



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

---

**FACULTAD DE INGENIERÍA**

**Liberación de elementos traza  
contenidos en sedimentos  
generados en la neutralización de  
drenaje ácido**

**TESIS**

Que para obtener el título de  
**Ingeniero de Minas y Metalurgista**

**P R E S E N T A**

Diana Sofía Castañeda Sánchez

**DIRECTORA DE TESIS**

M.I. Ana Alejandrina Castro Rodríguez



**Ciudad Universitaria, Cd. Mx., 2024**

# AGRADECIMIENTOS

Al programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica, (PAPIIT) IN114113, “Control de Drenaje Ácido en Minas subterráneas mediante un Sistema de Tratamiento Pasivo In Situ”, de la UNAM y a su programa de becas, sin su apoyo el presente trabajo no sería posible.

A los laboratorios:

- Laboratorio del Instituto de Ingeniería de la UNAM
- Laboratorio de Geoquímica Ambiental del Instituto de Geología

A la Universidad Nacional Autónoma de México y todos mis profesores de la Facultad de Ingeniería por haber sido parte de mi formación profesional.

A mi directora de tesis la Mtra. Ana Alejandrina Castro Rodríguez por dirigir este proyecto de tesis, por sus consejos y confianza depositada en mi, además de la paciencia que me tuvo durante todo el proceso, muchas gracias.

Al M. I. José Enrique Santos Jallath, por confiar en mi y darme la oportunidad de participar en este proyecto, porque gracias a sus conocimientos, orientación, motivación y paciencia, logré la culminación de este trabajo. Por todo el apoyo a lo largo mi formación como estudiante y profesional, es alguien que está realmente comprometido con su papel de profesor y se ha ganado mi respeto y admiración.

A mis sinodales el M. C. José de Jesus Huevo Casillas, el Dr. Francisco Martín Romero y la Quim. Guadalupe Contreras Ordaz, por su tiempo dedicado para la revisión de este trabajo y sus aportaciones para la mejora de este trabajo.

# ÍNDICE

<b>LISTA DE TABLAS</b> .....	1
<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	3
<b>RESUMEN</b> .....	4
<b>1. INTRODUCCIÓN</b> .....	6
<b>2. ANTECEDENTES</b> .....	8
2.1. Caracterización del DAM y de la roca caliza.....	8
2.2. Pruebas de neutralización.....	9
<b>3. MARCO TEÓRICO</b> .....	12
3.1. Proceso de formación del DAM .....	12
3.2. Neutralización del DAM .....	13
3.2.1. Neutralización con aluminosilicatos.....	13
3.2.2. Reacciones con carbonatos.....	13
3.3. Fases minerales formadas en la neutralización .....	15
3.3.1. Precipitados de hierro y aluminio .....	15
3.3.2. Arcillas .....	17
3.4. Química del Fe.....	18
3.5. Sorción de elementos traza.....	19
3.5.1. Adsorción.....	19
3.5.2. Precipitación y disolución.....	22
3.5.3. Coprecipitación .....	23
3.5.4. Intercambio iónico .....	23
3.5.5. Desorción de elementos traza. ....	24
3.5.6. Factores que favorecen la sorción .....	26
<b>4. METODOLOGÍA</b> .....	30
4.1. Caracterización.....	30
4.1.1. Caracterización de sedimentos .....	30
4.1.2. Caracterización de aguas.....	30
4.2. Diseño de prueba y parámetros.....	31
4.3. Procedimiento .....	33

## ÍNDICE

---

4.4.	Manejo de muestras y análisis .....	36
4.4.1.	Sedimentos.....	36
4.4.2.	Agua.....	36
<b>5.</b>	<b>RESULTADOS</b> .....	<b>37</b>
5.1.	Caracterización.....	37
5.1.1.	Caracterización de sedimentos .....	37
5.1.2.	Caracterización de aguas.....	40
5.2.	Liberación de elementos traza .....	41
5.2.1.	Comportamiento del pH.....	42
5.2.2.	Liberación de hierro .....	45
5.2.3.	Liberación de zinc.....	48
5.2.4.	Liberación de manganeso .....	51
5.2.5.	Liberación de cobre.....	53
<b>6.</b>	<b>CONCLUSIONES</b> .....	<b>56</b>
	<b>REFERENCIAS</b> .....	<b>57</b>

---

# LISTA DE TABLAS

Tabla 2.1. Fases minerales en la caliza (Fuente: Cervantes, 2014) .....	9
Tabla 2.2. Resultados del análisis por DRX para los sedimentos recuperados de la prueba 1 (Fuente: López, 2016) .....	10
Tabla 2.3. Concentraciones de elementos traza en sedimentos de la prueba 1 (López, 2016) .....	11
Tabla 3.1. Reacciones de meteorización de silicatos (Fuente: Appelo y Postma, 1994) .....	18
Tabla 3.2. Características de disolución simplificada de elementos en aguas superficiales (Fuente; Lottermoser, 2006) .....	27
Tabla 4.1. Parámetros utilizados en las pruebas de desorción .....	31
Tabla 4.2. pH en diferentes aguas (Environmental Protection Agency, 2008) .....	32
Tabla 5.1. Resultados del análisis por DRX para los sedimentos .....	37
Tabla 5.2. Elementos mayores (FRX) .....	39
Tabla 5.3. Concentración de elementos traza (FRX) .....	39
Tabla 5.4. pH de los sedimentos .....	40
Tabla 5.5. Resultados de pH y CE de las aguas .....	40
Tabla 5.6. Aniones y cationes mayoritarios en las aguas .....	41
Tabla 5.7. Elementos traza en las aguas .....	41
Tabla 5.8. Valores de pH en agua destilada .....	43
Tabla 5.9. Valores de pH en agua de Tizapa .....	43
Tabla 5.10. Valores de pH en agua de Tizapa bicarbonatada .....	43
Tabla 5.11. Fe en muestras iniciales y finales de AD .....	47
Tabla 5.12. Fe en muestras iniciales y finales de AT .....	47
Tabla 5.13. Fe en muestras iniciales y finales de ATB .....	47
Tabla 5.14. Zn en muestras iniciales y finales de AD .....	50
Tabla 5.15. Zn en muestras iniciales y finales de AT .....	50
Tabla 5.16. Zn en muestras iniciales y finales de ATB .....	50
Tabla 5.17. Mn en muestras iniciales y finales de AD .....	52

---

Tabla 5.18. Mn en muestras iniciales y finales de AT.....	52
Tabla 5.19. Mn en muestras iniciales y finales de ATB.....	52
Tabla 5.20. Cu en muestras iniciales y finales de AD .....	55
Tabla 5.21. Cu en muestras iniciales y finales de AT .....	55
Tabla 5.22. Cu en muestras iniciales y finales de ATB.....	55

---

# LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1. Celda de acrílico diseñada para las pruebas de neutralización.....	9
Figura 3.1. Posibles fases de óxidos de Fe <sup>3+</sup> a formarse (Langmuir, 1997) .....	19
Figura 3.2 Diagrama de adsorción para aniones y cationes sobre un mineral de óxido. (Fuente: Lottermoser, 2007) .....	20
Figura 3.3. Adsorción de elementos traza en función del pH (Appelo y Postma, 1994).....	21
Figura 3.4. Diferentes procesos de sorción (Appelo y Postma, 1994) .....	24
Figura 4.2. Diagrama de procedimiento de la metodología de las pruebas .....	35
Figura 5.1. Hidrólisis del hierro.....	45
Figura 5.2. Gráficas de concentraciones de Fe en los sedimentos en cada prueba .....	46
Figura 5.3. Diagrama Eh-pH del sistema que forma Zn con hierro y sulfuro (Jallath el a., 2018).....	48
Figura 5.4. Liberación y re-adsorción de zinc .....	49
Figura 5.5. Gráficas de concentraciones de Zn en los sedimentos en cada prueba .....	49
Figura 5.6. Gráficas de concentraciones de Mn en los sedimentos en cada prueba.....	51
Figura 5.7. Gráficas de concentraciones de Cu en los sedimentos en cada prueba .....	54

---

# RESUMEN

En este trabajo se evaluó la liberación de elementos traza como el hierro, zinc, manganeso y cobre, contenidos en los sedimentos que se formaron como residuo en un sistema pasivo a escala de neutralización de drenaje ácido de la mina de Tizapa con roca filita y caliza. Dicho sistema constaba de una celda con cuatro módulos, donde se recuperó el sedimento de cada uno de estos módulos como residuo y fueron identificados como M1, M2, M3 y M4. Estos sedimentos fueron caracterizados para determinar su composición química, mineralogía y pH. Se evaluó la liberación de los elementos traza contenidos en los sedimentos ante variaciones de pH del agua y aumento del contenido de bicarbonatos, variaciones que se podrían presentar de manera natural en el ambiente de la zona. Se realizaron pruebas de liberación en matraces mediante agitación con tres diferentes tipos de agua; destilada, de Tizapa y agua de Tizapa a la que se aumentó su concentración de bicarbonatos. Para los tres tipos de aguas se variaron los valores de pH en 5, 6, 7 y 8, se colocaron en matraces junto con cada uno de los cuatro sedimentos mencionados anteriormente y fueron puestas en agitación por 24 horas. Al finalizar, la solución se filtró y se recuperó el sedimento y la muestra líquida, las cuales fueron enviadas a analizar para conocer las concentraciones de cada uno de los elementos traza evaluados.

Al finalizar las pruebas se analizaron los dos tipos de muestras (sedimento y solución) y se compararon las concentraciones resultantes de elementos traza estudiados con los resultados obtenidos del sedimento inicial. Los resultados con relación a los tipos de agua, se observó que para las pruebas realizadas con agua destilada y de Tizapa presentaron comportamientos similares. En general, la mayor liberación de los elementos traza se presentó en las pruebas con M1 y M2 en comparación a las realizadas con M3 y M4. Esto se relacionó al hecho de que en las pruebas con estos sedimentos, los valores de pH final fueron menores y la liberación es mayor a estos valores de pH. En las pruebas con agua bicarbonatada, sólo el zinc se liberó del sedimento en mayores concentraciones en las pruebas con sedimentos M1 y M2. El hierro, manganeso y cobre tuvieron valores similares de liberación en las muestras finales de cada uno de los sedimentos (M1, M2, M3 y M4). Además, en este tipo de agua se presentó la mayor liberación de elementos traza de las tres debido a la capacidad del ion bicarbonato para formar complejos coloidales con los elementos traza.

En los tres tipos de aguas el zinc fue el elemento que se liberó en mayores concentraciones en comparación a los demás elementos estudiados; 66.65 mg/L como mayor concentración en el agua destilada, 63.75 mg/L en el agua de Tizapa, y para el agua de Tizapa



---

bicarbonatada 78.42 mg/L. Para el hierro no se observa el mismo nivel de liberación, siendo la mayor concentración obtenida de las tres aguas 5.82 mg/L, correspondiente al agua de Tizapa bicarbonatada. De igual manera, en el agua bicarbonatada se obtuvo la mayor liberación de manganeso, con una concentración de 5.92 mg/L. El cobre fue el que menos se liberó, siendo nuevamente en el agua bicarbonatada donde se obtuvo la mayor liberación, 1.97 mg/L; en el agua destilada y de Tizapa la mayoría de las muestras presentaron valores por debajo del límite detectable.

El pH representó un papel importante en la liberación de los elementos traza, ya que, durante la agitación, a valores de pH menor, se presentó la disolución de los oxihidróxidos de hierro, permitiendo parte de la liberación de los elementos traza como el caso del zinc.

De manera general se observó que todos los elementos presentaron liberación, principalmente el zinc que presentó la mayor liberación y en menor proporción el cobre. Tomando como referencia los valores límites permisibles señalados en la NOM-127-SSA1-1994, para estos cuatro elementos traza, se puede ver que el contenido de manganeso en la solución es 39 veces más alto al valor límite señalado, 19 veces más alto para el hierro y 15 veces para el zinc. Por lo que sería recomendable que los sedimentos sean dispuestos en un sitio donde no queden expuestos a las condiciones ambientales.

---

# 1. INTRODUCCIÓN

El Drenaje Ácido de Mina (DAM) es un agua ácida que se forma cuando los minerales de sulfuros se ven expuestos a oxígeno y agua generando un proceso de oxidación, lo que provoca un descenso en el pH, ocasionando la liberación de elementos traza (Lottermoser, 2007). Al liberarse dichos elementos pueden llegar a incorporarse a las aguas superficiales y subterráneas, causando su contaminación. Esto crea la necesidad de prevenir su generación y aplicar el tratamiento de neutralización más adecuado una vez que se ha formado (Aduvire, 2006).

Los procesos de neutralización del DAM se generan cuando el agua ácida reacciona con ciertos minerales presentes en el medio y la acidez es consumida (Lottermoser, 2007). Algunos de los principales minerales para la neutralización son los carbonatos, hidróxidos y silicatos. Los carbonatos juegan un papel muy importante en las reacciones de neutralización, tales como la calcita ( $\text{CaCO}_3$ ), que se encuentra contenida en la roca caliza, puede neutralizar la acidez y aumentar la alcalinidad debido a la producción del ion bicarbonato ( $\text{HCO}_3^-$ ) (Cravotta y Trahan, 1999). Ésta ha recibido mucha atención debido a su abundancia, velocidad de reacción y su capacidad de incrementar el pH hasta valores de 6.0 – 7.5.

