece la disolución de la caliza, aportando una alcalinidad el sistema mayor que si funcionara en condiciones abiertas.

En un ambiente oxidante la roca caliza termina cubierta con los productos resultantes de las diferentes reacciones con  $\text{Fe}^{3+}$  lo que provoca gran deficiencia en la producción de iones de bicarbonato. Esta desventaja puede enfrentarse utilizando un método ALD. Debido a las condiciones anóxicas del sistema se evita la precipitación de óxidos e hidróxidos, y de este modo el recubrimiento de la grava caliza, manteniéndose su eficacia como fuente generadora de alcalinidad (Brown et al., 2002; López-Pamo et al., 2002; Lottermoser, 2007; Skousen y Ziemkiewicz 1996; Younger et al. 2002).

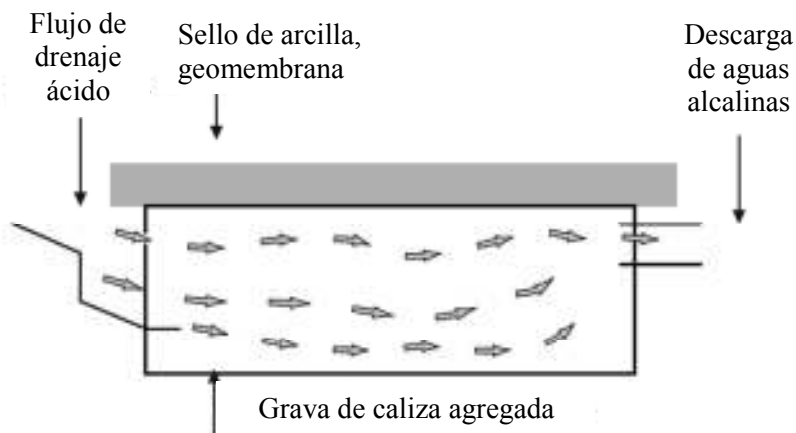
Figura 27: Tratamiento combinado compuesto por sistema ALD y humedal (Brodie et al., 1993; López Pamo et al., 2002).



El objetivo de un sistema ALD es convertir aguas con acidez neta en aguas con exceso de alcalinidad. Por lo general el agua ácida tratada en un ALD pasa a continuación a una balsa de precipitación u otro sistema aerobio (figura 27), lo que favorece la oxidación, hidrólisis, y precipitación de los oxihidróxidos metálicos (Brodie et al., 1993; Watzlaf e Hyman, 1995; Fripp et al., 2000). La alcalinidad adquirida en el ALD debe ser suficiente para contrarrestar la acidificación asociada a la hidrólisis en esta etapa del tratamiento.

Los sistemas ALD son apropiados para tratar drenajes ácidos de mina con escaso oxígeno disuelto ( $\text{OD} < 2 \text{ mg/l}$ ) y contenidos de  $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{Al}^{3+}$  inferiores a  $1 \text{ mg/l}$  (Hedin, 1997; Skousen et al., 1994). Esas concentraciones límites para el oxígeno y el  $\text{Fe}^{3+}$  sólo se encuentran en aguas provenientes de minería subterránea antes de que circulen por superficie. La existencia de  $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{Al}^{3+}$  por encima de estos límites puede inutilizar el sistema por el recubrimiento de la grava caliza y por la disminución de la porosidad del sistema, a causa de sus precipitados (López Pamo et al., 2002; Lottermoser, 2007).

Figura 28: Esquema de la sección transversal de un sistema ALD (Environment Australia, 1997; Younger et al., 2002; Lottermoser, 2007).

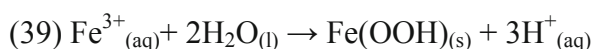
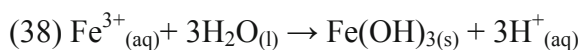


### 5.7.2.3 Humedales aerobios

En los humedales aerobios artificiales se pretende reproducir un ambiente propicio para el desarrollo de ciertas plantas (*Tipha*, *Equisetum*, carrizo, juncos, etc.), comunidades de organismos (algas, protozoos y bacterias) y musgos (*Sphagnum*), que participan en la depuración del agua (Kadlec y Knight, 1996). Estos humedales ocupan una gran superficie y tienen una capa somera de agua que inunda el sustrato sobre el que se desarrolla la vegetación. El lento fluir del agua en el humedal permite alcanzar el tiempo de retención necesario para que tengan lugar los lentos procesos depuradores del agua.

Los sistemas aeróbicos favorecen el contacto entre el agua contaminada y el aire atmosférico mediante el empleo de plantas acuáticas, al liberar éstas oxígeno por sus raíces y rizomas; para que la vegetación emergente actúe de este modo el espesor de la lámina de agua no debe superar los 30cm (Skousen et al., 1998). El sustrato oxigenado del humedal propicia la formación de un hábitat para que se desarrollen ciertas colonias de bacterias que actúan como catalizadoras en la reacción de oxidación de los contaminantes presentes en el humedal, transformando en el caso del hierro el  $\text{Fe}^{2+}$  a  $\text{Fe}^{3+}$ , el cual finalmente precipita en forma de hidróxido (López Pamo et al., 2002).

Los humedales aerobios están diseñados para incrementar la oxidación y la precipitación de metales. El hierro y el manganeso disueltos son oxidados y precipitados como hidróxidos y oxihidróxidos de hierro y manganeso, como se muestra en las siguientes reacciones (Lottermoser, 2007):



Un sistema aerobio suele consistir en una o varias celdas conectadas por las que circula el agua lentamente por gravedad, estableciéndose un flujo horizontal superficial (Figura 29-31). Para favorecer la oxigenación del agua y mejorar la eficiencia en el tratamiento se diseñan sistemas que incluyan cascadas, lechos serpenteantes y balsas de grandes superficies con poca profundidad.

Fig. 29: Disposición de las celdas en un humedal aerobio y circulación del agua en su interior (Brix, 1993 y USEPA, 2000; López-Pamo et al., 2002).

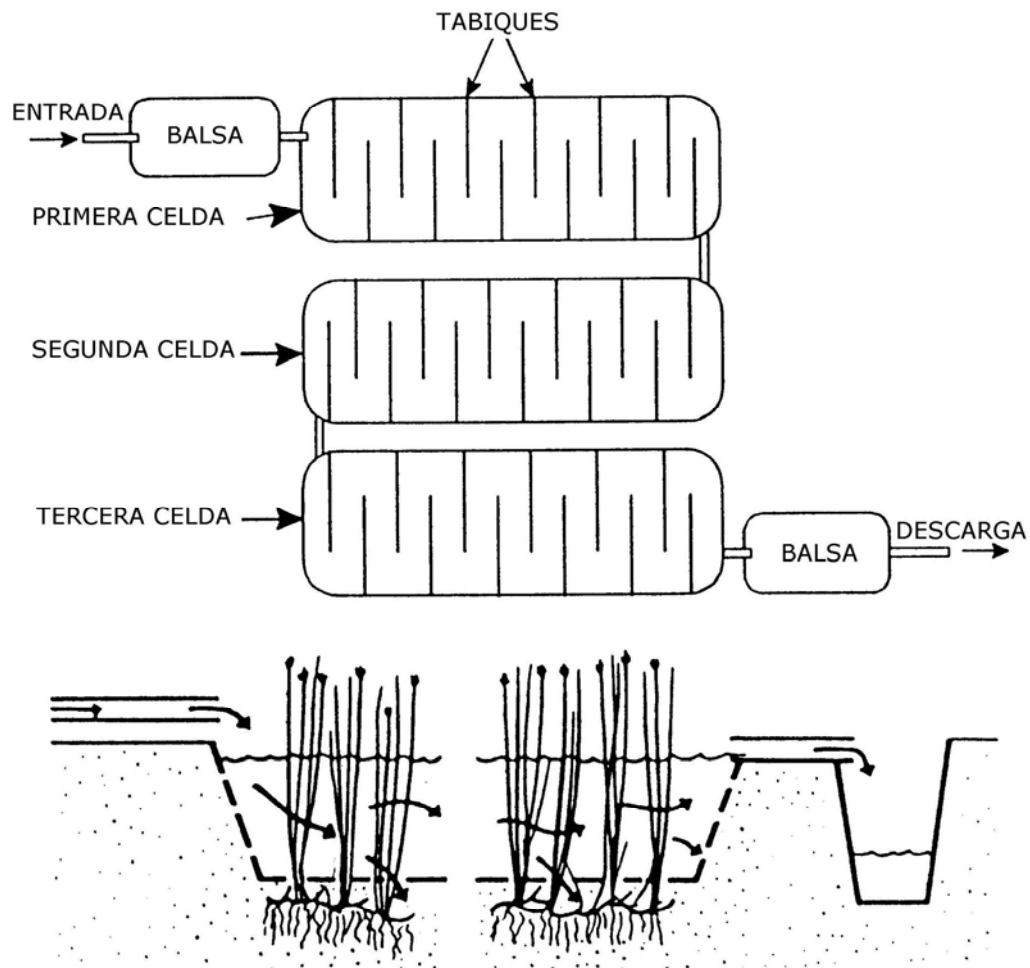


Figura 30: esquema de un humedal aeróbico. Obtenido de Sánchez-Rial y Ferreira-Centeno, 2011.



