

III. MARCO TEÓRICO

3.1 Generalidades

México es un país minero por tradición, desde épocas prehispánicas hasta la actualidad sigue contando con un gran potencial tanto en minerales metálicos (plata, plomo, zinc, cobre), como no metálicos (fluorita, yeso, azufre, barita). Entre los principales tipos de yacimientos metálicos que se han explotado tanto en minas subterráneas como a cielo abierto, están: yacimientos tipo vetas epitermales (Taxco, Guanajuato, Pachuca, Zacatecas, Santa Bárbara, etc.), yacimientos tipo skarn (Charcas, Zimapán, La Paz, Concepción del Oro, etc), yacimientos tipo sulfuros masivos vulcanogénicos (Tizapa, Rey de Plata, etc), yacimientos tipo pórfido cuprífero (La Caridad, Cananea, etc).

Económicamente los depósitos de sulfuros masivos vulcanogénicos representan una de las principales fuentes de cobre, zinc, plomo, plata y oro y se encuentran dentro de los principales objetivos de exploración para estos metales (Lydon, 1988). En México este tipo de yacimientos ha generado cantidades significativas de Zn, Pb, Cu, Ag, Au y Ba (Miranda-Gasca, 1995). Los recientes descubrimientos de este tipo de yacimientos en México de tonelaje significativamente mayor que los previamente explorados, han renovado el interés por este tipo de yacimientos.

La concentración o beneficio de yacimientos de sulfuros metálicos implica la generación de jales, que contienen cantidades variables de pirita (FeS_2), pirrotita (Fe_{1-x}S), galena (PbS), esfalerita (ZnS), calcopirita (FeCuS) y arsenopirita (FeAsS), que son la fuente de elementos potencialmente tóxicos (EPT) como el As, Cd, Pb, Cu, Zn, etc. (Romero et al. 2003).

Históricamente, los jales generados fueron depositados en los alrededores de las minas de acuerdo a los lineamientos en uso que, en general, no incluían aspectos de protección ambiental. Bajo estas condiciones se convirtieron en fuentes potenciales de contaminación de sitios mineros que operaron sin medidas adecuadas de control y que han afectado los suelos y sedimentos de los alrededores.

En la actualidad la industria minera debe desarrollarse bajo el concepto de Desarrollo Sustentable y por tanto debe de cumplir con leyes ambientales de cada país y con las exigencias de la comunidad internacional, teniendo como un rubro importante la conservación del medio ambiente, para lo que se han implementado diversas tecnologías aplicadas al tratamiento y almacenamiento de los jales (Camero, 2000).

En México, con la publicación de la Norma Oficial Mexicana NOM-141-SEMARNAT-2003¹ el 13 de septiembre de 2004, las empresas mineras, actualmente están obligadas a depositar sus jales en presas diseñadas para reducir el riesgo para el ambiente y la salud, ya que su cumplimiento exige considerar tanto la seguridad estructural de la obra, así como los aspectos relacionados con la estabilidad geoquímica de los residuos.

En la actualidad existen zonas mineras en explotación en diversos estados de México tales como: Durango, Zacatecas, San Luis Potosí, Guerrero, Hidalgo, Sonora, Sinaloa, Coahuila, Guanajuato, Baja California, Michoacán, Oaxaca, Nayarit, Querétaro y Chihuahua. En la última década se han realizado distintos estudios para conocer el grado de contaminación asociado a su operación. Por ejemplo en Zimapán, Hidalgo, se han efectuado investigaciones acerca del origen del arsénico en el agua subterránea (Armienta et al., 1997). En San Luis Potosí se han determinado las concentraciones de As y metales pesados en suelo y vegetales aledaños a depósitos de jales (Castro-Larragoitia et al., 1997). En Baja California Sur se evaluó la potencial contaminación por arsénico de los desechos mineros de minas de oro y plata hacia el agua subterránea (Carrillo y Drever, 1998). En el distrito minero de Guanajuato se ha estudiado la presencia de metales pesados en ríos como resultado de la actividad minera (Ramos, 2004). En Taxco, Guerrero se ha estudiado el fenómeno de drenaje ácido en jales y su impacto en el entorno (Romero et al, 2007, 2008, 2009, 2010).

¹ Norma Oficial Mexicana 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 post-operación de presas de jales.

3.2 Procesos Geoquímicos en los jales

3.2.1 Oxidación de sulfuros metálicos y generación de drenaje ácido

Los sulfuros metálicos residuales contenidos en los jales o en los afloramientos de las obras mineras utilizadas para la extracción mineral, al estar expuestos al aire y agua, se pueden oxidar con la subsecuente generación de drenaje ácido.