Los productos de reacción son, en primera instancia, precipitados de hierro y aluminio, creándose un sedimento que se forma conforme va elevándose el pH. Estos precipitados recubren la roca caliza formando minerales secundarios, en función del pH del agua y de su contenido de Ca. Estos minerales se manifiestan como hidroxisulfatos de hierro como la jarosita ( $\text{KFe}_3^{3+}(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ ) y la schwertmannita ( $\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH}_6\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O})$ ), hidróxidos de hierro como la ferrihidrita ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ) e oxihidróxidos como la goethita ( $\text{FeO}(\text{OH})$ ), hidroxisulfatos de aluminio como la basaluminita [ $\text{Al}_4(\text{SO}_4(\text{OH})_{10} \cdot 4\text{H}_2\text{O})$ ] y la hidrobasaluminita [ $\text{Al}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_{10} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ ] y la alunita [ $\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ ]. La formación de estos sedimentos ayuda a la remoción de elementos traza presentes en forma acuosa en el drenaje ácido (DA), ya que tienen la capacidad de retener metales divalentes tales como el cobre, zinc y manganeso por fenómenos de adsorción (Cravotta y Trahan, 1999). Simultáneamente a la a formación de estos minerales secundarios se va formando una costra con estos mismos minerales de hierro, disminuyendo el contacto entre el DA y la roca, limitando la disolución de esta misma.

En trabajos anteriores que se han desarrollado bajo este mismo proyecto, se evaluó el potencial de neutralización de dos tipos de rocas carbonatadas (caliza y filita) para el tratamiento de DA producido en la mina Tizapa. Posteriormente se realizaron pruebas en

---

una celda de acrílico a nivel laboratorio empacada con rocas filita y caliza, en las cuales se logró la neutralización del agua ácida y la remoción de los elementos traza en solución (Al, Fe, Cu, Mn, Cd, y Zn). En dichas pruebas se observó la formación de sedimentos compuestos principalmente por oxihidróxidos e hidroxisulfatos de hierro y aluminio, así como de fases arcillosas. Los cuales presentaron la capacidad de adsorber de los elementos traza contenidos en el DA. Estos sedimentos constituyen el residuo sólido del tratamiento y como tal debe proponerse un manejo adecuado. El riesgo de estos sedimentos radica en que concentra los elementos traza que fueron removidos del agua ácida, y al alterarse las condiciones a las que están expuestos, podrían liberar estos elementos al ambiente en caso de que no sean manejados adecuadamente.

En documentos que describen sistemas de tratamiento de DA con roca caliza no se especifica el tratamiento o disposición que se les da o se les puede dar a estos sedimentos los cuales constituyen un residuo. El objetivo de este trabajo es evaluar la peligrosidad del sedimento formado en el sistema de tratamiento de neutralización con roca caliza, con base a la concentración de elementos traza que se libere en condiciones naturales, especialmente al variar el valor del pH y la concentración del ion bicarbonato en el medio acuoso.

---

## 2. ANTECEDENTES

Para el desarrollo de esta etapa del proyecto, fue necesario tomar en cuenta la información de los trabajos anteriores, en los cuales se realizó la caracterización del DAM y de las rocas asociadas en la Mina Tizapa (Cervantes, 2014); la evaluación de la capacidad de neutralización de las rocas asociadas al yacimiento (Goslinga, 2015); y la evaluación de un sistema pasivo a escala para la neutralización del DAM con rocas carbonatadas (López, 2016).

En el trabajo presentado por López (2016) se realizó la caracterización de los sedimentos producidos de la neutralización de DAM con roca caliza. En estos sedimentos se encuentran adsorbidos los elementos traza que contenía el DAM y con esta caracterización se pudo conocer la concentración de estos. Con base en esta información, en este trabajo se realizarán pruebas de liberación a estos sedimentos y se analizará la influencia del pH y de la concentración de bicarbonatos en el agua, para detectar si los sedimentos en estas condiciones pueden llegar a liberar los elementos traza y metales pesados, conocer la concentración liberada y evaluar su peligrosidad para su correcta disposición.

### 2.1. Caracterización del DAM y de la roca caliza

Cervantes (2014) realizó muestreo en distintos puntos de la Mina Tizapa identificados como generadores de DAM, dichas muestras fueron caracterizadas, se analizó su pH, obteniendo valores de 2.34 a 3.38 y su conductividad eléctrica (CE) con valores de 1.87 a 11.31 [mS/cm], con estos resultados se pudo confirmar la acidez de las aguas y la presencia de sales solubles en altas concentraciones.

En la caracterización se determinó la concentración de iones mayoritarios de;  $\text{Cl}^-$  (34.72 – 175.85-9 mg/L),  $\text{SO}_4^{2-}$  (1596 – 18732 mg/L),  $\text{Ca}^{2+}$  (203 – 437 mg/L),  $\text{Na}^+$  (83 – 354 mg/L),  $\text{K}^+$  (3.5 – 20.9 mg/L) y  $\text{Mg}^{2+}$  (379 – 1759 mg/L), cabe mencionar que también se analizó la concentración de  $\text{HCO}_3^-$ , pero al tratarse de aguas con pH ácido los bicarbonatos no existen. También se analizó la concentración de elementos traza por contenidos en el DAM en forma soluble, los elementos que se analizaron fueron; Cd (2.22 - 5 mg/L), Cu (11.5 – 12.5 mg/L), Fe (520 - 560 mg/L), Zn (470 – 482 mg/L), Al (36.4 – 40.9 mg/L), Mn (37 – 40 mg/L), los cuales sobrepasan los valores de los límites máximos permisibles (LMP) de la Norma Oficial Mexicana para agua potable (NOM-127-SSA1-1994).

Las muestras de caliza fueron conseguidas de un afloramiento cercano a la presa de jales de la mina Tizapa. A estas se les realizó análisis de difracción de rayos X, en las cuales se encontró la presencia de minerales con capacidad neutralizadora como calcita ( $\text{CaCO}_3$ ), filosilicatos (mica, clorita) y feldespatos (plagioclasas). También se realizaron análisis de fluorescencia de rayos X (FRX) para conocer su composición química (elementos traza).

Tabla 2.1. Fases minerales en la caliza (Fuente: Cervantes, 2014)

Roca	Fases Identificadas
Caliza	Calcita: $\text{CaCO}_3$ Cuarzo: $\text{SiO}_2$ Feldespato de tipo plagioclasa intermedia: $(\text{Ca,Na})(\text{SiAl})_4\text{O}_8$ Filosilicatos (clorita, mica)

## 2.2. Pruebas de neutralización

López (2016) realizó pruebas de neutralización en una celda de acrílico, empacada con roca filita y caliza de la mina Tizapa. Dicha celda contaba con 4 módulos (Figura 2.1), diseñada especialmente para hacer que el flujo de DAM recorriera la roca en su totalidad. Solo se mencionarán las pruebas 1 y 2, ya que los sedimentos obtenidos de la neutralización son los que se utilizaron para este trabajo.

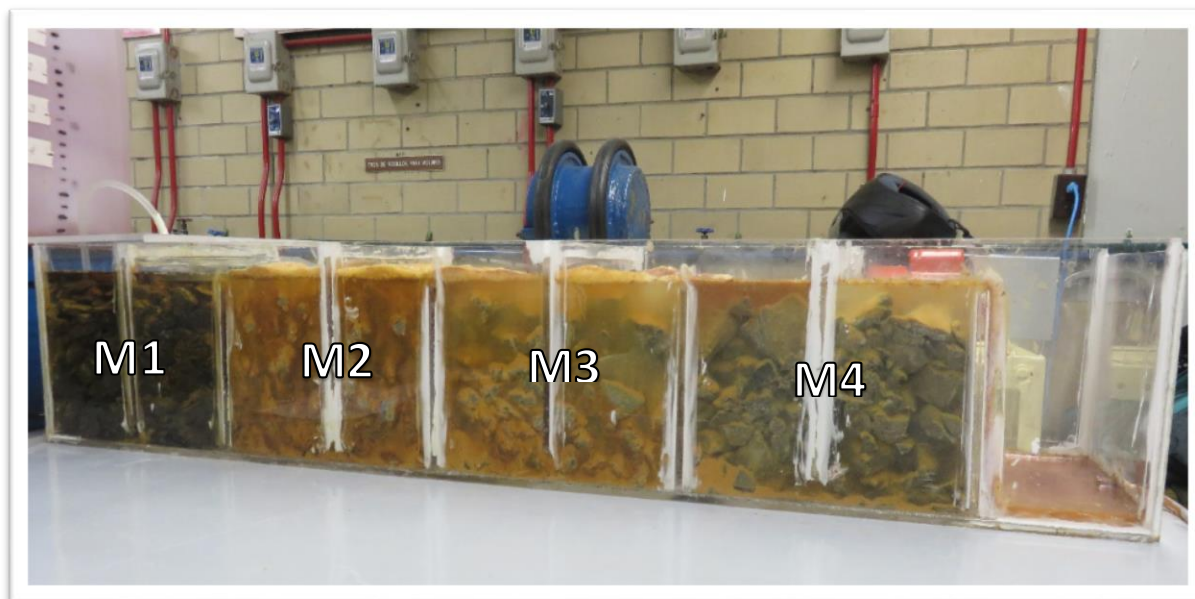


Figura 2.1. Celda de acrílico diseñada para las pruebas de neutralización.

Para la prueba 1, el módulo 1 se empacó con filita y el resto de los módulos con caliza, y se hizo pasar 13 L de solución ácida. En esta prueba se partió de un pH de 2.93 y se llegó a un valor final de pH 6.12, obteniendo una remoción de aluminio y hierro casi al 100%, mientras que el zinc se remueve un 24% y el cadmio un 71%. Para el manganeso hubo un incremento en su concentración de 115% debido a la disolución de este elemento presente como impureza en la roca.

En la prueba 2 se realizó el mismo procedimiento, utilizando las mismas rocas de la prueba 1, que fueron lavadas para la recuperación de los sedimentos que las recubrían, consumiendo un total de 52 L de solución ácida en un tiempo aproximado de 116 horas. En esta prueba se logró un aumento de 3 a 6.22 en el pH. Se obtuvo una remoción al 100% de aluminio, cobre y hierro y un incremento del manganeso en 58%.

Se recuperaron los sedimentos formados en el sistema de lavado con agua. Estos sedimentos fueron los que se utilizaron para las pruebas de liberación del presente trabajo. Posteriormente fueron caracterizados, determinándose las fases contenidas (Tabla 2.2) y la concentración de elementos traza (Tabla 2.3).

Tabla 2.2. Resultados del análisis por DRX para los sedimentos recuperados de la prueba 1 (Fuente: López, 2016).

Módulo	Fases Identificadas	Semiquant (RIR)
1	Yeso(CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O) Filosilicatos (mica o illita ((K,H <sub>3</sub> O)(Al, Mg, Fe) <sub>2</sub> (Si, Al) <sub>4</sub> O <sub>10</sub> [(OH) <sub>2</sub> , (H <sub>2</sub> O)])) Filosilicatos (clorita ((Mg,Fe) <sub>3</sub> (Si,Al) <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub> ·(Mg,Fe) <sub>3</sub> (OH) <sub>6</sub> ) ) Probables sulfatos tipo alunita (KAl <sub>3</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>6</sub> )	59 30 9 2
2	Yeso (CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O) Filosilicatos (mica o illita ((K,H <sub>3</sub> O)(Al, Mg, Fe) <sub>2</sub> (Si, Al) <sub>4</sub> O <sub>10</sub> [(OH) <sub>2</sub> , (H <sub>2</sub> O)])) Filosilicatos (clorita ((Mg,Fe) <sub>3</sub> (Si,Al) <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub> ·(Mg,Fe) <sub>3</sub> (OH) <sub>6</sub> ) ) Trazas de feldespato	82 11 5 2
3	Yeso(CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O) Basanita Calcita(CaCO <sub>3</sub> ) Cuarzo(SiO <sub>2</sub> ) Filosilicatos (mica o illita ((K,H <sub>3</sub> O)(Al, Mg, Fe) <sub>2</sub> (Si, Al) <sub>4</sub> O <sub>10</sub> [(OH) <sub>2</sub> , (H <sub>2</sub> O)])) Probables sulfatos tipo alunita (KAl <sub>3</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>6</sub> )	77 10 8 2 2 1
4	Yeso(CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O) Basanita Filosilicatos (clorita ((Mg,Fe) <sub>3</sub> (Si,Al) <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub> ·(Mg,Fe) <sub>3</sub> (OH) <sub>6</sub> )) Filosilicatos (mica o illita ((K,H <sub>3</sub> O)(Al, Mg, Fe) <sub>2</sub> (Si, Al) <sub>4</sub> O <sub>10</sub> [(OH) <sub>2</sub> , (H <sub>2</sub> O)])) Sulfatos de hierro hidratado tipo coquimbita (Fe+2(SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> 9(H <sub>2</sub> O))	79 9 6 3 2

La Tabla 2.2 muestra que los sedimentos tienen abundancia de yeso, especialmente en M2, M3 y M4, que se formó durante el tratamiento al disolverse la calcita contenida en la roca caliza liberando iones de  $\text{Ca}^{2+}$  e iones de  $\text{SO}_4$  en solución. En M1 se encontraron filosilicatos como la illita  $((\text{K},\text{H}_3\text{O})(\text{Al}, \text{Mg}, \text{Fe})_2(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}[(\text{OH})_2,(\text{H}_2\text{O})])$  y la clorita  $((\text{Mg},\text{Fe})_3(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot (\text{Mg},\text{Fe})_3(\text{OH})_6)$ .