Figura 31: a) humedal aeróbico artificial (Skousen et al., 1998); b) conjunto de humedales aeróbicos artificiales escalonados (Sánchez-Rial y Ferreira-Centeno, 2011).



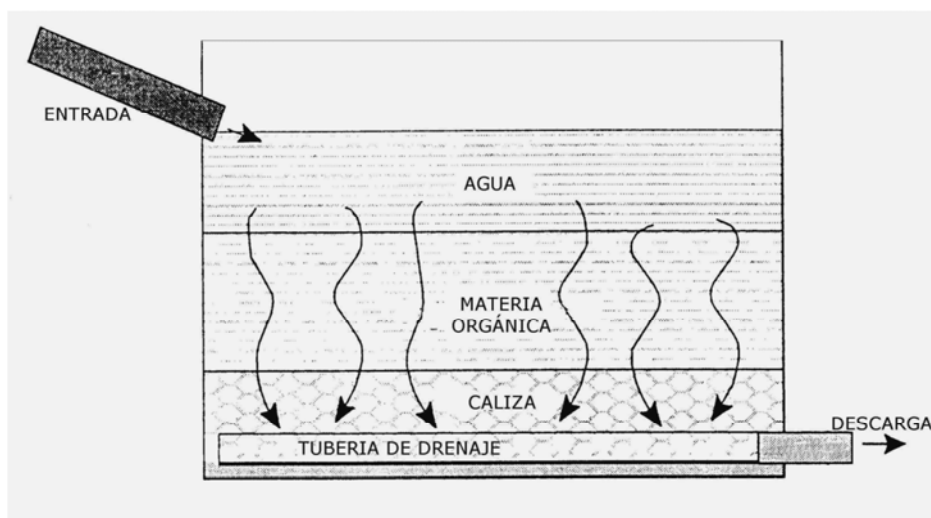
#### 5.7.2.4 Sistema de producción sucesiva de alcalinidad (SAPS)

Este sistema de tratamiento de aguas ácidas de mina fue desarrollado por Kepler y McCleary (1994) para solucionar el problema de la gran superficie que requieren los humedales anaerobios y la precipitación de los hidróxidos de Fe y Al en los sistemas ALD. Un SAPS (o humedal anaerobio de flujo vertical) se puede considerar como un sistema de tratamiento en el que se integra una balsa orgánica y un ALD. En un SAPS se buscan los objetivos de una balsa orgánica (reducción del sulfato y retención metálica) y un ALD (incrementar la alcalinidad).

Un SAPS consiste en un estanque en cuyo interior se depositan dos sustratos, uno de material alcalino y otro de compuestos orgánicos, que están sumergidos en el influente a una profundidad entre 1 y 3m, y que es drenado por la parte inferior mediante un conjunto de tubos (Figura 32). El sustrato inferior es de caliza (0,5 a 1m de espesor) y sirve para neutralizar el pH del influente. La capa superior es de material orgánico (0,1 a 0,5m de espesor) y en ella se elimina el oxígeno disuelto del agua, se reduce el sulfato y se transforma el  $Fe^{3+}$  en  $Fe^{2+}$ , evitándose la precipitación del hidróxido de  $Fe^{3+}$  sobre la capa de caliza (Skousen et al., 1998; USEPA, 2000; López Pamo et al., 2002).

La capa de materia orgánica soporta la actividad de las bacterias sulfato reductoras que reducen el sulfato disuelto a sulfuro de hidrógeno, que después precipita a los metales disueltos en forma de sulfuros sólidos, lo que resulta en la remoción de los metales de la solución (reacciones 33-36).

Figura 32: Esquema de la disposición de los sustratos y dirección del flujo de agua en un SAPS (USEPA, 2000; López Pamo et al., 2002).





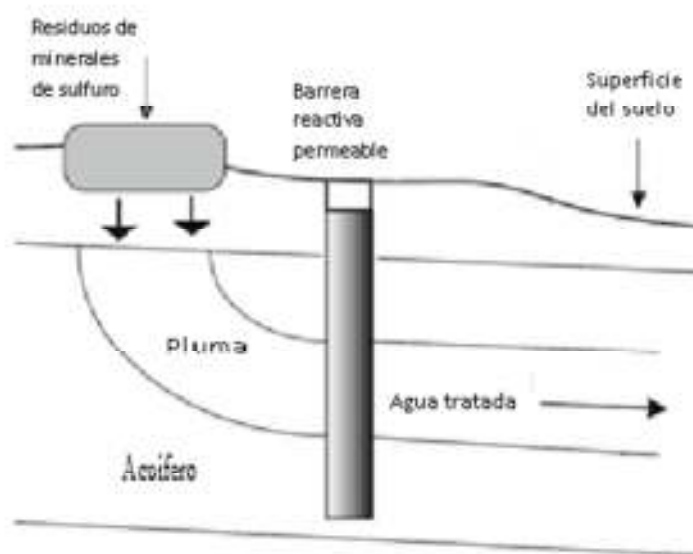
Los SAPS se diseñaron para tratar aguas ácidas con concentraciones de  $\text{Fe}^{3+}$  y Al superiores a 1mg/l. Para optimizar la reducción del sulfato y el incremento del pH en el sistema, el agua que entra por la parte superior se embalsa para conseguir condiciones de anoxia en las capas inferiores, y se fuerza a un flujo vertical a través de las capas de materia orgánica y caliza, para finalmente drenarla desde la base y conducirla a una balsa de precipitados (López Pamo et al., 2002).

Por lo general, el tratamiento de aguas ácidas en un SAPS va combinado con una balsa de oxidación/decantación o un humedal aerobio (Watzlaf y Hyman, 1995).

#### 5.7.2.5 Barreras reactivas permeables (PRB)

En el caso de que las aguas ácidas de mina afecten o se manifiesten como un flujo subterráneo, el dispositivo de tratamiento pasivo se configura como una pantalla permeable y reactiva dispuesta perpendicularmente a la dirección del flujo.

Figura 33: Esquema de la sección transversal de una barrera permeable (Jambor et al., 2000; Lottermoser, 2007)



Como cualquier otro tratamiento pasivo su objetivo es reducir la cantidad de sólidos disueltos (sulfatos y metales principalmente) e incrementar el pH. Su construcción consiste en hacer una zanja transversal al flujo, la cual se rellena con diversos tipos de materiales reactivos (caliza, materia orgánica, limaduras de Fe, etc.). Los procesos depuradores en el interior de la barrera son la reducción bacteriana de los sulfatos, la retención de los metales precipitando como sulfuros, y el incremento del pH principalmente por disolución de la caliza (López Pamo et al., 2002). También es posible implementar, además, una barrera permeable de material orgánico o agregar al flujo de agua sustancias líquidas orgánicas

como metanol (Benner et al., 2002; Lottermoser, 2007; Younger et al., 2002; Amos y Younger, 2003; Bilek, 2006).

Otras técnicas para tratar aguas subterráneas incluyen bombear el agua y tratarla en superficie (ex situ), esta es considerada poco eficiente (Lottermoser, 2007).