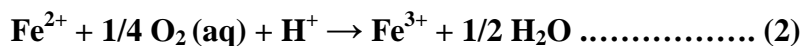
Al exponer a la intemperie a los sulfuros metálicos provenientes de yacimientos minerales formados en condiciones reductoras, e incrementar sus áreas activas por medio de la molienda –en el caso de jales-, se favorecen los procesos de oxidación; con la subsecuente generación de acidez (generación de protones H^+) y liberación de elementos potencialmente tóxicos a las fases acuosas, degradando la calidad del agua y del suelo local (Armienta et al. 2001; Bain et al. 2000; Jung 2001; Ramos-Arrollo, 2006).

La reacción de oxidación de la pirita (FeS_2), por ser el sulfuro más común que acompaña a casi todos los minerales de interés económico, se describe a continuación.

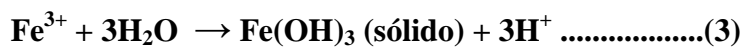


Los productos de la oxidación de la pirita son Fe^{2+} disuelto, sulfatos (SO_4^{2-}) y protones (H^+ , ión ácido), que es la medida de la acidez generada.

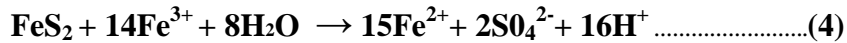
En presencia de suficientes oxidantes, ocurre la reacción 2



Si las condiciones de acidez lo permiten (pH superior a 3.5) se precipita el hidróxido férrico, que es lo que le da el color amarillo-café a los jales o rocas oxidadas.



Algunos cationes férricos que no precipitan, pueden seguir oxidando adicionalmente la pirita:



3.2.2 Neutralización

La oxidación de sulfuros metálicos, no siempre genera drenaje ácido (DA), ya que la generación del DA está en función del balance entre los minerales generadores de acidez (sulfuros) y los minerales consumidores potenciales de acidez (carbonatos, hidróxidos y aluminosilicatos).

El proceso mediante el cual se consume ácido se denomina neutralización, en general cuando la capacidad neutralizadora de ácido sobrepasa a la generadora de ácido se consumirán todos los protones y el agua que drene del depósito tendrá un **pH** cercano al neutro.

Los minerales más comunes que consumen acidez (protones H^+) al disolverse son los carbonatos y de ellos el más importante la calcita (CaCO_3), pero hay otros minerales que comúnmente se encuentran en los jales y consumen protones H^+ , pero tienen una reactividad relativamente menor con relación a los carbonatos (Tabla 3.1).

3.2.2.1 Disolución de carbonatos e hidróxidos metálicos

Las reacciones que involucran la disolución de carbonatos (reacción 5) en los jales pueden mantener las condiciones de pH cercanas a las neutras y controlar la liberación y transporte de elementos potencialmente tóxicos.

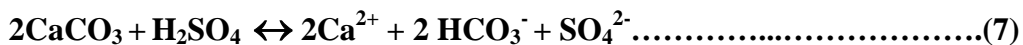


Tabla 3.1.-Minerales agrupados de acuerdo a su capacidad de neutralización de acidez (Jambor, 2000)

Minerales típicos	Reactividad relativa
Calcita, Aragonita, Dolomita, Brucita.	1
Anortita, Nefelita, Olivino, Granate, Jadeita Leucita, Spodumeno, Diopsida, Wollastonita.	0.6
Epidota, Zoisita, Enstatita, Hiperstena Augita, Hedenbergita, Hornblenda. Glaucofano, Tremolita, Actinolita, Antofilita Serpentina, Crisolita, Talco, Clorita, Biotita.	0.4
Albita, Oligoclasa, Labradorita, Vermiculita Montmorillonita, Gibbsita, Caolinita.	0.02
Feldespató-K, Muscovita.	0.01
Cuarzo, Rutilo, Zircón.	0.004

La disolución de la calcita se efectúa rápidamente y el pH resultante de la solución varía entre 6.5 y 7.5. Esta disolución incrementa la cantidad de carbonatos en solución (Jambor 1994; Dold 2002).

Se ha reportado que para neutralizar un mol de ácido sulfúrico puede necesitarse de uno a dos moles de CaCO_3 , dependiendo si se forman carbonatos o bicarbonatos como producto final (Dold, 2003).