En M3 se identificaron posibles hidroxisulfatos del tipo alunita  $(\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6)$ , precipitados que tienen la capacidad de adsorción de elementos traza como zinc y cadmio (Lee *et al.*, 2000). Y finalmente, en M4 se presentaron sulfatos de hierro tipo coquimbita  $(\text{Fe}^{+2}(\text{SO}_4)_3 \cdot 9(\text{H}_2\text{O}))$ , evidenciando la precipitación del hierro como dicho mineral secundario. En la formación de los precipitados de hierro y aluminio, también se puede presentar el fenómeno de co-precipitación, que puede entenderse como el encapsulamiento o arrastre de elementos divalentes durante la formación de precipitados.

Se observó que en M1 las concentraciones de hierro (112,029 mg/kg) y aluminio (9,190 mg/kg) fueron mayores, debido al pH obtenido (4.86), y a estos valores se produce una mayor precipitación de estos metales (Appelo y Postma, 2005).

Para el zinc, su concentración fue aumentando en los sedimentos a medida que el pH fue aumentando, ya que a valores de pH cercanos a 6.5 su adsorción sobre los hidróxidos de hierro es mayor, por lo cual en el M4 se obtuvo una mayor abundancia de zinc (16, 675 mg/kg) en el sedimento, ya que se obtuvo un pH de 6.12.

Lo mismo ocurrió para el manganeso, su concentración en el sedimento fue aumentando en cada módulo conforme se aumentaba el pH, siendo M4 con mayor concentración de manganeso (1,248 mg/kg), pero también ocurrió lo mismo para la solución analizada. A continuación, en la Tabla 2.3 se muestran las concentraciones obtenidas de elementos traza de la prueba 1.

Tabla 2.3. Concentraciones de elementos traza en sedimentos de la prueba 1 (López, 2016).

<b>Muestra</b>	<b>Al (mg/kg)</b>	<b>Cd (mg/kg)</b>	<b>Cu (mg/kg)</b>	<b>Fe (mg/kg)</b>	<b>Mn (mg/kg)</b>	<b>Zn (mg/kg)</b>
Módulo 1	9,190.810	67.381	49.858	112,029.682	348.605	11,116.641
Módulo 2	2,293.364	63.787	678.431	80,168.834	510.988	13,961.875
Módulo 3	2,133.302	67.937	202.790	41,621.955	875.637	15,882.597
Módulo 4	448.081	66.584	126.028	47,467.058	1248.659	16,675.578

En este trabajo previo no se especificó el manejo que se deberá hacer con los sedimentos, por lo que en el presente trabajo se va a evaluar su nivel de peligrosidad mediante pruebas de liberación variando el pH y aumentando la concentración de bicarbonatos en el agua.

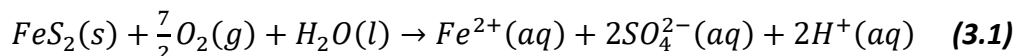
---

## 3. MARCO TEÓRICO

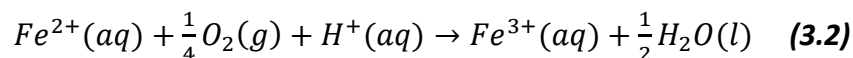
### 3.1. Proceso de formación del DAM

Los minerales de sulfuros son propios de los yacimientos minerales. En particular, los depósitos minerales metálicos (Cu, Pb, Zn, Au, Ni, U, Fe), fosfatos, mantos de carbón, de esquistos bituminosos y arenas minerales contienen una abundante cantidad de sulfuros. El minado de este tipo de yacimientos puede dejar expuestos a los sulfuros a un ambiente oxidante. Cuando los sulfuros quedan expuestos a la atmósfera o las aguas subterráneas con un ambiente oxidante, éstos se oxidarán para producir un agua ácida cargada con sulfato ( $SO_4^{2-}$ ), metales pesados como plomo, hierro, cobre, zinc, cadmio; elementos como aluminio, manganeso, sodio, potasio y metaloides: arsénico y antimonio (Lottermoser, 2007). Cuando esta agua ácida es generada en una operación minera, se le llama drenaje ácido de mina (DAM).

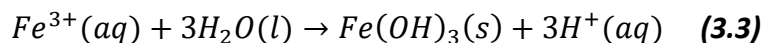
La pirita ( $FeS_2$ ) es el mineral de sulfuro más común y es considerado el principal generador de DAM (Johnson y Hallberg, 2005; Akcil y Koldas, 2006; Lottermoser, 2007); al quedar expuesto al contacto con el agua y aire. Las reacciones químicas que ocurren en la oxidación de la pirita en el proceso de generación del DAM, pueden ser representadas de la siguiente manera (Younger *et al.*, 2002; López *et al.*, 2002; Lottermoser, 2007):



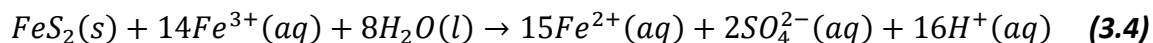
En esta reacción se produce  $Fe^{2+}$ ,  $SO_4^{2-}$  y  $H^+$ , lo que provoca un incremento en la acidez (disminución del pH) y un aumento en la cantidad de sólidos disueltos. Si el ambiente es oxidante, entonces los iones ferrosos se oxidarán a iones férricos (Reacción 3.2).



Generalmente, por encima de un pH de 3, el ion férrico precipita mediante la reacción de hidrólisis, como hidróxido, disminuyendo la cantidad de  $Fe^{3+}$  en solución (Reacción 3.3).



Finalmente, los  $Fe^{3+}$  que se mantienen en solución, continúan oxidando la pirita y forman  $Fe^{2+}$ ,  $SO_4^{2-}$  y  $H^+$ , lo que ocasiona que el pH siga disminuyendo.





---

## 3.2. Neutralización del DAM

La neutralización del DAM ocurre por reacciones de óxido-reducción en las cuales se consume el protón de hidrógeno ( $H^+$ ) contenido en la solución ácida, lo que propicia el aumento de pH con ello comienza la precipitación de metales disueltos en forma de hidróxidos u oxihidróxidos metálicos.

La regulación de la acidez generada se desarrolla mediante la reacción de la solución ácida con minerales de ganga como los silicatos, carbonatos e hidróxidos; estos minerales reaccionarán y consumirán los iones de hidrógeno (Lottermoser, 2007).

### 3.2.1. Neutralización con aluminosilicatos

Las reacciones con silicatos y aluminosilicatos suelen ser menos efectivos que los sistemas con carbonatos. La meteorización química de los silicatos consume los iones de hidrógeno. La meteorización incongruente, es la manera más común de meteorización del silicato, ésta consiste en alterar el silicato en otra fase como olivinos, piroxenos, anfíboles, granates, feldespatos, feldespatoides, arcillas y micas. Puede representarse por la siguiente reacción (Lottermoser, 2007):



Donde, Me = Ca, Na, K, Mg, Mn o Fe

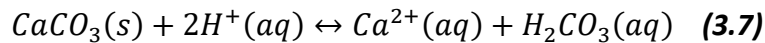
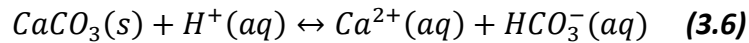
### 3.2.2. Reacciones con carbonatos

Los carbonatos juegan un papel muy importante en las reacciones de regulación de acidez en el DAM. Minerales tales como calcita ( $CaCO_3$ ), dolomita ( $CaMg(CO_3)_2$ ), ankerita ( $Ca(Fe,Mg)(CO_3)_2$ ) o magnesita ( $MgCO_3$ ) neutralizan el ácido generado por la oxidación de los sulfuros. La calcita (contenida en la roca caliza) es el agente neutralizador más importante por su abundancia en el ambiente geológico y por tener un rango de reacción más rápido comparado con la dolomita.

La calcita neutraliza el ácido mediante la disolución y complejación con el ion hidrógeno

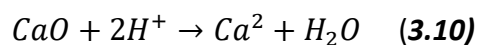
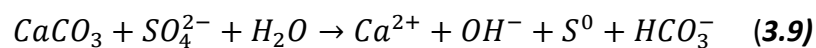
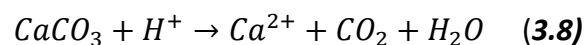
---

para formar bicarbonato ( $\text{HCO}_3^-$ ) y ácido carbónico ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ) (Al *et al.* 2000; Blowes y Ptacek 1994; Strömberg and Banwart 1999; Stumm and Morgan 1995; citado en Lottermoser, 2007). Dependiendo del pH de la solución meteorizada, la acidez es consumida por la producción de bicarbonato en ambientes de condiciones ligeramente ácidas a alcalinas (Reacción 3.6), o en condiciones fuertemente ácidas (Reacción 3.7).

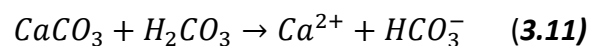


En general, la disolución de calcita neutraliza la acidez e incrementa el pH y la alcalinidad en las aguas. En la reacción 3.6 se observa que al formarse el ion bicarbonato ( $\text{HCO}_3^-$ ) la acidez es consumida. Las reacciones 3.6 y 3.7 son reversibles si se da un cambio de temperatura, pérdida de agua o pérdida de dióxido de carbono. Lo que podría ocasionar la re-precipitación de carbonatos, y causar la liberación de iones de hidrógeno, dando como resultado una disminución en el pH.

La cantidad de rocas carbonatadas, respecto a la cantidad de sulfuros, determina la acidificación de las aguas. Si es mayor la cantidad de caliza, es más abundante la presencia de calcita y ésta va a consumir la acidez generada, si por el contrario, la cantidad de sulfuros es mayor, entonces la calcita será insuficiente para neutralizar la acidez. El rango de disolución de la calcita está en función del pH del agua, así como del contenido de calcio. En presencia de acidez la generación de alcalinidad se puede observar mediante las siguientes reacciones:



Si el pH se incrementa a valores superiores a 6.5 el carbonato producirá  $\text{H}_2\text{CO}_3$  antes que  $\text{CO}_2$ , este es un ácido débil que se neutraliza con la presencia de calcita para convertirse en  $\text{HCO}_3^-$ :



---

### 3.3. Fases minerales formadas en la neutralización

Los minerales secundarios son aquellos que se forman como producto de las reacciones óxido-reducción durante el tratamiento de drenaje ácido o por la meteorización de minerales primarios. Los minerales secundarios pueden ser agrupados en sulfatos, óxidos, hidróxidos, arsenatos, carbonatos, silicatos y elementos nativos.

La precipitación de minerales secundarios toma lugar en respuesta a alguno de los siguientes procesos (Lottermoser, 2007):

- Oxidación e hidrólisis del catión disuelto ( $\text{Fe}^{2+}$ )
- Hidrólisis del catión disuelto ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ )
- Reacción de las aguas ácidas de mina con minerales neutralizadores o aguas alcalinas
- La mezcla de aguas de mina ácidas con aguas de pH neutro
- La oxidación de sulfuros en aire húmedo
- La concentración del agua de mina debido a la evaporación

Durante la neutralización del DAM precipitan metales disueltos. Los metales son adsorbidos sobre fases sólidas, generando particularmente sólidos ricos en hierro. Estos metales son incorporados en los minerales secundarios. Generalmente, a medida que aumenta el pH, especies minerales en forma acuosa precipitan en forma de hidróxidos, oxihidróxidos o hidroxisulfatos (Berge *et al.* 2000; Munk *et al.* 2002; citado en Lottermoser, 2007).

La precipitación de minerales secundarios también puede influenciar el pH del agua de mina al consumir iones de hidrógeno en su formación (Cravotta y Trahan, 1999).

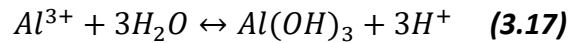
Cuando el sulfato se presenta en altas concentraciones ( $>2000$  mg/L), dos de los minerales secundarios más abundantes son: el yeso y la basanita. El primero tiene una solubilidad moderada en agua. La formación del yeso se debe a la disponibilidad del catión en la disolución de minerales carbonatados. También se identifica la formación de basanita [ $2\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ], pero las cantidades son menores en comparación al yeso [ $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ], que se forma cuando se disuelve la dolomita [ $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ] y atenúa la acidez generada por la piritita liberando calcio y magnesio.

#### 3.3.1. Precipitados de hierro y aluminio

El aluminio y el hierro son metales con comportamiento similar, ambos pueden llegar a precipitar en forma de hidróxidos, oxihidróxidos e hidroxisulfatos en aguas en las cuales su pH ha pasado de ser ácido a condiciones casi neutras, precipitando en fases coloidales,

---

como el caso de los hidróxidos de aluminio los cuales al encontrarse a valores de pH cercanos a 5, eventualmente pueden formar gibbsita ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) como se muestra en la ecuación 3.17:



La manera más común en la que precipita el aluminio es en forma de hidróxidos como la gibbsita ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) y/o boehmita ( $\text{AlO}(\text{OH})$ ) o en forma de hidroxisulfatos siendo los más comunes son la basaluminita [ $\text{Al}_4(\text{SO}_4(\text{OH})_{10} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ] y la hidrobasaluminita [ $\text{Al}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_{10} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ ].

La precipitación de Al en forma de hidroxisulfatos depende de la disponibilidad de sulfatos, cuando hay presencia de precipitados de hierro como la jarosita [ $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ ], en estos casos se puede esperar la presencia alunita [ $\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ ], así como la precipitación de otras fases secundarias de minerales de hierro incluyendo la presencia de plumbojarosita [ $\text{PbFe}_6(\text{SO}_4)_4(\text{OH})_{12}$ ] y hematita [ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ] (Lottermoser, 2007).