#### **5.7.2.6 Biorreactores**

Los biorreactores pasivos se pueden describir como tanques específicamente diseñados para reducir sulfatos; sin embargo, las zanjas también pueden ser utilizadas como biorreactores in situ (Bless et al., 2008). Los reactores utilizan materiales orgánicos y alcalinos para incrementar el pH y así lograr la remoción de sulfatos y metales del drenaje ácido. El ambiente anaeróbico de los biorreactores promueve la presencia de micro-flora y de bacterias sulfato reductoras. El ambiente reductor es generado mediante la adición al reactor de residuos orgánicos (p. ej. composta, biodiesel, restos de poda) y en ocasiones se agregan bacterias, para inocular los desperdicios con bacterias sulfato reductoras (Costa et al., 2008; Greben et al., 2009; McCauley et al., 2009; Touze et al., 2008; Lottermoser, 2007).

Los procesos de precipitación se llevan a cabo durante la actividad de generación de sulfuros y la reducción microbiológica de los sulfatos disueltos a sulfuros de hidrógeno. Los sulfuros reaccionan con los metales disueltos, generando precipitados de sulfuros sólidos insolubles. Otros mecanismos de remoción de metales que tienen lugar en el reactor incluyen adsorción de metales, precipitación de metales en forma de carbonatos e hidróxidos y retención de metales por microorganismos. La presencia de materia orgánica promueve la remoción de los metales disueltos así como la neutralización del drenaje (Gibert et al., 2005; Johnson y Hallberg, 2005).

## 5. CONCLUSIONES

Es necesaria la aplicación de las pruebas de extracción a los residuos mineros para poder identificarlos o descartarlos como peligrosos por su toxicidad. Serán considerados peligrosos si el contenido de EPT en ellos, de acuerdo a los resultados de las pruebas, sobrepasa los límites máximos permisibles de las concentraciones solubles indicadas en la NOM-157-SEMARNAT-2009.

La peligrosidad de los residuos por su potencial de generación de acidez es determinada a través de la aplicación de las pruebas estáticas y para confirmación de los resultados se recurre a la exposición de las muestras a un intemperismo acelerado por medio de pruebas cinéticas.

La aplicación de los resultados de las diferentes pruebas, en el diseño, operación y postoperación del depósito pueden evitar daños ambientales por generación de drenaje ácido.

El diseño, operación y postoperación del depósito de residuos debe ser planeado en función de los resultados de las diferentes pruebas predictivas e indicativas, conforme a la normatividad en materia de residuos mineros, para garantizar la estabilidad física y química del depósito.

El diseño adecuado del depósito, debido al conocimiento de las características geoquímicas de los residuos, evitará problemas y gastos futuros de remediación ambiental para la empresa, por trabajos de remediación ambiental y por paro de operaciones.

**Anexo 1:**  
**Método para evaluar la vulnerabilidad de un acuífero a la contaminación**  
**(NOM-141-SEMARNAT-2003)**

Para determinar el índice de vulnerabilidad del acuífero se usa la siguiente expresión:

$$V_{aq} = (G)(O)(D)$$

Donde:

V<sub>aq</sub>= Índice de vulnerabilidad del acuífero

G= confinamiento hidráulico del agua subterránea

O= granulometría y litología sobreyacente

D= profundidad del agua subterránea

Confinamiento hidráulico del agua subterránea (G). El valor del confinamiento referido a la condición de confinamiento hidráulico del agua subterránea en el sitio, se obtiene de la siguiente tabla:

Tabla 20: Confinamiento hidráulico del agua subterránea

Ocurrencia del agua subterránea	Índice
Ausente	0.0
Sugerente o artesiana	0.0
Confinada	0.2
Semi-confinada	0.4
Libre o freática	0.6
Subálvea o freática a florarte	1.0

Cuando exista duda acerca de la continuidad y las propiedades de la presumible capa confinante, se considerará la ocurrencia del agua como libre o freática.

Cuando la disponibilidad media anual del agua subterránea publicada en el Diario Oficial de la Federación indique que la unidad hidrogeológica se encuentra sobreexplotada, se considerará su confinamiento próximo menor al real (ejemplo: un acuífero artesiano se considerará confinado cuando se encuentre sobreexplotado).

Granulometría y litología sobreyacente (O). Para su determinación se usará la litología de mayor capacidad atenuante o predominante de los estratos sobreyacentes a la zona saturada. Los valores para cada tipo de litología de mayor se presentan enseguida:

Tabla 21: Granulometría y litología sobreyacente.

Estratos sobreyacentes			Índice
No consolidadas (sedimentos)	Consolidadas		
	(rocas porosas)	(rocas densas)	
Arcillas lacustres/estuarinas, suelos residuales			0.4
Limos aluviales, loess, till glacial	Lutitas, pizarras		0.5
Arenas aluviales y fluvio-glaciales	Limolitas, toba volcánica	Formaciones ígneas/metamórficas y volcánicas antiguas	0.6
Arena eólica	Areniscas	---	0.7
Gravas aluviales y eluviales	---	Lavas recientes	0.8
---	Caliche, calcarenitas	---	0.9
---	---	Calcretitas y calizas karstificadas	1.0

Profundidad del agua subterránea (D). Se utilizará el acuífero menos profundo en la evaluación de la vulnerabilidad, excepto cuando existan pequeños acuíferos colgados. Los valores en función de la profundidad son los siguientes:

Tabla 22: profundidad del agua subterránea

Profundidad	Índice
Mayor a 50m	0.60
Entre 20 y 50m	0.70
Entre 5 y menos de 20m	0.80
Menor a 5m	0.90

Sólo en los casos en que la capa sobreyacente al acuífero esté constituida por caliche, calcarenitas, lavas recientes, calcretitas o por calizas karstificadas, el índice de profundidad del agua subterránea deberá considerarse como 1.0.

En los casos en que no se cuente con datos directos para estimar la profundidad del agua subterránea, podrán elaborarse los estudios directos y específicos necesarios.

Valoración del índice de vulnerabilidad del acuífero. Se considerará un acuífero vulnerable cuando el valor de dicho índice sea mayor a 0.25.

Anexo 2: Tabla 23: Clasificación de presas de jales en la República Mexicana (NOM-141-SEMARNAT-2003)