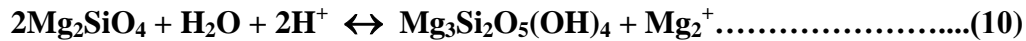
Cuando los carbonatos se agotan, el consumo de acidez se da a través de algunos hidróxidos metálicos como $\text{Al}(\text{OH})_3$ y el $\text{Fe}(\text{OH})_3$, de acuerdo a las reacciones 8 y 9.



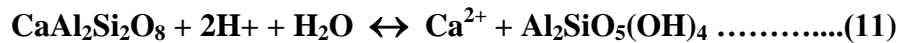
3.2.2.2 Alteración de aluminosilicatos

Bajo condiciones de pH muy bajo, después de que los carbonatos e hidróxidos han sido consumidos, empieza la disolución de los aluminosilicatos. La disolución de muchos aluminosilicatos consume iones H^+ y contribuye con cationes (Ca, Mg, Fe, Na, K, Si Y Al) (Jambor 1994; Dold 2002).

En la literatura se reportan las siguientes reacciones de alteración de aluminosilicatos comunes (Faure, 1998).



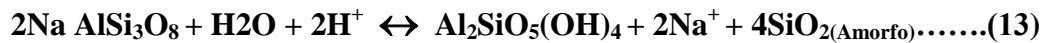
Olivino Serpentinita



Anortita Caolinita



Microclina Caolinita



Albita Caolinita

3.3 Actividad bacteriana

Se reconoce que ciertas bacterias pueden acelerar la velocidad de oxidación incrementando con ello la velocidad de generación de ácido. La bacteria *Thiobacillus ferrooxidans* es

capaz de oxidar compuestos de azufre reducidos, así como oxidar el hierro ferroso en férrico (que entonces puede actuar como oxidante). Otras bacterias conocidas como participantes o acelerantes de la oxidación de los minerales sulfurosos son: Thiobacillus thiooxidans y Sulfolobus. La velocidad con la cual ocurre la oxidación bacteriana depende de los siguientes parámetros: Temperatura, pH, nutrientes, área superficial del mineral sulfuroso, disponibilidad de oxígeno y de dióxido de carbono.

Por tanto, la oxidación continua puede crear condiciones ideales para el crecimiento de las bacterias oxidantes. La producción de H^+ y la consiguiente disminución del pH, hasta un nivel adecuado para las bacterias que oxidan el sulfato y el hierro, la producción de hierro férrico y el aumento de temperatura debido al proceso de oxidación exotérmico, dan por resultado unas condiciones idealmente adecuadas para estas bacterias.

3.4 Minerales secundarios en las presas de jales y afloramientos de obras mineras

Los procesos de oxidación y neutralización que ocurren tanto en las presas como en las obra mineras propician la precipitación de minerales secundarios a partir de los minerales primarios. Los sulfuros metálicos, carbonatos, silicatos y aluminosilicatos que son minerales primarios comúnmente encontrados en zonas mineras, al estar sometidos a procesos geoquímicos de oxidación-neutralización se transforman en nuevos compuestos que comúnmente se denominan minerales secundarios entre los que destacan los sulfatos, oxihidróxidos y arcillas. Morin y Hutt (1997) listan una serie de minerales secundarios que comúnmente precipitan como producto de la oxidación y neutralización de los minerales primarios en zonas mineras (Tabla 3.2).

Los minerales secundarios juegan un papel importante en el control de la movilidad de los elementos potencialmente tóxicos:

a) la precipitación de minerales secundarios como óxidos, hidróxidos, sulfatos, carbonatos y arseniatos de los metales liberados durante la oxidación es uno de los principales controles de la movilidad de los EPT (Blowes y Jambor 1990, Lin, 1997; McGregor et al, 1998, Bain et al. 2000, , Roussel et al, 2000; Johnson et al, 2000).

b) la sorción (adsorción y co-precipitación de aniones (arseniatos, seleniatos, sulfatos, fosfatos) y cationes (metales pesados)) en superficies de minerales de arcillas, oxihidróxidos de Fe, Al, Mn y calcita ha sido ampliamente documentada como otro de los principales controles de la movilidad de los metales y metaloides potencialmente tóxicos (MMPT) (Frost and Griffin, 1976; Goldberg and Glaubig, 1988; Xu et al, 1991; Fuller et al, 1992; Fetter, 1993; Bowel, 1994; Van Der Hoek et al, 1994; Sun and Doner, 1998; Bothe and Brown, 1999; Romero, 2000).