Los minerales secundarios de sulfuros de hierro más comunes son los del tipo  $\text{Fe}^{2+}\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , donde los rangos de  $n$  van de 7 a 1; y los más frecuente de precipitar son la melanterita ( $n=7$ ) y rozenita ( $n=4$ ), estas son sales divalentes que se forman en la etapa más temprana de la oxidación de sulfuros y posteriormente pasan a formar fases minerales que contienen hierro ferroso y férrico, y convertirse en minerales de hierro trivalente como la copiapita [ $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}_4^{3+}(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ ] y el más común, la coquimbita [ $\text{Fe}_2^{3+}(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ] (Blowes y Ptacek, 2004).

El hierro férrico es raramente detectado en aguas con  $\text{pH} > 4$ , sugiriendo que éste es rápidamente removido de la solución mediante la producción de minerales del tipo oxihidróxido como la goethita [ $\alpha\text{-FeOOH}$ ] que es el más común, o la lepidocrosita [ $\gamma\text{-FeOOH}$ ]. A valores de pH más elevados ( $>8$ ) comúnmente precipita la ferrihidrita ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ) y a condiciones de pH bajo ocurre la sustitución de  $\text{SO}_4^{2-}$  por  $\text{OH}^-$ , formando de oxihidroxisulfatos, como la schwertmannita ( $\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH}_6\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O})$ ), la cual es el precipitado más común de hierro en aguas con pH de 2 a 4 (Appelo y Postma, 1994; Younger, *et al.*, 2002).

### 3.3.2. Arcillas

Durante el proceso de meteorización de silicatos, particularmente los aluminosilicatos, se forman minerales secundarios como las arcillas, como la caolinita. Éstos son restos insolubles formados durante la disolución incongruente de minerales de silicato primarios (Appelo y Postma, 1994). La disolución incongruente es aquella en la que el silicato es alterado para formar una fase secundaria arcillosa (Blowes y Ptacek, 2004; Lottermoser, 2007).

Todas las reacciones de meteorización de silicatos consumen ácido e incrementan el pH. Si los minerales de silicatos contienen hierro, como la biotita o la hornblenda, se puede formar óxido de hierro en forma insoluble como producto. De los silicatos primarios resulta la formación de minerales arcillosos como la montmorillonita y caolinita. La formación del tipo de mineral secundario arcilloso va a depender de la variación de temperatura, humedad, cantidad de agua y la presencia de diversos iones, a la que un mineral primario de silicato se encuentra expuesto durante la meteorización, puede ocurrir que este producto continúe o no degradándose para formar otra arcilla con un distinto arreglo y contenido de metales (Appelo y Postma, 1994). Las reacciones para algunos ejemplos de silicatos primarios se presentan en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1. Reacciones de meteorización de silicatos (Fuente: Appelo y Postma, 1994).

<p><b>Plagioclasa Sódica (Albita)</b>  <math>2\text{Na}(\text{AlSi}_3)\text{O}_8 + 2\text{H}^+ + 9\text{H}_2\text{O}</math></p> <p><math>3\text{Na}(\text{AlSi}_3)\text{O}_8 + \text{Mg}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}</math></p> <p><math>\text{Na}(\text{AlSi}_3)\text{O}_8 + \text{H}^+ + 7\text{H}_2\text{O}</math></p>	<p><b>Caolinita</b>  <math>\rightarrow \text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 + 2\text{Na}^+ + 4\text{H}_4\text{SiO}_4</math></p> <p><b>Montmorillonita</b>  <math>\rightarrow 2\text{Na}_{0.5}(\text{Al}_{1.5}, \text{Mg}_{0.5})\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 + 2\text{Na}^+ + \text{H}_4\text{SiO}_4</math></p> <p><b>Gibbsita</b>  <math>\rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3 + \text{Na}^+ + 3\text{H}_4\text{SiO}_4</math></p>
<p><b>Plagioclasa Cálrica (Anortita)</b>  <math>\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_2)\text{O}_8 + 2\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}</math></p>	<p><b>Caolinita</b>  <math>\rightarrow \text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 + \text{Ca}^{2+}</math></p>
<p><b>Feldespato (Microclina)</b>  <math>2\text{K}(\text{AlSi}_3)\text{O}_8 + 2\text{H}^+ + 9\text{H}_2\text{O}</math></p>	<p><math>\rightarrow \text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 + 2\text{K}^+ + 4\text{H}_4\text{SiO}_4</math></p>
<p><b>Piroxeno (Augita)</b>  <math>(\text{Mg}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})(\text{Al}_{0.3}\text{Si}_{1.7})\text{O}_6 + 3.4\text{H}^+ + 1.1\text{H}_2\text{O}</math></p>	<p><math>\rightarrow 0.3\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 + \text{Ca}^{2+} + 0.7\text{Mg}^{2+} + 1.1\text{H}_4\text{SiO}_4</math></p>
<p><b>Mica (Biotita)</b>  <math>2\text{K}(\text{Mg}_2\text{Fe})(\text{AlSi}_3)\text{O}_{10}(\text{OH})_2 + 10\text{H}^+ + 0.5\text{O}_2 + 7\text{H}_2\text{O}</math></p>	<p><math>\rightarrow \text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 + 2\text{K}^+ + 4\text{Mg}^{2+} + 2\text{Fe}(\text{OH})_3 + 4\text{H}_4\text{SiO}_4</math></p>

---

### 3.4. Química del Fe

Las fuentes primarias de hierro en la hidrósfera son minerales de hierro en forma de rocas ígneas y metamórficas. Junto con los silicatos y aluminosilicatos, estos incluyen los grupos minerales de los olivinos, piroxenos y anfíboles, además de la mica biotita (Deer *et. Al.* 1992; citado en Lottermoser, 2006). La pirita ( $\text{FeS}_2$ ) y la magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) son minerales menos comunes. El hierro es movilizado y redistribuido en grandes cantidades durante la meteorización química de rocas ígneas y metamórficas. La movilización se da principalmente por  $\text{Fe}^{2+}$  disuelto bajo condiciones reductoras y como partículas de oxihidróxidos de  $\text{Fe}^{3+}$  en ambientes oxigenados. Mientras que, en sistemas anaeróbicos, disminuyendo el Eh, el hierro se origina como hidróxidos de  $\text{Fe}^{3+}$ , siderita carbonatada y sulfuros ferrosos.

En aguas y sedimentos superficiales oxidados, el hierro disuelto es móvil en valores de pH por debajo de entre 3 y 4 como  $\text{Fe}^{3+}$  y complejos orgánicos de  $\text{Fe}^{3+}$ . El  $\text{Fe}^{3+}$  también es móvil en suelos y en aguas superficiales y subterráneas y se presentan como complejos férrico-orgánicos en valores de pH arriba de 5 a 6 y como oxihidróxidos férricos coloidales con pH entre 3 y 8. Bajo condiciones reductoras el hierro es soluble y móvil como  $\text{Fe}^{3+}$  por debajo de pH de 7 a 8, cuando esto ocurre, usualmente se presenta como iones no complejos de  $\text{Fe}^{2+}$ . De cualquier manera, donde hay azufre presente y las condiciones son lo suficientemente anaeróbicas para ocasionar la reducción en sulfato, el  $\text{Fe}^{2+}$  precipita en su mayoría como sulfuros (Langmuir, 1997). El hierro ferroso es un constituyente común en aguas subterráneas. Esto puede deberse a la oxidación parcial de la pirita, la disolución de  $\text{Fe}^{2+}$  conteniendo minerales o a la disolución reductiva de óxidos de hierro. El  $\text{Fe}^{2+}$  es dominante en forma disuelta de hierro en rangos de pH de 5 a 8, debido a que bajo estas condiciones el  $\text{Fe}^{3+}$  es insoluble (Appelo y Postma, 1994).

El  $\text{Fe}^{3+}$  forma complejos fuertes con la mayoría de los ligandos, y especialmente con los  $\text{OH}^-$  y  $\text{F}^-$ . El  $\text{Fe}^{3+}$  es usualmente complejo, mientras que el  $\text{Fe}^{2+}$  tiene origen en aguas naturales no complejas. En las especies acuosas de hierro, es apropiado considerar que los complejos de hidroxilos de  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$  se obtienen en función del pH (Langmuir, 1997). Las condiciones de formación y presencia de oxihidróxidos de  $\text{Fe}^{3+}$  se muestran en la Figura 3.1.

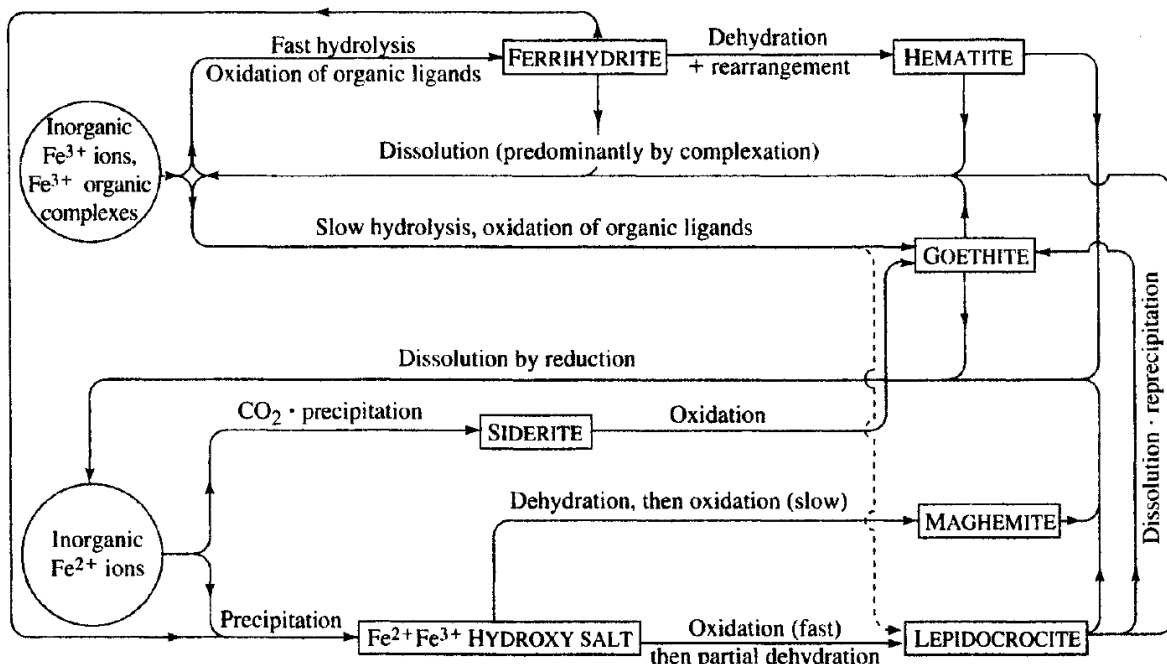


Figura 3.1. Posibles fases de óxidos de  $Fe^{3+}$  a formarse (Langmuir, 1997).

La hidrólisis es un proceso químico en el cual las moléculas de agua reaccionan con cationes disueltos, los cationes quedan ligados al grupo hidroxilo y se liberan iones de hidrógeno. Consecuentemente, la hidrólisis resulta en la producción de iones de hidrógeno, ocasionando la disminución del pH. La reacción de hidrólisis del hierro está controlada por el pH. Bajo condiciones ácidas, con pH por debajo de 3, el  $Fe^{3+}$  se mantiene en solución. A valores de pH más altos, la precipitación de hidróxidos de  $Fe^{3+}$  ocurre (Lottermoser, 2006).

## 3.5. Sorción de elementos traza

### 3.5.1. Adsorción

Adsorción es el término que se refiere a la remoción de iones de una solución y su adhesión a superficies sólidas (Langmuir 1997; Lottermoser, 2007). La adsorción se basa en una atracción iónica entre los sedimentos y las fases sólidas; la fijación de los solutos en las fases sólidas no representa un enlace permanente (Smith 1999; Lottermoser, 2007). Los sólidos con una gran superficie específica pueden adsorber más debido al tamaño de partícula, ya que influye en la capacidad de adsorción considerablemente (Appelo y Postma, 1994).

Las reacciones de adsorción son importantes para tener control sobre el transporte, concentración y destino de los elementos encontrados en el DAM. Los elementos traza

pueden ser adsorbidos en diferentes ambientes de drenaje ácido (Bowell and Bruce 1995; Fuge *et al.* 1994; Jönsson *et al.* 2006; Lee and Faure 2007; Stillings *et al.* 2008; Swedlund and Webster 2001; citado en Lottermoser, 2007), como en partículas ricas en hierro, aluminio o de arcilla suspendidas en aguas de mina, de este modo los iones exhiben diferentes características de adsorción. Las fases sólidas pueden ser de composición orgánica o inorgánica y de carga negativa o positiva, en las cuales generalmente ocurre una mayor adsorción de aniones a pH bajo y cerca de un pH neutro se adsorben más cationes, esto se ve representado en la figura 3.2.