Categoría	Sub-grupo	TOPOGRAFIA			HIDROLOGIA			SISMICIDAD			MÉTODO CONSTRUCTIVO							ANÁLISIS ESTABILIDAD					MONITOREO				SISTEMA DE CANTONADOR DRENANTE						
		TERRENO			ZONA			REGION																									
		M	L	P	C	H	S	S	P	A	C <sub>1</sub>	↑A <sub>c</sub>	↑A <sub>s</sub>	↓A <sub>F</sub>	↓A <sub>ch</sub>	↓A <sub>O</sub>	CA <sub>F</sub> <sup>+</sup>	CA <sub>F</sub> <sup>-</sup>	S <sub>1</sub>	E <sub>1</sub>	E <sub>F</sub>	P <sub>1</sub>	S <sub>F</sub>	S <sub>2</sub>	P	I	R	S	S <sub>1</sub>	C <sub>1</sub>	B <sub>1</sub>	S	
I	1	X			X			X			2	-	-	1	1	1	3	4	1	4	1	4	1	2	1	2	1	1	1	1	2	-	-
	2	X			X				X		2	4	3	1	1	1	2	3	1	3	1	3	1	2	1	3	1	2	1	2	3	-	
	3	X			X					X	2	4	3	1	1	1	1	2	1	2	1	-	-	2	-	1	-	1	2	3	4		
	4	X				X		X			2	4	3	1	1	1	2	3	1	4	1	4	1	2	1	2	1	1	1	2	3	-	
	5	X				X			X		2	4	3	1	1	1	1	2	1	3	1	3	1	2	1	3	1	2	1	2	3	4	
	6	X				X				X	2	3	2	1	1	1	1	1	1	2	1	-	-	2	-	1	-	1	2	2	3		
	7	X					X	X			2	4	3	1	1	1	1	2	1	3	1	3	1	2	1	2	1	1	1	2	3	4	
	8	X					X		X		2	3	2	1	1	1	1	1	1	2	1	2	1	2	1	3	1	2	1	2	3	4	
	9	X					X			X	2	2	1	1	1	1	1	1	1	2	1	-	-	2	-	1	-	3	2	1	2		
II	10		X		X			X			2	4	3	1	1	1	2	3	1	2	1	2	1	2	1	2	1	1	1	2	-	-	
	11		X		X				X		2	4	3	1	1	1	1	2	1	2	1	2	1	2	1	3	1	2	1	2	3	-	
	12		X		X					X	2	3	2	1	1	1	1	1	1	2	1	-	-	2	-	1	-	1	2	3	4		
	13		X			X		X			2	4	3	1	1	1	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	1	1	2	3	-	
	14		X			X			X		2	3	2	1	1	1	1	1	1	2	1	2	1	2	1	3	1	2	1	2	3	4	
	15		X			X				X	2	2	1	1	1	1	1	1	1	1	2	-	-	2	-	1	-	1	2	2	3		
	16		X				X	X			2	3	2	1	1	1	1	1	1	2	1	2	1	2	1	2	1	1	1	2	3	4	
	17		X				X		X		2	2	1	1	1	1	1	1	1	2	1	1	1	2	1	3	1	2	1	2	3	4	
	18		X				X			X	2	1	1	1	1	1	1	1	1	1	2	1	-	-	2	-	1	-	3	2	1	2	
III	19			X	X			X			1	3	2	1	1	1	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	1	1	2	-	-	
	20			X	X				X		1	3	2	1	1	1	1	1	1	2	1	2	1	2	1	3	1	2	1	2	4	-	
	21			X	X					X	1	2	1	1	1	1	1	1	1	2	1	-	-	2	-	1	-	1	2	3	4		
	22			X		X		X			1	3	2	1	1	1	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	1	1	2	4	-	
	23			X		X			X		1	2	1	1	1	1	1	1	1	2	1	2	1	2	1	3	1	2	1	2	3	4	
	24			X		X				X	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	2	-	-	2	-	1	-	1	2	2	3		
	25			X			X	X			1	2	1	1	1	1	1	1	1	2	1	2	1	2	1	2	1	1	1	2	3	4	
	26			X			X		X		1	2	1	1	1	1	1	1	1	1	2	1	2	2	1	3	1	2	1	2	3	4	
	27			X			X			X	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	2	-	-	2	-	1	-	3	2	1	2		

El número 1 corresponde a la opción más recomendable, según sea el caso.

Tabla 24: Criterios de aplicación para cada método constructivo.

Opción	Interpretación
1	Permitido
2	Permitido con condiciones (con un análisis de estabilidad)
3	Condicionado a justificación (de posible aplicación para presas ubicadas en zonas de transición)
4	La resolución depende de la elaboración de estudios adicionales dictaminados por SEMARNAT
-	Prohibido

## 6. BIBLIOGRAFÍA

- Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). 2005. Division of Toxicology. ATSDR Information Center: <http://www.atsdr.cdc.gov/es>
- Almodovar, G.R., Saez, R., Pons, J.M. and Maestre, A., 1998. Geology and genesis of the Aznalcóllar massive sulphide deposits, Iberian Pyrite Belt, Spain. *Miner Deposita* 33, pp. 111–136.
- Amos, P.W. y Younger, P.L., 2003. Substrate characterization for a subsurface reactive barrier to treat colliery spoil leachate. *Water Res* 37:108–120.
- Appelo, C. and Postman, D., 1993. *Geochemistry, groundwater pollution*. A.A. Balkema/Rotterdam/Brookfield.
- Arenas, J. M., Carrero, G., Galache, J., Mediavilla, C., Silgado, A. y Vázquez, E. M., 2001. Actuaciones realizadas tras el accidente de Aznalcóllar. *Boletín Geológico y Minero*. Vol. Especial, 35-56.
- Armenta, M.A., Villaseñor, G., Rodríguez, R., Ongley, L.K., Mango, H., 2001, The role of arsenic-bearing rocks in groundwater pollution at Zimapan Valley, Mexico: *Environ. Geol.* 40 (4–5), 571–581.
- ASTM, 2003. ASTM method D 5744-96: Standard test method for accelerated weathering of solid materials using a modified humidity cell. *Annual book of standards Vol. 11.04*, American Society for Testing and Materials. West Conshohocken, PA, p. 259-271.
- Baker, B.J. and Banfield, J.F., 2003. Microbial communities in acid mine drainage. *FEMS Microbiology Ecology* 44, 139-152.
- Bain, J.G., Blowes, D.W., Robertson, W.D. and Frind, E.O., 2000. Modeling of sulfide oxidation with reactive transport at a mine drainage site. *Journal of Contaminant Hydrology* 41, 23–47.
- Belzile, N., Chen, Y.W., Cai, M.F. and Li, Y., 2004. A review on pyrrhotite oxidation. *J. Geochem. Explor.* 84, 65–76.
- Benner, S.G., Blowes, D.W., Ptacek, C.J. and Mayer, K.U., 2002. Rates of sulfate reduction and metal sulfide precipitation in a permeable reactive barrier. *Appl. Geochem.* 17, 301–320.
- Berner, R.A., 1978. Rate control of mineral dissolution under earth surface conditions. *Am. J. Sci.* 278, 1235–1252.
- Bernier, L.R., 2005. The potential use of serpentinite in the passive treatment of acid mine drainage: batch experiments. *Environ Geol* 47, 670–684.



- Bigham, J. M., Schwertmann, U. and Pfab, G., 1996. Influence of pH on mineral speciation in a bioreactor simulating acid mine drainage. *Applied Geochemistry* 11, 845-849.
- Bilek, F., 2006. Column tests to enhance sulphide precipitation with liquid organic electron donors to remediate AMD-influenced groundwater. *Environ Geol* 49:674–683.
- Bless, D., Park, B., Nordwick, S., Zaluski, M., Joyce, H., Hiebert, R., and Clavelot, C., 2008. Operational lessons learned during bioreactor demonstrations for acid rock drainage treatment. *Mine Water Environ* 27, 241–250.
- Blowes, D.W. and Jambor, J.L., 1990. The pore-water geochemistry and the mineralogy of the vadose zone of sulfide tailings, Waite Amulet, Quebec, Canada. *Applied Geochemistry* 5, 327-346.
- Blowes, D.W., Reardon, E.J., Jambor J.L. and Cherry, J.A., 1991. The formation and potential importance of cemented layers in inactive sulfide mine tailings. *Geochimica et Cosmochimica* 55, 965.
- Boorman, R. S. and Watson, D. M., 1976. Chemical processes in abandoned sulfide tailings dumps and environmental implications for northeastern New Brunswick. *Can. Inst. Mining Metall. Bull.* 69, 86-96.
- Bowell, R.J., 1994. Sorption of arsenic by iron oxides and oxyhydroxides in soils. *Applied Geochemistry* 9, 279.
- British Columbia AMD Task Force, 1989. Acid Rock Drainage Draft Technical Guide, Volumes I and II. Report 66002/2. Prepared for the British Columbia AMD Task Force by SRK, Inc.
- Brodie, G.A., 1993. Staged, aerobic constructed wetlands to treat acid drainage: Case history of Fabius Impoundment 1 and overview of the Tennessee Valley Authority's Program. En: G. A. Moshiri (ed.), *Constructed Wetlands for Water Quality Improvement*, CRC Press, Boca Raton, 157-166.
- Brown, M., Barley, B., Wood, H., 2002. *Minewater treatment: technology, application and policy*. International Water Association Publishing, London.
- Camprubí, A. and Albison, T., 2006. Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana Volumen conmemorativo del Centenario Revisión de Algunas Tipologías de Depósitos Minerales en México. Tomo 58, núm. 1, 27-81.
- Canty, G.A., Everett, J.W., 2006. Injection of fluidized bed combustion ash into mine workings for treatment of acid mine drainage. *Mine Water Environ* 25:45–55.
- Castro-Soto, G., 2012. Los accidentes y los mineros muertos. *Otros Mundos*, A.C./Red Mexicana de Afectados por la Minería (REMA). San Cristóbal de las Casas, Chiapas, México, 1-5.