Tabla 3.2 Minerales secundarios comunes que precipitan como producto de la oxidación y neutralización de los minerales primarios (Fuente: Morin y Hutt, 1997)

Nombre	Composición	Nombre	Composición
Yeso	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Caolinita	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$
Alúmina	Al_2O_3	Serpentinita	$\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$
Rozenita	$\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Piomorfita	$\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$
Anglesita	PbSO_4	Escorodita	$\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Jarosita	$\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$	Beudantita	$\text{PbFe}_3\text{AsO}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$
Magnetita	$\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	Estrengita	$\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Anhidrita	CaSO_4	Otavita	CdCO_3
Goethita	$\alpha\text{-FeO}(\text{OH})$	Rodocrosita	MnCO_3
Ferrihidrita	$5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Dolomita	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$
Lepidocrocita	$\gamma\text{-FeO}(\text{OH})$	Siderita	FeCO_3
Gibbsita	$\text{Al}(\text{OH})_3$	Cerusita	PbCO_3

3.5 Drenaje ácido en diferentes zonas de México y su relación con los factores geológicos de dichas zonas

En México, se ha reportado que la generación de drenaje ácido en diferentes zonas mineras, depende del tipo de yacimiento mineral de la zona de estudio y de la mineralogía tanto del yacimiento como de la roca encajonante.

Romero et al. (2008) estudiaron los jales ubicados en las regiones mineras de Nacozari-Sonora (depósito de sulfuros de Cu tipo pórfido cuprífero), Santa Bárbara-Chihuahua (vetas hidrotermales con sulfuros de Pb-Zn-Cu), Zimapán-Hidalgo (“skarn” con sulfuros de Pb-Zn-Ag) y Taxco-Guerrero (vetas hidrotermales con sulfuros de Pb-Zn). Estos autores reportan que los valores de pH en los lixiviados de las diferentes zonas mineras indican la generación de drenaje ácido en Zimapán, Taxco y Nacozari: $\text{pH}_{\text{Zimapán}} = 2.6$, $\text{pH}_{\text{Taxco}} = 2.8$ y $\text{pH}_{\text{Nacozari}} = 3.0$; pero los lixiviados de los jales de Santa Bárbara son básicos ($\text{pH}_{\text{Santa Bárbara}} = 8.4$), lo que es determinante para la calidad de dichos lixiviados:

- a) Los lixiviados ácidos de Zimapán se caracterizan por las relativamente altas concentraciones de sulfatos (SO_4^{2-}), arsénico (As), plomo (Pb), cobre (Cu), hierro (Fe), zinc (Zn) que alcanzan valores máximos, en mg/L de: $\text{SO}_4^{2-} = 3625$, As = 48.7, Pb = 1.8, Cu = 25.5, Fe = 897.7 y Zn = 400.
- b) Los lixiviados ácidos de Taxco se caracterizan por las relativamente altas concentraciones de sulfatos (SO_4^{2-}), arsénico (As), plomo (Pb), cobre (Cu), hierro (Fe), zinc (Zn) que alcanzan valores máximos, en mg/L de: $\text{SO}_4^{2-} = 4002$, As = 3.2, Pb = 0.5, Cu = 4.7, Fe = 130.2 y Zn 185.5.
- c) Los lixiviados ácidos de Nacozari, se caracterizan por la ausencia de elementos de naturaleza tóxica como el As y Pb; pero contienen concentraciones altas de sulfatos (SO_4^{2-}), cobre (Cu), hierro (Fe), zinc (Zn) que alcanzan valores máximos, en mg/L de: $\text{SO}_4^{2-} = 4300$, Fe = 203, Cu = 173 y Zn = 25.6.
- d) Finalmente, los lixiviados básicos de los jales de Santa Bárbara, se caracterizan por las relativamente bajas concentraciones de sulfatos ($\text{SO}_4^{2-} = 304$ mg/L) y prácticamente la ausencia de EPT como As, Pb, Fe, Cu y Zn; cuyas concentraciones disueltas fueron inferiores al límite de detección de las técnicas de análisis.

En otro estudio realizado por Romero et al., (2010) se reporta que en jales que provienen de la explotación de yacimientos polimetálicos asociados a un depósito de tipo skarn, en Charcas, SLP, los lixiviados son neutros ($\text{pH} = 6.5 - 8.2$) debido a la abundancia de minerales con potencial de neutralización (calcita y wollastonita), lo que es la explicación de que estos lixiviados no contengan elementos tóxicos disueltos (Romero et al., 2010).