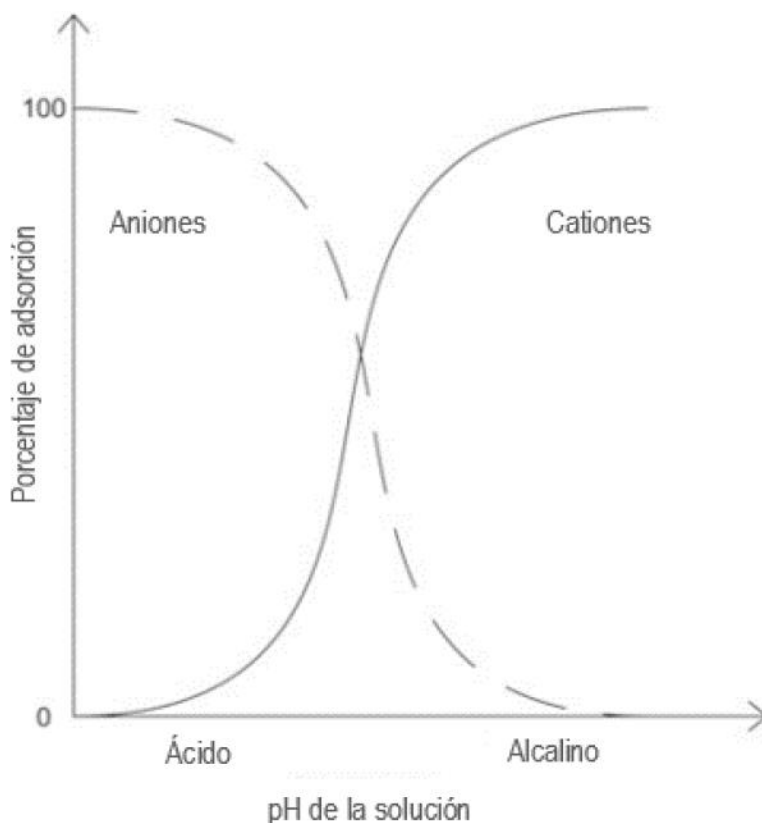


Figura 3.2 Diagrama de adsorción para aniones y cationes sobre un mineral de óxido. (Fuente: Lottermoser, 2007).

En adición, el tipo de metal adsorbido y el grado de adsorción del metal está en función de:

- a) El pH de la solución
- b) La concentración de metales en la solución

La adsorción de elementos traza puede ocurrir en la superficie de partículas ricas en hierro y aluminio. Los iones metálicos se pueden adsorber en minerales y superficies inorgánicas; si estos se fijan en la superficie del mineral entonces el ion metálico será inmovilizado. Por



otro lado, el coloide mineral, tales como los hidróxidos de hierro que precipitan durante la formación de sedimento pueden permanecer suspendidos en la solución (Younger, 2002). Dichos sedimentos ricos en hidróxidos, oxihidróxidos, hidroxisulfatos de hierro y aluminio juegan un papel importante en la remoción de metales divalentes como el cobre, manganeso y zinc, ya que estos minerales adquieren cargas negativas en su superficie y son capaces de atraer a los cationes solubles (Lee *et al.*, 2002; Romero *et al.*, 2011) aunque dicho fenómeno es dependiente del pH alcanzado (Cravota y Trahan, 1999) como se observa en la Figura 3.3.

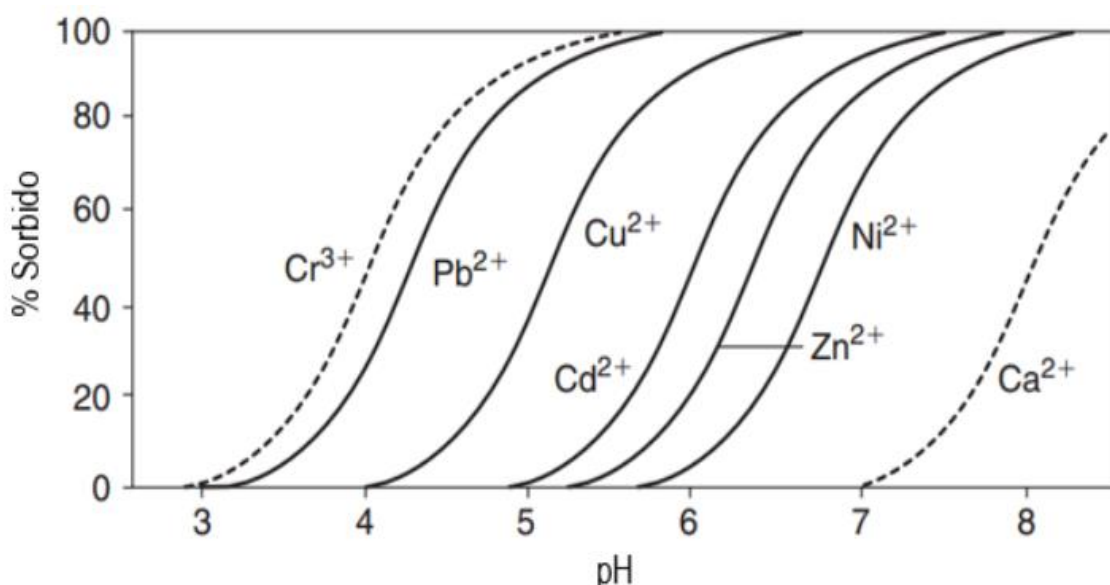


Figura 3.3. Adsorción de elementos traza en función del pH (Appelo y Postma, 1994).

El arsénico y el plomo se adsorben con mayor facilidad a valores ácidos de pH, mientras que el zinc, cadmio y el níquel se adsorben a pH casi neutros (Plumlee *et al.* 1999; citado en Lottermoser, 2007). La adsorción es selectiva y la composición química del agua cambiará al incrementar el pH. Los iones son removidos de la solución mediante este proceso y se acumulan sedimentos ricos en metales.

Mientras que el sedimento puede remover iones de la solución, también puede liberar metales adsorbidos si el agua es posteriormente acidificada (Lottermoser, 2007).

La superficie de las arcillas también presenta una alta adsorción de metales ya que se encuentran cargadas en forma negativa. En minerales como la caolinita, ilita, zeolita, bentonita, vermiculita, etc., la adsorción dependerá de factores como: pH, tiempo de contacto, tamaño de partícula, concentración de iones metálicos en solución, etc. En estudios realizados, las pruebas coincidieron que la adsorción de elementos traza como

---

plomo, cadmio, níquel y cobre aumenta al incrementar el pH, pero para especies aniónicas como el arsénico la adsorción aumenta al disminuir el pH (Langmuir, 1997).

### 3.5.2. Precipitación y disolución

Una reacción de precipitación es un tipo común en una disolución acuosa que se caracterizan por la formación de un producto insoluble o un precipitado. Un precipitado es un sólido insoluble que se separa de la disolución. En las reacciones de precipitación por lo general participan compuestos iónicos (Chang, 2010).

La precipitación de metales pesados insolubles es uno de muchos factores que limitan la biodisponibilidad de los metales pesados en sistemas acuáticos. La precipitación depende del producto de solubilidad  $K_{ps}$  de los compuestos involucrados (sales metálicas) el pH de la solución y la concentración de los cationes y aniones. Cuando los valores de la concentración de los cationes y aniones son tales que su producto excede el  $K_{ps}$  de la reacción, se produce la precipitación (Sheoran y Sheoran, 2006).

La precipitación de minerales secundarios, cristales y sustancias amorfas es frecuente en el DAM. Comúnmente se manifiesta en sales y metales solubles (principalmente sulfatos) como hidróxidos de hierro por ejemplo jarosita ( $KFe_3^{3+}(SO_4)_2(OH)_6$ ) y schwertmannita ( $(Fe^{3+})_{16}O_{16}(OH)_{9.6}(SO_4)_{3.2} \cdot 10H_2O$ ); y oxihidróxidos de hierro como ferrihidrita ( $Fe^{3+}_{4.5}(OH,O)_{12}$ ) y goethita ( $FeO(OH)$ ).

Los metales solubles precipitados también pueden ser re-disueltos. En particular, la exposición de metales solubles en agua, a cambios de flujo causará su disolución.

Las sales y metales secundarios pueden clasificarse como fácilmente solubles, como poco solubles e insolubles. La solubilidad de las sales puede presentarse en tres etapas: produciendo acidez, no produciendo acidez y neutralizando acidez. La solubilidad de los minerales secundarios es altamente variable principalmente por el pH y Eh. Las sales en el DAM son solubles bajo condiciones oxidantes, especialmente Ca, Mg,  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  y  $Mn^{2+}$ . La disminución en el pH es la principal causa de disolución de  $Fe^{2+}$ , el cual es capaz de producir acidez, debido a la hidrólisis del  $Fe^{3+}$ . La neutralidad a valores de pH limita la movilidad de los metales. La liberación de  $Fe^{2+}$  agua no resulta necesariamente en la recitación de hidróxidos de hierro, sino que también puede desencadenar la oxidación de sulfuros. Los sulfuros de hierro pueden ser fuentes de acidez y sulfatos al disolverse (Lottermoser, 2007).

Las altas concentraciones de la disolución de los elementos potencialmente tóxicos en el DAM pueden ser atenuados por una serie de reacciones de neutralización, precipitación y sorción. Los minerales secundarios que precipitan durante reacciones de oxidación-neutralización pueden secuestrar elementos potencialmente tóxicos de manera permanente o temporal (Romero, 2007).

---

### 3.5.3. Coprecipitación

La coprecipitación es considerada también como un fenómeno de adsorción en sedimentos (Sheoran y Sheoran, 2006). La coprecipitación se refiere a la eliminación de un elemento traza de la solución producida al mismo tiempo que la precipitación de una sal. Los sólidos precipitados incorporan al componente que se encuentra en menor cantidad, como una impureza dentro del cristal.

Varios minerales pueden permanecer con una amplia variedad de cationes como impurezas. Los cationes pueden ser incorporados dentro del cristal de los minerales. Por ejemplo, se ha reportado que un gran número de iones coprecipitan:

- Por sustitución de hierro en goethita ( $\text{FeO}(\text{OH})$ ), Al, Cr, V, Mn, Co, Pb, Ni, Zn, Cd
- La jarosita ( $\text{KFe}_3^{3+}(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ ) se ha encontrado que también incorpora varios elementos dentro de su estructura por ejemplo Cu, Zn Pb, K, Na, Ca (Lottermoser, 2006).

Las superficies de hidróxidos férricos tienen carga positiva bajo condiciones de pH ácido y carga negativa bajo condiciones de pH alcalino. Así, para facilitar la adsorción y eliminación de oxianiones tales como arsénico, antimonio y selenio, la coprecipitación de hierro debería realizarse bajo condiciones de pH ácido. Las condiciones alcalinas son necesarias para la coprecipitación de metales catiónicos tales como cobre, zinc, níquel y cadmio. Así como metales pueden asociarse con los óxidos de hierro y manganeso como resultado de la coprecipitación y fenómenos de adsorción (Sheoran y Sheoran, 2006).

### 3.5.4. Intercambio iónico

El intercambio iónico es una operación de separación basada en la transferencia de materia fluido-sólido. En el proceso de intercambio iónico ocurre una reacción química en la que los iones móviles hidratados de un sólido son intercambiados por iones de igual carga de una solución. Determinados sólidos tienen su superficie cargada eléctricamente y cuando están en contacto con las aguas naturales, su carga provoca que los iones de carga opuesta presentes en el agua se concentren en la interface líquido-sólido. La causa del intercambio obedece a que los iones adsorbidos en la superficie son de cinética elevada de modo que pueden ser fácilmente reemplazados por otros iones, conservándose la carga (ver Figura 3.4) (Appelo y Postma, 1994).

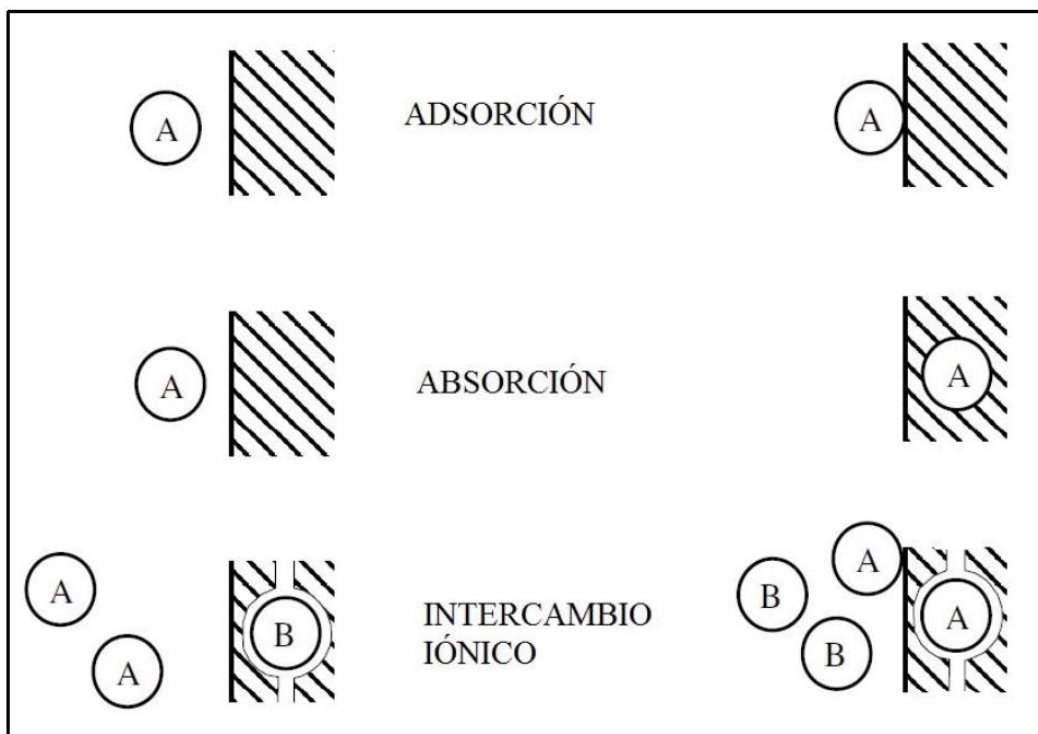


Figura 3.4. Diferentes procesos de sorción (Appelo y Postma, 1994).