Chávez WX Jr, Walder IF and Petersen EU, 1996. Mineralogic characterization of mine materials: geochemical interpretation of pre- and post-mine sulfide and oxide paragenesis (abstract). Geol Assoc Can – Mineral Assoc Can Program Abstr. 21: A17.

Chou, L., Garrels, R.M. and Wollast, R., 1989. Comparative study of the kinetics and mechanisms of dissolution of carbonate minerals. *Chemical Geology* 78, 269-282.

Clark, K. F. y Meléndez C., 1991. Depósitos de oro y plata en México. In: *Memorias Técnicas Asociación de Ingenieros de Minas, Metalurgistas y Geólogos de México, A. C., Convención XIX*, 138-150.

Coastech Research Inc. 1989. Investigation of Prediction techniques for Acid Mine Drainage. MEND Project 1.16.1a. Canada Center for Mineral and Energy Technology, Energy, Mines, and Resources Canada. 61 pages.

Collinet, M.N. and Morin, D., 1990. Characterization of arsenopyrite oxidizing Thiobacillus. Tolerance to arsenite, arsenate, ferrous and ferric iron. *Antonie van Leeuwenhoek* 57, 237–244.

Colmer, A.R. and Hinkle, B.E., 1947. The role of microorganisms in acid mine drainage: a preliminary report. *Science* 106, 253–256.

Concas, A., Ardaubert, C., Cristini, A., Zuddas, P. and Cao, G., 2006. Mobility of heavy metals from tailings to stream waters in a mining activity contaminated site. *Chemosphere* 63, 244–253.

Corkhill, C.L. and Vaughan, D.J., 2009. Arsenopyrite oxidation - A review. *Applied Geochemistry* 24, 2342-2361.

Costa, M.C., Martins, M., Jesus, C. and Duarte, J.C., 2008. Treatment of acid mine drainage by sulphatereducing bacteria using low cost matrices. *Water Air Soil Pollut* 189:149–162.

Cox, D.P. and Singer, D.A., U. S. Geological Survey, 1986. Mineral deposits models. P. 82, 83, 90, 94, 95, 99-101, 130, 145-157, 165, 166, 176.

Csuros, M. and Csuros, C., 2002. Environmental sampling and analysis for metals. Lewis Publisher. 372 pp.

Dave, N.K., Lim, T.P., Siwik, R.S. and Blockport, R., 1986. Geophysical and biogeochemical investigations of an active sulfide tailings basin, Noranda, Quebec, Canada. In 1986 Natl. Symp. on Mining, Hydrology, Sedimentology and Reclamation, University of Kentucky, Lexington, Kentucky, 8-11 Dec., pp. 13-19.

Dempsey B.A., Jeon B.H., 2001. Characteristics of sludge produced from passive treatment of mine drainage. *Geochem Explor Environ Anal* 1:89–94.

Diaby, N., Dold, B., Pfeifer, H.R., Holliger, C., Johnson, D. B. and Hallberg, K.B., 2006. Microbial communities in a porphyry copper tailings impoundment and their impact on the geochemical dynamics of the mine waste. Society for Applied Microbiology and Blackwell Publishing Ltd, Environmental Microbiology, 1-10.

Dietz KJ, Baier M, Krämer U (1999) Free radicals and reactive oxygen species as mediators of heavy metal toxicity in plants. En Prasad MNV, Hagemeyer J (Eds.) Heavy Metal Stress in Plants: From Molecules to Ecosystems. Springer. Berlín, Alemania. pp. 73-97.

Dold, B. and Fontbote, L., 2001. Element cycling and secondary mineralogy in porphyry copper tailings as a function of climate, primary mineralogy, and mineral processing. Journal of Geochemical Exploration 74, 3–55.

Dorronsoro, C., 2009. Aznalcóllar hoy. La contaminación de los suelos a los once años del vertido. Revista de la sociedad española de mineralogía. Departamento de Edafología y Química Agrícola de la Universidad de Granada. Vol. 11, 11-13.

Druschel, G.K., Baker, B.J., Gihring, T. and Banfield, J.F., 2004. Acid mine drainage biogeochemistry at Iron Mountain, California, in review. Geochemical Transactions 5, 13-32.

Duffus, J.H., 2001. “Heavy Metals”- A Meaningless Term. Chemistry International. 23 (6). Disponible en: <http://www.iupac.org/publications/ci/2001/november/heavymetals.html>.

Duncan, D. and Bruynesteyn, A., 1979. Determination of Acid Production Potential of Waste Materials. Metalurgy Society, AIME, paper A-79-29. Published by AIME, Littleton, CO.

Ecologistas en Acción Andalucía, 2009. Crónica de una catástrofe anunciada. El desastre de las Minas de Aznalcóllar: 10 años después, Ed. Ecologistas en Acción Andalucía, 102-106.

Edwards, K.J., Bond, P.L. and Banfield, J.F., 2000. Characteristics of attachment and growth of *Thiobacillus caldus* on sulphide minerals: a chemotactic response to sulphur minerals? Environ. Microbiol. 2, 324-332.

Edwards, K.J., Bond, P.L., Druschel, G.K., McGuire, M.M., Hamers, R.J. and Banfield, J.F., 2000. Geochemical and biological aspects of sulfide mineral dissolution: lessons from Iron Mountain, California. Chem. Geol. 169, 383–397.

Environment Australia, 1997. Managing sulphidic mine wastes and acid drainage. Best practice environmental management in mining. Environment Australia, Canberra.

Evangelou, V.P., 1998. Pyrite chemistry: the key for abatement of acid mine drainage. In: Geller W, Klapper H, Salomons W (eds) Acidic mining lakes: acid mine drainage, limnology and reclamation. Springer, Heidelberg, pp 197–222.

Evanko, C.R. and Dzombak D.A., 1997. Remediation of metals-contaminated soils and groundwater. Ground-Water Remediation Technologies Analysis Center (GWRTAC) "E" Series Report. 53 pp. Disponible en: <http://www.gwrtac.org>.

Everett, A.J., 1988. Adsorption of metals by geomedia. Academic Press. San Diego, California, USA.

Ferguson, K.D., and Morin, K.A., 1991. The Prediction of Acid Rock Drainage - Lessons From the Database. In Second International Conference on the Abatement of Acidic Drainage. Conference Proceedings, Montreal, Canada. Volumes 1-4, September 16, 17, and 18.

Fortin , D., Davis, B. and Beveridge, T.J, 1996. Role of Thiobacillus and sulfate-reducing bacteria in iron biocycling in oxic and acidic mine tailings. FEMS Microbiology Ecology 21, 11-24.

Fowler, T.A., Holmes P.R. and Crundwell, F.K, 2001. On the kinetics and mechanism of the dissolution of pyrite in the presence of Thiobacillus ferrooxidans. Hydrometallurgy 59, 257.

García, C., Ballester, A., González, F., and Blázquez, M.L., 2005. Pyrite behavior in a tailings pond. Hydrometallurgy 76, 25–36.

García, C., Ballester, A., González, F., Blázquez, M.L., 2006. Microbial activity in weathering columns. Journal of Hazardous Materials 141, 565–574.

García , C., Ballester, A., González, F., Blázquez, M.L. and Acosta, M., 1996. Chemical and microbiological transformations in a pyritic tailing pond. Minerals Engineering 9, 1127-1142.

Gemmell RP, 1977. Colonization of industrial wasteland. London: Edward Arnold, England 3, pp75.

Gibert, O., de Pablo, J., Cortina, J.L. y Ayora, C., 2005. Municipal compost-based mixture for acid mine drainage bioremediation; metal retention mechanisms. Appl. Geochem. 20:1648–1657.

Gray, N.F., 1997. Environmental impact and remediation of acid mine drainage: a management problem. Environmental Geology 30, 62-71.

Greben, H.A., Baloyi, J., Sigama, J. and Venter, S.N., 2009. Bioremediation of sulphate rich mine effluents using grass cuttings and rumen fluid microorganisms. J Geochem Explor 100:163–168.

Guthrie, GD Jr, 1992. Biological effects of inhaled minerals. Am Mineral 77, 225–243.