En otro estudio (Luna, 2011), se ha reportado que el drenaje ácido asociado a la minería de Fe en Colima (pH = 2.5 – 2.8), donde el yacimiento de magnetita, que se explota, se asocia al depósito de tipo IOCG (Iron–Oxide–Copper–Gold Deposits) (Tritlla et al., 2003) se caracteriza por las altas concentraciones de sulfatos (SO_4^{2-}) y hierro (Fe), que alcanzan valores máximos, en mg/L de: $\text{SO}_4^{2-} = 3007$ y $\text{Fe} = 252$. Estos lixiviados de jales de la minería de Fe se caracterizan por las bajas concentraciones de cobre ($\text{Cu} = 2.87 - 5.34$ mg/L) y zinc ($\text{Zn} = 0.37 - 1.12$ mg/L) y la ausencia de elementos tóxicos como As y Pb.

3.6 Pruebas utilizadas para valorar y predecir el comportamiento de los jales con relación al potencial peligro que representan para el ambiente

3.6.1 Pruebas indicadas en la normatividad ambiental mexicana (NOM-141-SEMARNAT-2003)

Para que los jales representen un riesgo potencial para el ambiente se requieren que sean peligrosos. De acuerdo a la normatividad mexicana los jales son peligrosos cuando: son generadores potenciales de acidez y/o cuando contienen EPT solubles, esto es que se pueden extraer en una solución de agua meteórica (SEMARNAT, 2003).

En la NOM-141-SEMARNAT-2003 se consideran la prueba de extracción y la prueba de balance ácido-base para determinar la peligrosidad de los jales.

3.6.1.1 Prueba de extracción

Esta prueba tiene el propósito de caracterizar la peligrosidad de jales por su toxicidad. Es la referida a la “prueba para realizar la extracción de metales y metaloides en jales, con agua en equilibrio con CO_2 ” en el extracto obtenido se cuantifican los metales y metaloides. Si la concentración del extracto de uno o varios de los elementos listados (Tabla 3.2) es superior a los límites permisibles señalados en la misma, los jales son peligrosos por su toxicidad.

Tabla 3.2: Límites Máximos Permisibles (LMP) de las concentraciones solubles de Elementos Potencialmente Tóxicos (EPT) que hacen a los jales peligrosos por su toxicidad.

Elementos potencialmente tóxicos (EPT)	Límite máximo permisible (mg/L)
Arsénico	5
Bario	100
Cadmio	1
Cromo	5
Mercurio	0.2
Plata	5
Plomo	5
Selenio	1

3.6.1.2 Prueba de Balance Ácido-Base

Esta prueba tiene el propósito de caracterizar la peligrosidad de los jales por su reactividad. Consiste en definir el balance entre los minerales potencialmente generadores de ácido y aquellos potencialmente consumidores. Al realizar la determinación, el generador debe registrar el valor del potencial de neutralización (PN) y determinar el potencial de acidez (PA) de la muestra, calculando el potencial de neutralización neto (PNN) como sigue: $PNN = PN/PA$. En caso de que la relación Potencial de Neutralización (PN)/Potencial Acido (PA) sea menor a 1.2, se consideran generadores potenciales de ácido.

3.6.2 Otras pruebas: Pruebas cinéticas de intemperismo acelerado (celdas húmedas)

Las pruebas cinéticas consisten en someter a intemperismo acelerado a las muestras, bajo condiciones controladas de laboratorio. Una de las pruebas cinéticas más utilizadas es la prueba de celdas húmedas, que son pruebas de laboratorio, diseñadas para simular los procesos de intemperismo geoquímico bajo condiciones de oxidación óptimas: la muestra

se coloca en una cámara cerrada, de unos 20 cm de diámetro donde se somete a ciclos alternados de aire seco y húmedo (tres días cada uno) y un día de lavado con agua destilada y evaluación del lixiviado. Se considera que el tiempo mínimo de prueba es de 20 a 30 semanas. El extracto del lavado se analiza y se obtienen datos de pH, potencial redox acidez, alcalinidad, sulfatos, conductividad y EPT disueltos. Estos datos pueden utilizarse para evaluar la velocidad relativa de liberación de productos de oxidación, el grado potencial del intemperismo y para estimar el tiempo que debe pasar para la generación de ácido.

La interpretación de los datos resultantes de las pruebas cinéticas es compleja, por lo que en la práctica se le da un mayor peso a los resultados de las pruebas estáticas para la clasificación de los jales con fines de planeación para tomar medidas de prevención (Lawrence et al. 1997).