Las reacciones de sorción y de intercambio iónico están limitadas por la capacidad de sorción o intercambio sólido. Las arcillas, óxidos e hidróxidos tienen una cierta capacidad de intercambiar cationes. La sorción y el intercambio regulan en gran medida el transporte de contaminantes químicos en los acuíferos y suelos. El intercambio catiónico actúa como un neutralizador temporal en situaciones de contaminación, acidificación, y movimiento de sales de agua dulce. Esto tiende a suavizar los cambios en la composición del agua, y por otro lado puede alterar completamente las concentraciones de los cationes (Appelo y Postma, 1994).

### 3.5.5. Desorción de elementos traza.

La desorción es un proceso en el cual las especies atómicas o moleculares se remueven de una superficie o de un sólido y se liberan en los alrededores; es el proceso inverso de la sorción (ya sea adsorción o absorción) (Lottermoser, 2007).

En la desorción, el metal es removido del sedimento, generalmente comprende de múltiples reacciones y pasos que involucran componentes con fases sólidas y acuosas. Estos pasos incluyen procesos de transporte (desplazamiento del adsorbato a la fase líquida) en adición de reacciones químicas (ruptura de enlaces) (Chorover y Brusseau, 2008).

Los factores que influyen en la desorción de elementos traza son:

- 
- Características del sedimento: pH, potencial redox, composición iónica del sedimento, intercambio catiónico, presencia de carbonatos, etc.
  - Tipo de metales
  - Condiciones medioambientales: acidificación, cambios en las condiciones redox, variación de temperatura y humedad.

La desorción es relativa a todos estos factores, pero especialmente a aquellos que afectan a la transferencia desde fases sólidas a líquidas.

Los mecanismos por los cuales los elementos traza pueden ser desorbidos son (Solano, 2005):

- Acidificación. Resultado de la oxidación de sulfuros minerales y precipitados, por precipitación ácida, por agotamiento de bases y por ambientes ácidos acuosos.
- Cambios en las condiciones redox. Condiciones oxidantes pueden causar la oxidación y disolución de sulfuros insolubles. A la inversa, condiciones reductoras pueden conducir a la disolución de óxidos y liberación de sus elementos traza coprecipitados en la solución. Fuertes condiciones reductoras también darán lugar a la desorción de elementos traza de precipitados de sulfuros insolubles.
- Cambios en la composición iónica, que pueden tener un marcado efecto en la adsorción de elementos traza y su incorporación en complejos orgánicos solubles e insolubles. Hay cuatro tipos de efectos: competencia por los sitios de adsorción; formación de complejos solubles; formación de compuestos insolubles; efectos de fuerza iónica, de manera que incrementos en la fuerza iónica del sedimento en solución, pueden conducir a la desorción de metales.

En ambientes ácidos, se produce una competencia de los iones de  $H^+$  con los cationes metálicos por los sitios de intercambio. A pH bajo se produce la desorción de elementos traza, aumentando su concentración en solución, por el contrario, al aumentar el pH los metales son removidos de la solución (Alloway, 1995).

Mientras que el sedimento rico en elementos traza producido durante la adsorción puede remover iones de la solución, también puede liberar los metales adsorbidos si el agua es posteriormente acidificada o alcalinizada. Elementos como el arsénico se puede desorber a pH casi neutro o a valores más altos para formar oxianiones en el agua (Jönsson and Lövgren 2000). De manera similar, el cobre y plomo pueden desorberse a valores de pH entre casi neutros o más altos para formar complejos acuosos de carbonatos.

La superficie de sorción de las partículas representa un lugar de almacenamiento para los metales, metaloides y sulfatos disueltos. En el peor de los escenarios, si la neutralización es

---

excesiva en los tratamientos del DAM, los elementos traza previamente adsorbidos en los sedimentos se pueden desorber nuevamente por efecto de las aguas tratadas. Por esto, la remediación del DAM debe incrementar el pH sólo a los valores necesarios para precipitar y adsorber metales (Lottermoser, 2007). Lo que demuestra que, si la adsorción de elementos traza depende en mayor medida del pH, la desorción también depende de este parámetro.

### 3.5.6. Factores que favorecen la sorción

#### *Condiciones de Eh-pH*

La solubilidad de muchos de los metales disueltos está influenciada por el pH de la solución. La generación de aguas con bajo pH debido a la oxidación de los sulfuros intensifica la disolución de varios elementos. Esta acidez aumenta significativamente la movilidad de elementos y la concentración de sólidos disueltos en aguas de mina. La mayoría de los metales tienen un incremento en su solubilidad iónica bajo condiciones ácidas y oxidantes, y los metales no son adsorbidos sobre sólidos a pH bajo. En muchos casos, las concentraciones acuosas de metales pesados están asociadas a condiciones ácidas y oxidantes.

La precipitación de metales disueltos ocurre durante la neutralización de aguas de drenaje con bajo pH, por ejemplo, debido al contacto con materiales alcalinos como rocas carbonatadas.

Los metales son adsorbidos sobre fases sólidas, precipitando particularmente sólidos ricos en hierro. Generalmente, cuando el valor de pH incrementa, especies metálicas acuosas se inclinan a precipitar a manera de hidróxidos, oxihidróxidos o hidroxisulfatos. Por lo que, a medida a que aumenta el pH la cantidad de metales disueltos disminuye.

La movilidad de los metales y metaloides no sólo está controlada por el pH, sino también por el Eh de la solución. El potencial oxidación-reducción como es medido por el Eh, afecta la movilidad de los metales metaloides que pueden existir en los estados de oxidación como se muestra en la Tabla 3.2. Estos aspectos de química de elemento acuoso son comúnmente descritos en diagramas Eh-pH. Estos diagramas ilustran la estabilidad e inestabilidad de los minerales bajo condiciones particulares de Eh-pH y muestran las especies de elemento iónico presentes en solución (Lottermoser, 2006).

Tabla 3.2. Características de disolución simplificada de elementos en aguas superficiales (Fuente: Lottermoser, 2006).

Elemento	Formando oxi-aniones en el agua	Formando cationes en el agua	Sensible a óxido/reducción
Aluminio (Al)		x	
Arsénico (As)	x		
Cadmio (Cd)		x	
Cobre (Cu)		x	
Hierro (Fe)		x	x
Manganeso (Mn)		x	x
Zinc (Zn)		x	

Mientras que la neutralización del DAM ocasiona la remoción de la mayoría de los metales, aguas neutras oxidadas a alcalinas contienen elevadas concentraciones de metales y metaloides. De hecho, aguas neutras oxidadas a alcalinas pueden contener valores altos de metales como Cu, Mn, Zn, Cd entre otros; y metaloides.

### *Fuerza iónica*

La fuerza iónica es una medida de la intensidad del campo eléctrico a los iones en una solución. Esta al aumentar, puede incrementar la solubilidad de un metal o metaloide. En una solución de electrolitos, no es sólo la concentración de los iones la que determina la desviación de la idealidad de la solución, sino también la influencia de la magnitud de sus cargas sobre todos los demás iones del electrolito en solución. Estas influencias se manifiestan en una serie de interacciones electrostáticas, como las fuerzas de atracción entre iones con cargas opuestas y de repulsión entre los iones con un mismo sentido de cargas; la agitación térmica que producen los iones en sus movimientos de atracción o repulsión, etc. interacciones que son conocidas con el nombre de fuerza iónica. La fuerza iónica de una solución es, por lo tanto, una medida de la población total de iones que existen en ella, de las fuerzas interiónicas de atracción y repulsión que se producen y por consiguiente una medida general de la falta de idealidad del entorno de la solución (Harris, 2012).

Cambios en la fuerza iónica y el pH pueden afectar la movilidad de metales en sedimentos, dependiendo del mecanismo de sorción. Metales unidos de manera covalente son relativamente resistentes a la liberación por el efecto de la fuerza iónica, pero son susceptibles a los cambios de pH. Metales unidos iónicamente son más susceptibles a liberarse ya sea por cambios de pH o fuerza iónica, con sorción favorecida a baja fuerza iónica. Por ejemplo, en metales como el Cu, su liberación está influenciada por un efecto combinado del pH y la fuerza iónica (Butler, 2008). Las propiedades superficiales de un material en solución son también importantes, ya que, si incrementa la superficie de área y

---

peso del material, aumenta en proporción la superficie de éste y la densidad de carga o número de sitios cargados por unidad de área o peso.

Muchos minerales al producirse en tamaños de partículas aún más pequeños, tienen superficies muy grandes, por lo tanto, la reactividad de la superficie es alta. Es importante mencionar que las propiedades de adsorción de los minerales pueden variar ampliamente pero en gran medida dependen de su superficie específica (Langmuir, 1997)



---

## 4. METODOLOGÍA

### 4.1. Caracterización

#### 4.1.1. Caracterización de sedimentos

Para los experimentos de liberación fueron utilizados los sedimentos recuperados de las pruebas de neutralización de DAM realizadas por López (2016) utilizando rocas caliza y filita. Se hizo la caracterización para los sedimentos de las pruebas 1 y 2, así como para una muestra de roca caliza utilizada en las pruebas antes mencionadas. Se hizo un análisis de difracción de rayos X (DRX) para identificar las fases minerales, fluorescencia de rayos X para determinar la concentración de elementos mayores y espectrometría de emisión óptica por plasma acoplado inductivamente (ICP) para la concentración de elementos traza.

#### 4.1.2. Caracterización de aguas

Para evaluar en qué condiciones podría haber una mayor liberación de elementos traza, se utilizaron tres tipos de aguas que se analizaron para determinar aniones y cationes por cromatografía iónica (IC), su pH y conductividad eléctrica (CE) para conocer sus características iniciales antes de comenzar las pruebas. Los tipos de agua que se analizaron fueron:

- Agua de manantial de Tizapa (AT)

Se mandaron a laboratorio cuatro muestras de agua tomada del manantial cercano a la mina de Tizapa, dos en condiciones normales y las otras dos fueron acidificadas a pH 2 para determinar las concentraciones de metales, así como sus correspondientes duplicados.

- Agua de manantial de Tizapa bicarbonatada (ATB)

Con los resultados obtenidos de los análisis de cromatografía iónica del AT se obtuvo la concentración de bicarbonatos, fue aumentada agregando 0.22 g de bicarbonato de sodio en un litro de agua de Tizapa

- Agua destilada (AD)

---

Al igual que el AT, se analizaron dos muestras de agua destilada y dos acidificadas. Esta agua destilada es producida en el laboratorio donde se realizaron los experimentos y es libre de iones.

## 4.2. Diseño de prueba y parámetros

Las pruebas de liberación se realizaron mediante agitación de la mezcla de los sedimentos y las aguas utilizando matraces. Estas se realizaron en lotes variando el tipo de agua y los valores de pH.

Los parámetros elegidos para realizar la prueba son los mostrados en la Tabla 4.1:

*Tabla 4.1. Parámetros utilizados en las pruebas de desorción.*

<b>Parámetro</b>	
<b>Muestras de sedimentos</b>	M1, M2, M3 y M4
<b>pH</b>	5, 6, 7 y 8
<b>Tipo de agua</b>	Agua de manantial de Tizapa (AT) Agua destilada (AD) Agua de manantial de Tizapa bicarbonatada (ATB)
<b>Concentración de ion bicarbonato (NaHCO<sub>3</sub>)</b>	105 – 183 mg/L (AT) 308 – 326 mg/L (ATB)
<b>Relación sedimento-agua (sólido-líquido)</b>	1 g / 25 mL
<b>Velocidad de agitación</b>	200 rpm
<b>Tiempo de agitación</b>	24 hrs

Los parámetros que se decidieron variar en las pruebas fueron el pH y la concentración del ion bicarbonato, para poder determinar en cuál de éstos podría haber una mayor liberación de elementos traza en los sedimentos. A continuación, se explicará por qué se seleccionaron dichas condiciones para cada uno de los parámetros elegidos.

- *pH*

Se analizaron distintas condiciones de pH, que pueden presentarse de manera natural en el ambiente. Se tomó un rango de valores de 5 a 8, ya que, en las zonas mineras, un pH por debajo de 5 se asocia al fenómeno de drenaje ácido y valores por encima de 8 se presentan en procesos de concentración de minerales, pero estas aguas son reutilizadas en el proceso por lo que nunca son descargadas y no tienen contacto con los sedimentos.

Un pH entre 5 y 6 podría presentarse de manera natural en el agua de lluvia, según la EPA (Environmental Protection Agency), la lluvia limpia normalmente tiene un valor de pH entre 5.0 y 5.5, valores por encima de 6 se pueden presentar en un lago

---

saludable con valores de 6.5, un pH de 7 se encuentra en el agua pura y por encima de este valor (7 – 8) se puede encontrar de manera natural en aguas bicarbonatadas (Environmental Protection Agency, 2008.).

Tabla 4.2. pH en diferentes aguas (Environmental Protection Agency, 2008).

<b>Valores de pH</b>	<b>Ejemplos</b>
<b>pH = 4</b>	Lluvia ácida (4.2 - 4.4)
	Lago ácido (4.5)
<b>pH = 5</b>	Lluvia limpia (5.6)
<b>pH = 6</b>	Lago saludable (6.5)
<b>pH = 7</b>	Agua pura
<b>pH = 8</b>	Agua de mar

- **Concentración de ion bicarbonato**

La concentración de ion bicarbonato del agua de Tizapa podría aumentar de manera natural porque el entorno está formado por rocas carbonatadas y es importante valorar el efecto que éste podría tener en la liberación de elementos traza.