Harris, J.R. and Ritchie, A.I.M., 1983. Runoff fraction and pollution levels in runoff from a waste rock dump undergoing pyritic oxidation. Water Air Soil Pollut. 19, 155–170.

Hedin, R., 1997. Passive mine water treatment. In the Eastern United States. CIWEM National Conference, Minewater treatment using wetlands. Newcastle, 1, 1-15.

Hesketh, A.H., Broadhurst, J.L. and Harrison, S.T.L., 2010. Mitigating the generation of acid mine drainage from copper sulfide tailings impoundments in perpetuity: A case study for an integrated management strategy. *Minerals Engineering* 23, 225–229.

Holmstrom, H., Salmon, U.J., Carlsson, E., Petrov, P. and Ohlander, B., 2001. Geochemical investigations of sulfide-bearing tailings at Kristineberg, northern Sweden, a few years after remediation. *Science of The Total Environment* 273, 111–133.

Iribar, V., Izco, F., Tames, P., Antigüedad, I. and da Silva, A., 2000. Water contamination and remedial measures at the Troya abandoned Pb–Zn–mine (The Basque Country Northern Spain). *Environ. Geol.* 39, 800–806.

Jambor, J.L., Blowes, D.W. and Ptacek, C.J. 2000. Mineralogy of mine wastes and strategies for remediation. In: Vaughan, D.J. and Wogelius, R.A. (eds) *Environmental mineralogy*, vol 2. EMU Notes in Mineralogy, European Mineralogical Union, pp 255–290.

Janzen, M.P., Nicholson, R.V. and Scharer, J.M., 2000. Pyrrhotite reaction kinetics: reaction rates for oxidation by oxygen, ferric iron, and for nonoxidative dissolution. *Geochim. Cosmochim.* 64, 1511–1522.

Johnson, D.B., 1998. Biodiversity and ecology of acidophilic microorganisms. *FEMS Microbiol. Ecol.* 27, 307–317.

Johnson D.B., Hallberg K.B., 2005. Acid mine drainage remediation options: a review. *Sci Total Environ* 338, 3–14.

Johnson, D.B. and Hallberg, K.B., 2005. Biogeochemistry of the compost bioreactor components of a composite acid mine drainage passive remediation system. *Sci Total Environ* 338:81–93.

Johnson, D.B. and McGinness, S., 1991. Ferric iron reduction by acidophilic heterotrophic bacteria. *Applied and Environmental Microbiology* 57, 207-211.

Johnson R.H., Blowes, D.W., Robertson, W.D. and Jambor, J.L., 2000, The hydrogeochemistry of the Nickel Rim mine tailings impoundment, Sudbury, Ontario: *J. Contam. Hydrol.* 41 (1–2), 49–80.

Jung, M.C., 2001. Heavy metal contamination of soils and waters in and around the Imcheon Au–Ag mine, Korea. *Applied Geochemistry* 16, 1369-1375.

Kabata-Pendias, A. and Mukherjee, A.A., 2007. *Trace Elements from Soil to Human*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 550.

Kadlec, R. and Knight, R., 1996. *Treatment wetlands*. CRC/Lewis Press. USA, 893pp.

Kepler, D. and McCleary, E., 1994. Successive alkalinity producing systems (SAPS) for the treatment of acidic mine drainage. International Land Reclamation and Mine Drainage Conference and Third International Conference on the Abatement of Acidic Drainage, Pittsburgh, April, 195-204.

Kimball, B.E., Rimstidt, J. D. and Brantley S.L., 2010. Chalcopyrite dissolution rate laws. *Applied Geochemistry* 25, 972-983.

Kuyucak, N., 2001. Acid mine drainage; treatment options for mining effluents. *Min Environ Manage* 9, 12–15.

Langmuir, D., 1997. *Aqueous environmental geochemistry*. New York: Pentice Hall, 590.  
Lapakko, K., 1993. *Mine Waste Drainage Quality Prediction: A Literature Review*. Draft Paper. Minnesota Department of Natural Resources, Division of Minerals, St. Paul, MN.

Lapakko, K., 2002. *Metal Mine Rock and Waste Characterization Tools: An Overview*. Mining, Minerals and Sustainable Development. Minnesota Department of Natural Resources, US. International Institute for Environment Development, World Business Council for Sustainable Development, 8, 9.

Larocque, A.C. L. and Rasmussen, P.E., 1998. An overview of trace metals in the environment, from mobilization to remediation. *Environmental Geology* 33, 85-91.

Lawrence, R.W., 1990. Prediction of the behavior of mining and processing wastes in the environment. *Proceedings of the Western Regional Symposium of Mining and Mineral Processing Wastes*. Doyle F. (editor). Littleton, EUA: Society for Mining, Metallurgy, and Exploration Inc., 115-121.

Lawrence, R.W. and Day, S., 1997. Chemical prediction techniques for ARD. In: *Fourth International Conference on Acid Rock Drainage, Short Course #2*. Vancouver, BC, 6-31.

Lawrence, R., Jaffe S., and L. Broughton, 1988. *In-house Development of the Net Acid Production Test Method*. Coastech Research.

Leckie, J.O., Benjamin, M.M., Hayes K., Kaufman, G. and Altman, S., 1980. Adsorption/coprecipitation of trace elements from water with iron oxyhydroxides. Rep. prepared for the Electric Power Research Institute, EPRIRP-910.

Levy, D.B., Custis, K.H., Casey, W.H. and Rock, P.A., 1997. A comparison of metal attenuation in mine residue and overburden material from an abandoned copper mine. *Applied Geochemistry* 12, 203–211.

Lide, R.D., 1997. *Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press. 78th edition. Boca Raton, FL, 2512.

Lin, Z., 1997. Mobilization and retention of heavy metals in mill-tailings from Garpenberg sulfide mines, Sweden. *Science of The Total Environment* 198, 13-31.

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

Lottermoser, B.G., 2007. *Mine Wastes: Characterization, treatment and environmental impacts*. Springer 3th ed. Berlin Heidelberg, New York, 33-89, 179-204.

Luna-Celis, L., 2008. Tesis: Mineralogía y geoquímica de los jales de la unidad minera Charcas, San Luís Potosí. Facultad de Ingeniería, UNAM, D.F., México, 21-31.

Maest, A.S., Kuipers, J.R., Travers, C.L. and Atkins, D.A., 2005. Predicting Water Quality at Hardrock Mines Methods and Models, Uncertainties, and State-of-the-Art. Kuipers & Associates and Buka Environmental. *EARTHWORKS* in Washington, DC, USA, 16-21, 26-32.

McCauley, C.A., O'Sullivan, A.D., Milke, M.W., Weber, P.A. and Trumm, D.A., 2009. Sulfate and metal removal in bioreactors treating acid mine drainage dominated with iron and aluminium. *Water Res* 43, 961–970.

McGregor, R.G., Blowes, D.W., Jambor, J.L. y Robertson, W.D., 1988. The solid-phase controls on the movility of heavy metals at the Copper Cliff tailings area, Sudbury, Ontario, Canada. *J. Contam. Hydrol.* 33, 247-271.

McGuire, M.M., Banfield, J.F. and Hamers, R.J., 2001. Quantitative determination of elemental sulfur at the arsenopyrite surface after oxidation by ferric iron: mechanistic implications. *Geochemical Transactions*.

McKibben, M.A., Tallant, B.A. and del Angel, J.K., 2008. Kinetics of inorganic arsenopyrite oxidation in acidic aqueous solutions. *Applied Geochemistry* 23, 121–135.

McSweeney, K. and Madison, F.W., 1988. Formation of a cemented subsurface horizon in sulfidic minewaste. *Journal of Enviromental quality* 17, 256-262.

Miedecke, J., Miller, S., Gowen, M., Ritchie, I., Johnston, J. and McBride, P., 1997. Remediation options (including copper recover by SX/EW) to reduce acid drainage from historical mining operations at Mount Lyell, western Tasmania, Australia. In: *Proceedings from the 4th international conference on acid rock drainage*, vol 4. Vancouver, pp 1451–1467.

Mitchell, P., 2000. Prediction, prevention, control and treatment of acid rock drainage. In: Warhurst A, Noronha L (eds) *Environmental policy in mining; corporate strategy and planning for closure*. Lewis Publishers, Boca Raton, pp 117–143.

Moses, C.O., Nordstrom, D.K., Herman, J.S. and Mills, A.L., 1987. Aqueous pyrite oxidation by dissolved oxygen and by ferric iron. *Geochim. Cosmochim.* 51, 1561–1571.

Moore, J.N. and Luoma, S.N., 1990. Hazardous wastes from largescale metal extraction. *Environment science and technology* 24, 1278-1284.

Moncur, M.C., Ptacek, C.J., Blowes, D.W. and Jambor, J.L., 2004. Release, transport and attenuation of metals from an old tailings impoundment. *Applied Geochemistry* 20, 639-659.

Muñoz, J., 1986. La Minería en México. Bosquejo Histórico. Universidad Nacional Autónoma de México. En: Quinto Centenario, Universidad Complutense de Madrid, 11, 145-156. Disponible en: <http://revistas.ucm.es/index.php/QUCE/article/view/QUCE8686220145A/1787>

Nesbitt, H.W., Muir, I.J. and Pratt, A.R., 1995. Oxidation of arsenopyrite by air and air-saturated, distilled water and implications for mechanisms of oxidation. *Geochimica et Cosmochimica*, 59, 1773–1786.

Nevada Mining Association, 1996. Meteoric Water Mobility procedure (MWMP), Standardized column percolation test procedure. Nevada Mining Association, Reno, NV, 5p.

Nicolson, R. V. and Scharer, J. M., 1994. Laboratory studies of pyrrhotite oxidation kinetics. In: Alpers C.N. and Blowes, D.W. (eds.): *Environmental Geochemistry of Sulfide Oxidation*. ACS Symposium Series. Washington D. C., V. 550, 14 - 30.

Nies, D.H., 1999. Microbial heavy-metal resistance. *Applied Microbiology and Biotechnology* 51: 730-750.

NMX-B-021-1982. Determinación de las Formas de Azufre en el Carbón. Secretaría de Comercio y Fomento Industrial. Norma mexicana. Dirección general de normas.

NMX-B-400-1970. Método de análisis químico para la determinación gravimétrica de azufre en minerales de hierro. Secretaría de Comercio y Fomento Industrial. Norma mexicana. Dirección general de normas.

NOM-052-SEMARNAT-2005: Que establece las características, el procedimiento de identificación, clasificación y los listados de los residuos peligrosos. Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales, México D.F. México, 32 pp.

NOM-141-SEMARNAT-2003: Que establece el procedimiento para caracterizar los jales, así como especificaciones y criterios para la caracterización y preparación del sitio, proyecto, construcción y operación y post-operación de presas de jales. Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales, México D.F. México, 30 pp.

NOM-155-SEMARNAT-2007, Que establece los requisitos de protección ambiental para los sistemas de lixiviación de minerales de oro y plata. Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales, México D.F. México, 27 pp.



Nordstrom, D. K., 2011. Hydrogeochemical processes governing the origin, transport and fate of major and trace elements from mine wastes and mineralized rock to surface waters. *Applied Geochemistry* 26, 1777-1791.

Nordstrom, D. K. and Alpers, C.N., 1999. Geochemistry of acid mine waste. In: Plumlee, G. S. and Logsdon, M. J. (Eds.). *Reviews in Economic Geology. The environmental geochemistry of ore deposits. Part A: Processes, techniques, and health issues*, v, 6A, 133 – 160.

Nordstrom, D. K. and Ball, J. W., 1986. The geochemical behavior of aluminum in acidified surface waters. *Science* 232, 54-56.

Nordstrom, D.K. and Southam, G., 1997. Geomicrobiology of sulfide mineral oxidation. *Rev. Mineral. Geochem.* 35, 361–390.

Pérez-López, R., Nieto, J.M., Álvarez-Valero, A.M., Ruiz de Almodóvar, G., 2007. Mineralogy of the hardpan formation processes in the interface between sulfide-rich sludge and fly ash: applications for acid mine drainage mitigation. *Amer Mineral* 92,1966–1977.

Pérez-López, R., Nieto, J.M., Ruiz de Almodóvar, G., 2007. Immobilization of toxic elements in mine residues derived from mining activities in the Iberian Pyrite Belt (SW Spain): laboratory experiments. *Appl Geochem* 22,1919–1935.

Plumlee, G. S., 1999. The environmental geology of mineral deposits. In: Plumlee, G. S. and Logsdon, M. J. (Eds.) *Reviews in Economic Geology. The environmental geochemistry of ore deposits. Part A: Process, Techniques and Health Issues*, v. 6A, 71-116.

Price, W.A., 1997. DRAFT Guidelines and Recommended Methods for the Prediction of Metal Leaching and Acid Rock Drainage at Minesites in British Columbia. British Columbia Ministry of Employment and Investment, Energy and Minerals Division, Smithers, BC, 42-46.

Province of British Columbia, 1992. Waste Management Act: Special Waste Regulation. Schedule 4, Parts 1 and 2, Queen's Printer, Victoria, BC, 72-79.

Ramírez, S., 1884. La riqueza minera de México. Oficina Tipográfica de la Secretaría de Fomento, 21-58. Disponible en:  
<http://cdigital.dgb.uanl.mx/la/1080006385/1080006385.html>

Ramos-Arroyo, Y.R., Hansen, A.M. y Siebe-Grabach, C., 2006. Simulación de los procesos geoquímicos en jales mineros. *Ingeniería Hidráulica en México* 21, 87-100.

Rimstidt, J. D., Chermak, J. A. and Gagen, P. M., 1994. Rates of reaction of galena, sphalerite, chalcopyrite and arsenopyrite with Fe(III) in acidic solutions. In: Alpers C. N. and Blowes, D. W. (Eds.): *Environmental Geochemistry of Sulfide Oxidation*. ACS Symposium Series. Washington D. C., V 550, 2-13.

Rimstidt, J.D. and Vaughan, D.J., 2003. Pyrite oxidation: a state-of-the-art assessment of the reaction mechanism. *Geochimica et Cosmochimica* 67, 873–880.

Romero, F.M., Armienta, M.A. and González–Hernández, G., 2007, The solid–phase control on the mobility of potentially toxic elements in an abandoned lead/zinc mine tailings impoundment, Taxco, México: *Appl. Geochem.* 22: 109–127.

Romero, F.M., Armienta, M.A., Gutiérrez, M.E. y Villaseñor, G., 2008. Factores geológicos y climáticos que determinan la peligrosidad y el impacto ambiental de los jales mineros. *Rev. Int. Contaminación Ambiental* 24, 43-54.

Romero, F.M., Prol-Ledesma, R.M., Canet, C., Núñez-Alvares., L. and Pérez-Vázquez, R., 2010, Acid drainage at the inactive Santa Lucia mine, western Cuba: Natural attenuation of arsenic, barium and lead, and geochemical behavior of rare earth elements, *Applied Geochemistry* 25, 716–727.

Sánchez-Rial, J.E. y Ferreira-Centeno, J.P., 2011. DRENAJES ÁCIDOS DE MINA: Alternativas de tratamiento. Secretaría de Minería de Córdoba – Argentina. En: Ministerio de Industria, Comercio y Trabajo de Córdoba; Ciencia y Tecnología para el Desarrollo - CYTED, Editores. Medio ambiente subterráneo y sustentabilidad - CYTED 13. Actas de la Reunión de Oruro–Bolivia. Primera Edición – Córdoba – Argentina. 25-46. Disponible en: <http://cerena.ist.utl.pt/masysnet/books/ContamDeAguasSubterranneas.pdf>

Sand, W., 1989. Ferric iron reduction by *Thiobacillus ferrooxidans* at extremely low pH-values. *Biogeochemistry* 7, 195-201.

Seal, R.R., II and Hammarstrom, J.M., 2003. Geoenvironmental models of mineral deposits: examples from massive sulfide and gold deposits: *Environmental Aspects of Mine Wastes*, J. L. Jambor, D. W. Blowes, and A. I M. Ritchie (eds.) Mineralogical Association of Canada Short Series, v. 31, 11-50.