Además de que estudios realizados han relacionado la presencia de bicarbonatos con la desorción de elementos traza. Como por ejemplo el arsénico, que ha sido el elemento más estudiado, se han realizado diversas experimentaciones en las cuales se tiene arsénico adsorbido en minerales secundarios de hierro y en presencia de aguas bicarbonatadas ocurre la desorción de dicho elemento. Como la realizada por De la Peña (2012), en la cual se realizaron estudios sobre cinética y la adsorción de arsénico sobre oxihidróxidos de hierro y su desorción por soluciones de bicarbonatos mediante la agitación, obteniendo resultados en los que el 95% del arsénico adsorbido previamente, fue desorbido por el efecto de las soluciones de bicarbonato, llegando a la conclusión que el ion  $\text{HCO}_3^-$  al aumentar el pH, influye en una mayor liberación del ion arsenato/arsenito en solución. Además, Hooda (2010) menciona que el incremento de  $\text{HCO}_3^-$ , puede liberar hierro ya sea por la reducción de  $\text{Fe}^{2+}$  o la complejación de  $\text{Fe}^{3+}$ .

- 
- *Tipo de agua*
    - *Agua de Tizapa:* Se seleccionó este tipo de agua ya que es la que se encuentra de manera natural en los cuerpos de agua cercanos a la zona de la mina.
    - *Agua destilada:* Se quiso analizar los efectos y resultados que se podrían obtener al utilizar un agua libre de iones.
  - *Velocidad de agitación*

La importancia de la velocidad seleccionada, radica en mantener a los sólidos en suspensión durante la agitación para lograr un mejor contacto entre el sedimento y el agua y se llegue a un equilibrio entre los dos.
  - *Tiempo de agitación*

El tiempo en el que el sedimento tiene contacto con el agua, influye en la reacción de los elementos traza que se encuentran adsorbidos en las superficies minerales. Estudios indican que estas reacciones están regularmente caracterizadas por la inicialmente rápida y posteriormente la lenta desorción, reflejando las limitaciones del intercambio de masa o la evolución de la estructura del sorbato (Solano, 2005), por lo que el tiempo de 24 horas es suficiente para que se desorba la mayor cantidad de elementos (Stachowiz *et al.*,2007).
  - *Relación sedimento/agua (sólido-líquido)*

Se seleccionó la relación de 1 g/25 ml ya que al aumentar la cantidad de sólido disminuye la capacidad de desorción al ser reducida el área de contacto entre el líquido y las partículas. Además, fue la relación sólido-líquido utilizada en las pruebas de neutralización realizadas en los trabajos previos mencionados anteriormente.

### 4.3. Procedimiento

Previo a las pruebas se tomó un volumen 500 mL de cada agua, calculados a partir del número de pruebas a realizar en cada lote. Este volumen se dividió en cuatro partes iguales y cada volumen de 125 mL se ajustó su valor de pH de con ácido clorhídrico o hidróxido de sodio.

De cada muestra de sedimento (M1, M2, M3 y M4) se prepararon cuatro matraces, una para cada valor de pH (5, 6, 7 y 8), además se colocó una muestra duplicado como control,

---

teniendo en total 20 muestras por lote. Se pesó 1 g de cada muestra (M1, M2, M3 y M4) de sedimento y se colocó en un matraz Erlenmeyer con capacidad de 50 mL con 25 mL de agua (a pH 5, 6, 7 y 8). A cada muestra se le asignó una clave en la cual se incluye el módulo del sedimento, tipo de agua y valor de pH (ej. M1TpH5).

Una vez listo el lote se colocó en agitación en un agitador orbital (Modelo: UNIMAX 2010, Marca: Heidolph) a 200 rpm. Después de la agitación se esperó un tiempo de 15 minutos para que la solución se estabilizara antes de realizar la medición de pH, Eh y CE.

Cada solución se filtró a 0.45  $\mu\text{m}$  y una vez filtradas, el agua resultante fue puesta en refrigeración para posteriormente ser llevados a analizar.

Los filtros con sedimento fueron puestos en un desecador hasta que quedar completamente secos, para que el residuo fuera almacenado en bolsas de plástico para ser llevados a análisis. El procedimiento mencionado anteriormente se muestra en la Figura 4.2.

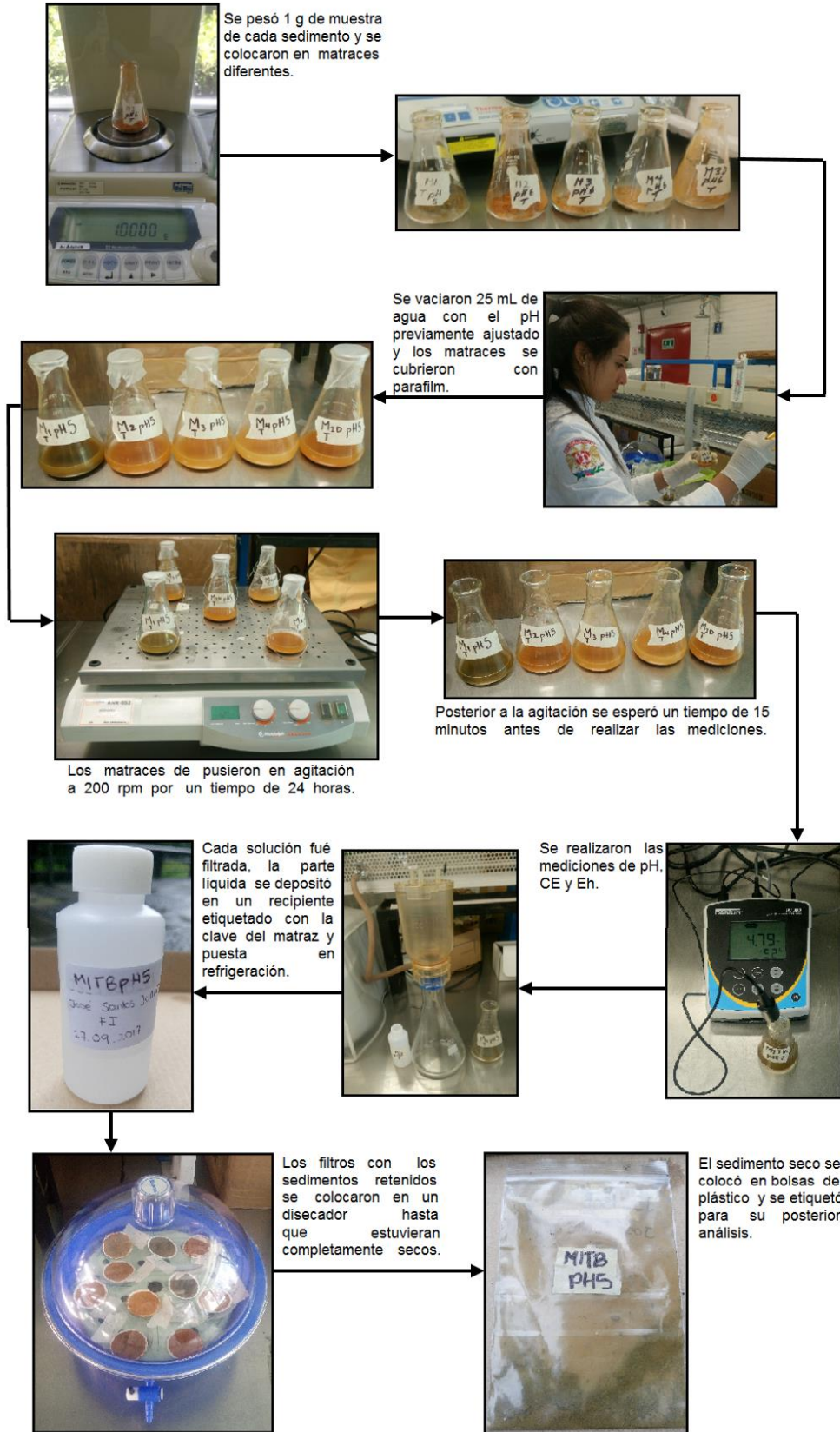


Figura 4.2. Diagrama de procedimiento de la metodología de las pruebas.

---

## 4.4. Manejo de muestras y análisis

### 4.4.1. Sedimentos

Después de retirar los filtros del desecador, se recuperó en sedimento y se colocó en bolsas de plástico etiquetadas con las claves correspondientes para identificar cada uno de ellos. Estos se llevaron a analizar por fluorescencia de rayos X (FRX) para conocer la concentración de elementos traza contenidos.

### 4.4.2. Agua

El agua filtrada se almacenó en botes de plástico etiquetados con su clave correspondiente y fue puesta en refrigeración antes de mandarla al laboratorio para su análisis por ICP para determinar la concentración de elementos traza que fue liberada.

# 5. RESULTADOS

## 5.1. Caracterización

Antes de realizar las pruebas, los sedimentos y aguas que se utilizaron fueron analizados para conocer sus condiciones y características, y así evaluar la desorción o liberación de los elementos traza contenidos en los sedimentos.

### 5.1.1. Caracterización de sedimentos

Para los sedimentos analizados antes de realizar las pruebas de desorción se obtuvieron los resultados de las fases minerales identificadas en cada uno de los módulos, estos se muestran en la Tabla 5.1.

Tabla 5.1. Resultados del análisis por DRX para los sedimentos.

<b>Muestra</b>	<b>Fases Identificadas</b>	<b>Semicuant (RIR)</b>
<b>M1</b>	Yeso: $[\text{Ca}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$	28
	Filosilicatos (clorita $[(\text{Mg}, \text{Fe})_3(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}; (\text{OH})_2 \cdot (\text{Mg}, \text{Fe})_3(\text{OH})_6]$ )	25
	Filosilicatos (biotita $[\text{K}(\text{Mg}, \text{Fe})_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH}, \text{F})_2]$ )	18
	Feldespato $[(\text{KNa})(\text{SiAl})_4\text{O}_8]$	15
	Goethita $[\text{FeO}(\text{OH})]$	7
	Cuarzo: $[\text{SiO}_2]$	6
	Hematita $[\text{Fe}_2\text{O}_3]$	1
<b>M2</b>	Yeso: $[\text{Ca}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$	80
	Filosilicatos (clorita $[(\text{Mg}, \text{Fe})_3(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}; (\text{OH})_2 \cdot (\text{Mg}, \text{Fe})_3(\text{OH})_6]$ )	12
	Filosilicatos (biotita $[\text{K}(\text{Mg}, \text{Fe})_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH}, \text{F})_2]$ )	5
	Goethita $[\text{FeO}(\text{OH})]$	1
	Cuarzo: $[\text{SiO}_2]$	1
Hematita $[\text{Fe}_2\text{O}_3]$	1	
<b>M3</b>	Yeso: $[\text{Ca}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$	85
	Filosilicatos (biotita $[\text{K}(\text{Mg}, \text{Fe})_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH}, \text{F})_2]$ )	6
	Filosilicatos (clorita $[(\text{Mg}, \text{Fe})_3(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}; (\text{OH})_2 \cdot (\text{Mg}, \text{Fe})_3(\text{OH})_6]$ )	5
	Goethita $[\text{FeO}(\text{OH})]$	2
Calcita $[\text{CaCO}_3]$	2	
<b>M4</b>	Yeso: $[\text{Ca}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$	53
	Filosilicatos (biotita $[\text{K}(\text{Mg}, \text{Fe})_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH}, \text{F})_2]$ )	11
	Filosilicatos (clorita $[(\text{Mg}, \text{Fe})_3(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}; (\text{OH})_2 \cdot (\text{Mg}, \text{Fe})_3(\text{OH})_6]$ )	9
	Filosilicatos (caolinita $[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4]$ )	9
	Calcita $[\text{CaCO}_3]$	9
	Feldespato $[(\text{KNa})(\text{SiAl})_4\text{O}_8]$	5
	Goethita $[\text{FeO}(\text{OH})]$	3
Cuarzo: $[\text{SiO}_2]$	1	



---

Los resultados se muestran en RIR (reference intensity ratio), un indicador semicuantitativo que indica la presencia de la fase mineral en la muestra.

Para los sedimentos de M2, M3 y M4 se tiene abundancia de yeso  $[\text{Ca}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$  debido a la presencia de sulfato en altas concentraciones y de  $\text{Ca}^{2+}$  producto de la disolución del  $\text{CaCO}_3$  (calcita) contenido en la roca caliza utilizada en estos tres módulos.

Para el sedimento de M1 también es predominante la presencia de yeso, pero en menor cantidad que en los demás ya que en este módulo se utilizó roca filita, la cual tiene un contenido menor de  $\text{CaCO}_3$ . En este módulo también se identificaron filosilicatos tipo biotita  $(\text{K}(\text{Mg},\text{Fe})_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH},\text{F})_2)$  y clorita  $((\text{Mg},\text{Fe})_3(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}; (\text{OH})_2 \cdot (\text{Mg},\text{Fe})_3(\text{OH})_6)$  que anteriormente fueron detectados en la caracterización de la roca filita, estos filosilicatos al ser meteorizados dan origen a la formación de fases arcillosas. En menor abundancia se encontraron precipitados de hierro como la goethita  $(\text{FeO}(\text{OH}))$  y la hematita  $(\text{Fe}_2\text{O}_3)$  que son de las principales fases secundarias formadas durante la neutralización del DAM. También se tiene poco cuarzo, que forma parte de la composición mineralógica de la roca filita.

En los sedimentos de M2 además de presentar abundancia en yeso, de igual manera que M1 se presentan filosilicatos del tipo biotita y clorita pero en menor cantidad que en el módulo anterior. Aparecen en menor proporción minerales de cuarzo, goethita y hematita. La identificación de goethita y hematita es importante, ya que estas fases adsorben en gran medida los elementos traza (Younger, *et al.*, 2002, Lottermoser, 2007). En este módulo se presentaron las mismas fases que en M1 a excepción de los feldespatos que pudieron haberse meteorizado completamente formando fases arcillosas.