Schippers, A., Kock, D., Schwartz, M., Böttcher M.E., Vogel, H. and Hagger M., 2007. Geomicrobiological and geochemical investigation of a pyrrhotite-containing mine waste tailings dam near Selebi-Phikwe in Botswana. *Journal of Geochemical Exploration* 92, 151–158.

Sheppard SC, 1998. Geophagy: who eats soil and where do possible contaminants go? *Environ Geol.* 33, 109–114.

Shu, WS, Zhang, ZQ, Lan, CY and Wong, M.H. 2001. Acidification of lead/zinc mine tailings and its effect on heavy metal mobility. *Environment International*, 26: 389-394.

Silverman, M.P. and Ehrlich, H.L., 1964. Microbial formation and degradation of minerals. *Adv. Appl. Microbiol.* 6, 153–206.

Simón, M., Ortiz, I., García, I., Fernández, E., Fernández J., Dorronsoro C., y Aguilar, J., 1998. El desastre ecológico de Doñana. Dpto. de Edafología y Química Agrícola. Facultad de Ciencias. Universidad de Granada. Edafología. Volumen 5, 153-161.

Singer, P.C., Stumm, W., 1970. Acidic mine drainage: the rate determining step. *Science* 167, 1121-1123.

Singleton, G.A. and L.M. Lavkulich, 1978. Adaption of the Soxhlet Extractor for Pedologic Studies. *Soil Science Society of America Journal*, Vol. 42, 984-986.

Skousen, J., Rose, A., Geidel, G., Foreman, J., Evans, E., Hellier, W. y miembros de Avoidance and Remediation Working Group, 1998. Handbook of technologies for avoidance and remediation of acid mine drainage. Published by The National Mine Land Reclamation Center located at West Virginia University in Morgantown, West Virginia. 140pp.

Skousen J, Simmons, J. Mc Donald, L. M. and Ziemkiewicz, P., 2002. Acid-Base Accounting to predict post-mining drainage quality on surface mines. *J. Environ. Qual.* Vol. 31, 6. 2034-2044.

Skousen J.G., Ziemkiewicz P.F. (compilers), 1996. Acid mine drainage control and prevention. West Virginia University, National Mine Land Rehabilitation Center, Morgantown.

Smith, A., 1997. Waste rock characterization. In *Mining Environmental Handbook*, J.J. Marcus, ed. London, Imperial College Press. 287-293.

Smith, A. and Bridges J.B., 1991. Some Considerations in the Prediction and Control of Acid Mine Drainage Impact on Groundwater From Mining in North America. In: *Proceeding of the EPPIC Water Symposium*, Johannesburg, 16-17.

Sobek, A.A., Schuller, W.A., Freeman, J.R. Smith, R.M. 1978. Field and Laboratory Methods Applicable to Overburden and Minesoils. EPA 600/2-78-054.

Southam, G. and Beveridge, T.J., 1992. Enumeration of thiobacilli within pH-neutral and acidic mine tailings and their role in the development of secondary mineral soil. *Applied and Environmental Microbiology* 58, 1904- 1912.

Sposito, G. 1989. *The chemistry of soils*. Oxford: Oxford University Press, 227.

Stumm, W. and Morgan, J.J., 1981. *Aquatic chemistry*. Second Edition. New York: John Wiley & Sons, 796.

Touze, S., Battaglia-Brunet, F. and Ignatiadis, I., 2008. Technical and economical assessment and extrapolation of a 200-dm<sup>3</sup> pilot bioreactor for reduction of sulphate and metals in acid mine waters. *Water Air Soil Pollut* 187, 15–29.

Tremblay, G.A. and Hogan, C.M., 2000. MEND Manual Volume 3 - Prediction MEND 5.4.2c Canadian Centre for Mineral and Energy Technology.

U.S. Environmental Protection Agency (EPA) 530-R-94-036, NTIS PB94-201829, 1994. Technical Document Acid Mine Drainage Prediction. U.S. Environmental Protection Agency Washington, D.C. 13-24. Disponible en:  
<http://water.epa.gov/polwaste/nps/upload/amd.pdf>

Van, B.N., 1973. Dissolved aluminum in acid sulfate soils and in acid mine waters. Soil Sci. Soc. Am. Proc. 37, 694--697.

Vogely W.A., 1976. Economics of the mineral industries (a series of articles by specialists). Seeley W. Hudd Series. American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers, Inc. New York. 3rd Edition, 511-640.

Volke-Sepúlveda, T., Velasco-Trejo, J.A. y De la Rosa-Pérez D.A., 2005. Suelos contaminados por metales y metaloides: muestreo y alternativas para su remediación. Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales. Instituto Nacional de Ecología. Primera edición, 23, 26, 31-36, 121-131.

Walder, I., Schuster, P., 1998. Acid Rock Drainage. In: SARB Consulting, Inc. Environmental geochemistry of ore deposits and mining activities. Short course notes. Albuquerque, New Mexico.

Walton-Day, K., 1999. Geochemistry of the processes that attenuate acid mine drainage in wetlands. En: G.S. Plumlee and M.J. Logsdon (eds.), The environmental geochemistry of mineral deposits. Reviews in Economic Geology, SEG, Littleton, CO. USA. (6A), 215-228.

Water Resources Control Board, State of California (WRCB), 1990. Report to the Legislature on Acid-Generation Potential Tests, 90-18 CWP. Written by Richard Humphreys, Division of Clean Water Programs.

Williamson N.A., Johnson M.S. and Bradshaw A.D., 1982. Mine wastes reclamation London: Mining Journal Books.

Yunmei, Y., Yongxuan, Z., Williams-Jones, A.E., Zhenmin, G. and Dexian, L., 2004. A kinetic study of the oxidation of arsenopyrite in acidic solutions: implications for the environment. Applied Geochemistry 19, 435–444.

Younger, P.L., Banwart, S.A., and Hedin, R.S., 2002. Mine water; hydrology, pollution, remediation. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.

Zinck, J.M. and Griffith, W.F., 2000. An assessment of HDS-type lime treatment processes – efficiency and environmental impact. In: Proceedings from the 5th international conference on acid rock drainage, vol 2. Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, Littleton, pp 1027–1034.

Páginas de internet consultadas:

- Tailings Info

<http://www.tailings.info/knowledge/accidents.htm>

- Cámara Minera de México (CAMIMEX)

<http://www.camimex.org.mx/>

[http://www.camimex.org.mx/admi+n/images\\_informes/08\\_51\\_completo2011.pdf](http://www.camimex.org.mx/admi+n/images_informes/08_51_completo2011.pdf)

- Guía Ambiental para el Manejo de Drenaje Ácido de Minas, (GAMDAM).  
Disponible en:

<http://www.minem.gob.pe/minem/archivos/file/DGAAM/guias/manedrenaje.PDF>

- Higuera, P. y Oyarzun R. Curso de Minería y Medio Ambiente.

<http://www.uclm.es/users/higuera/mam/index.htm>

<http://www.uclm.es/users/higuera/MAM/MMAM5.htm>

- INAP: The International Network for Acid Prevention

[http://www.gardguide.com/index.php/Main\\_Page](http://www.gardguide.com/index.php/Main_Page)

[http://www.gardguide.com/index.php/Table\\_5-1](http://www.gardguide.com/index.php/Table_5-1)

- Mills, C., Robertson, A. y Shaw S. Acid Rock Drainage at Environment.

<http://www.technology.infomine.com/enviromine/ard/home.htm>

[http://technology.infomine.com/enviromine/ard/acid-base%20accounting/metal\\_leaching.htm](http://technology.infomine.com/enviromine/ard/acid-base%20accounting/metal_leaching.htm)

<http://technology.infomine.com/enviromine/ard/Acid-Base%20Accounting/acidbase.htm>

<http://technology.infomine.com/reviews/covers/welcome.asp?view=full>

- Programa DANZA, Fundación Chile

[http://www.programadaza.cl/#!Noticia\\_2/c6jc](http://www.programadaza.cl/#!Noticia_2/c6jc)

<http://www.fundacionchile.com/publicaciones/pruebas-de-laboratorio-para-la-prediccion-drenaje-acido-en-zonas-aridas/>