En los sedimentos de M3, al igual que en el anterior, cuenta con altas proporciones de yeso y en menor medida de biotita y clorita. También poca presencia de goethita y de calcita proveniente de la roca caliza.

Para determinar la composición química de los sedimentos se analizaron por fluorescencia de rayos X (FRX) para identificar elementos mayores (Tabla 5.2) y los elementos traza (Tabla 5.3) adsorbidos en los sedimentos.

Tabla 5.2. Elementos mayores (FRX).

Muestra	SiO <sub>2</sub> [%]	TiO <sub>2</sub> [%]	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [%]	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [%]	MnO [%]	MgO [%]	CaO [%]	Na <sub>2</sub> O [%]	K <sub>2</sub> O [%]	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> [%]	PXC [%]	SUMA [%]
M1	43.328	1.054	19.173	12.258	0.017	3.294	4.271	0.913	4.386	0.207	11	99.901
M2	7.034	0.184	3.188	58.386	0.031	0.69	11.2	0.242	0.485	0.097	18.26	99.797
M3	17.01	0.404	7.891	36.33	0.087	1.468	22.03	0.812	0.952	0.208	12.7	99.892
M4	24.69	0.606	14.22	17.071	0.08	2.077	23.381	1.416	1.432	0.294	14.52	99.787

En la tabla 5.2 se puede observar que para M1 se presenta un alto contenido de sílice asociado a la presencia de filosilicatos y feldespatos en los sedimentos de roca filita, el hierro está entre 12% y 58%, la alta presencia se debe a la precipitación en forma de hidróxidos y aluminio por la formación de precipitados de estos metales.

En cuanto a M2 y M3 se hace más notoria la presencia de precipitados de hierro en forma de hidróxidos y oxihidróxidos por su alta concentración de hidróxidos de hierro, reduciéndose en ambos la presencia óxido de aluminio y de sílice por su menor contenido de filosilicatos. En estos módulos el porcentaje de óxido de calcio es más elevado por el alto contenido de yeso, ya que este libera calcio.

Para M4 las concentraciones más altas se presentan en la sílice y el óxido de calcio, con porcentajes por encima del 10% en óxidos de hierro y aluminio.

En el análisis por fluorescencia de rayos X (Tabla 5.3) se observan las altas concentraciones de hierro en los sedimentos. Para los demás metales la concentración es menor ya que a diferencia del hierro que precipita a pH cercanos a 5, estos elementos traza se adsorben en la superficie de partículas ricas en hierro y aluminio a medida que va incrementando el pH. Como en el caso del zinc, que para su completa precipitación se necesitan alcanzar valores de pH cercanos a 6.5, y para cobre y manganeso se adsorben a pH casi neutros (Plumlee *et al.* 1999; citado en Lottermoser, 2007).

Tabla 5.3. Concentración de elementos traza (FRX).

Muestra	Zn [mg/kg]	Cu [mg/kg]	Mn [mg/kg]	Fe [%]
M1	3781.85	81.37	369.55	13.29
M2	3669.88	130.59	512.41	44.35
M3	12635.41	478.91	738.66	25.05
M4	27806.07	1069.14	708.61	9

Utilizando la metodología especificada por la NOM-021-RECNAT-2000 a través del método AS-02, se obtuvieron los valores de pH del sedimento de cada módulo. Estos se muestran

en la Tabla 5.4, en esta se observa que el pH en M1 y M2 es menor ya que en las pruebas realizadas por López (2016), en estos módulos es donde precipitaba la mayor cantidad de hierro, lo cual los vuelve más ácidos. Y en M3 y M4, que tenían roca caliza, los valores de pH eran prácticamente neutros, ya que en esta parte del tratamiento ya había precipitado la mayor cantidad de hierro.

*Tabla 5.4. pH de los sedimentos.*

<b>Módulo</b>	<b>pH</b>
<b>M1</b>	4.76
<b>M2</b>	5.03
<b>M3</b>	6.81
<b>M4</b>	7.21

### 5.1.2. Caracterización de aguas

Los tres tipos de aguas se analizaron para conocer y comparar sus diferentes características, los resultados obtenidos para cada una de ellas se muestran en la Tabla 5.5.

La Tabla 5.5 muestra que el agua destilada tiene un pH de 6.3, que se encuentra dentro de lo normal, al tener comúnmente un pH alrededor de 6, con una baja conductividad al carecer de iones. El agua del manantial cercano a Tizapa tiene un pH aproximado de 6.72 con una conductividad eléctrica entre 166 y 175  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . En el agua de Tizapa bicarbonatada su pH fue de 7.31, ya que naturalmente aumentan el pH, y su CE aumentó a 484  $\mu\text{S}/\text{cm}$  por el incremento en la concentración de sodio ya que se agregó bicarbonato de sodio.

*Tabla 5.5. Resultados de pH y CE de las aguas.*

<b>Muestra</b>	<b>pH</b>	<b>CE (<math>\mu\text{S}/\text{cm}</math>)</b>
<b>Agua destilada</b>	6.33	3.40
<b>AT</b>	6.72	175.4
<b>AT bicarbonatada</b>	7.31	484

Se obtuvieron los iones mayoritarios en cada una de las aguas por cromatografía iónica. Para el agua destilada los resultados están por debajo de los límites detectables, a excepción del sodio. En general para todas las aguas la concentración de cationes y aniones se encuentra dentro de los niveles permisibles por la NOM-127-SSA1-1994.

Tabla 5.6. Aniones y cationes mayoritarios en las aguas.

Muestra	Aniones mayoritarios				Cationes mayoritarios			
	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sup>3-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	HCO <sub>3</sub>
	(mg/L)				(mg/L)			
AD	0.63	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
AT	8.09	2.28	10.11	9.8	1.73	2.09	5.45	105
ATB	65	1.74	9.52	12.63	3.56	9.11	6.25	308

En la Tabla 5.7 se presentan los elementos traza obtenidos por ICP contenidos en cada una de las aguas. Todas presentaron niveles por debajo de los límites detectables en todos los elementos a excepción del zinc en el agua de Tizapa bicarbonatada, esta concentración pudo deberse a la liberación de zinc por la adición de bicarbonatos; sin embargo, la concentración se encuentra por debajo de los límites permisibles por la NOM-127-SSA1-1994.

Tabla 5.7. Elementos traza en las aguas.

Tipo de agua	Al	Fe	Cd	Cu	Mn	Zn
	(mg/L)					
AD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
AT	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
ATB	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0.62
LD	0.11	0.02	0.01	0.01	0.01	0.03

## 5.2. Liberación de elementos traza

De las pruebas de desorción se obtuvieron dos tipos de muestras, la solución que fue filtrada y el sedimento recuperado de los filtros.

En todos los resultados obtenidos en los sedimentos recuperados de las pruebas, independientemente de qué tipo de agua fue utilizada, se obtuvieron comportamientos similares de liberación de elementos traza. Para el agua destilada y el agua de Tizapa, en las muestras de las pruebas realizadas con sedimentos de M1 y M2 la concentración final de elementos traza fue menor que en los sedimentos iniciales, lo que indica que hubo liberación de estos. En cuanto a las pruebas con M3 y M4, la concentración de elementos traza en el sedimento final fue mayor que en el inicial, esto por la posible variación de masa del sedimento después de la agitación, debido a la disolución de hierro, lo que hizo que el contenido de metales aumentara.

---

### 5.2.1. Comportamiento del pH

Al finalizar las pruebas de desorción el pH final de la solución presentó variaciones en función del pH al que fueron ajustadas las aguas (5, 6, 7 y 8), y del pH inicial del sedimento (M1, M2, M3 o M4). Por lo tanto, al finalizar las pruebas el valor de pH llegó a un equilibrio (Tablas 5.8, 5.9 y 5.10).

En las muestras de M1 y M2, en general para los tres tipos de aguas, las soluciones presentaron valores de pH menores en comparación al de las muestras de M3 y M4; ya que en M1 y M2, está precipitada la mayor cantidad de hierro y por lo tanto tenían pH ácidos, siendo el pH de los sedimentos de 4.76 y 5.03, respectivamente. En las pruebas con M3 y M4 los valores de pH en los sedimentos fueron de 6.81 y 7.21, respectivamente, ya que hay menor presencia de hierro en estas muestras.

En las pruebas realizadas a pH 5 y 6 con las muestras de M1 y M2, después de la agitación el pH final alcanzó en promedio un valor de 5.36. En estos resultados hay una influencia de la acidez del sedimento y del agua ajustada a pH de 5 y 6, esta interacción permitió que al final de la agitación el pH se estabilizara a valores entre 5.03 y 5.88.

En las pruebas también realizadas a pH 5 y 6, con las muestras M3 y M4 después de la agitación el agua alcanzó un valor promedio de pH de 6.38. Se observó un aumento en comparación a los valores de pH a los que fueron ajustadas las aguas. Los sedimentos iniciales al tener pH casi neutro (6.81 y 7.21), influyeron en el aumento de pH de la solución permitiendo que se estabilizara a valores entre 6.01 y 6.81.

Tabla 5.8. Valores de pH y Eh  
en agua destilada

Agua destilada			
pH inicial	pH final		Eh final [mV]
5	Promedio	5.85	188.5
	Mínimo	5.34	201
	Máximo	6.29	177
6	Promedio	5.7	258.75
	Mínimo	5.13	246
	Máximo	6.33	267
7	Promedio	6.07	190.25
	Mínimo	5.23	177
	Máximo	6.5	196
8	Promedio	5.71	150.75
	Mínimo	5.14	128
	Máximo	6.32	167

Tabla 5.9. Valores de pH y Eh  
en agua de Tizapa

Agua de Tizapa			
pH inicial	pH final		Eh final [mV]
5	Promedio	5.91	184.5
	Mínimo	5.31	172
	Máximo	6.38	200
6	Promedio	5.95	250.75
	Mínimo	5.18	243
	Máximo	6.75	256
7	Promedio	5.61	187.5
	Mínimo	4.9	183
	Máximo	6.09	191
8	Promedio	5.64	175.25
	Mínimo	4.93	168
	Máximo	6.4	189

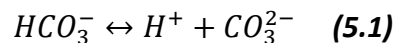
Tabla 5.10. Valores de pH y Eh en  
agua de Tizapa bicarbonatada.

Agua de Tizapa bicarbonatada			
pH inicial	pH final		Eh final [mV]
5	Promedio	5.78	213.75
	Mínimo	5.08	185
	Máximo	6.49	224
6	Promedio	6.02	268
	Mínimo	5.03	250
	Máximo	6.81	291
7	Promedio	5.4	199
	Mínimo	4.99	190
	Máximo	5.92	208
8	Promedio	5.65	194.25
	Mínimo	5.22	179
	Máximo	5.95	211

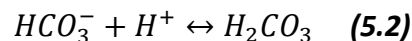
---

En las pruebas a pH 7 y 8 con las muestras de M1 y M2 no hay diferencia significativa con respecto las pruebas realizadas a pH 5 y 6, nuevamente la acidez de los sedimentos influyó en que el valor de pH de la solución al terminar la agitación tuviera valores entre 4.93 y 6.21. Lo mismo ocurrió en las pruebas realizadas con sedimentos de M3 y M4, en las que se alcanzaron valores entre 4.9 y 6.5.

Se observó que en las pruebas realizadas con agua de Tizapa bicarbonatada, los valores de pH finales fueron similares o menores a los obtenidos en las muestras con agua destilada y agua de Tizapa. Generalmente los bicarbonatos neutralizan la acidez e incrementan el pH debido al consumo de protones y a la generación del ion bicarbonato, pero es posible que tengan una reacción reversible por pérdida de agua o pérdida de dióxido de carbono. Ocurre una re-precipitación de carbonatos, lo que provoca la liberación de iones de hidrógeno, ocasionando un decremento en el valor de pH (Lottermoser, 2006). Esto se debe a que el ion bicarbonato actúa como anfótero; es decir, que puede reaccionar como un ácido o una base dependiendo del pH del medio en que se encuentre. La especie  $\text{HCO}_3^-$  participa en dos equilibrios distintos, en donde en uno actúa como ácido, al disociarse siguiendo la siguiente reacción (Méndez, 2011):



Y en otro actúa como base, al reaccionar con los protones:



En general, las pruebas realizadas a pH 5 y 6 fueron más estables, ya que tuvieron un pH final cercano al pH inicial de los sedimentos y a los valores a los que se ajustaron las aguas. Cuando se utilizaron aguas a pH 7 y 8, en algunas muestras el pH disminuyó considerablemente, siendo su pH final similar a los de las pruebas realizadas a pH 5 y 6.

---

### 5.2.2. Liberación de hierro

En las Tablas 5.11, 5.12 y 5.13 se presentan las concentraciones de hierro contenido en los sedimentos, en la solución y el pH obtenido al finalizar las pruebas de liberación. En las pruebas con agua destilada, agua de Tizapa y agua de Tizapa bicarbonatada, para las muestras M1 y M2 se observa una mayor liberación de hierro en las soluciones en comparación con las muestras de M3 y M4.

Esto se asocia a que el contenido de hierro como goetita en las muestras M1 y M2 es mayor, y al pH de equilibrio que se alcanza en estas pruebas (4.93 – 6.21); por lo tanto, la reacción de hidrólisis se hace reversible.

En las pruebas con M1 y M2, al contar con valores de pH más bajos o cercanos a 5.6 explica la liberación del hierro, debido que en rangos de pH de 2.5 a 5, el fenómeno de hidrólisis se vuelve reversible y el ion férrico que había precipitado en forma de oxihidróxido, vuelve a solubilizarse en la solución en forma de  $Fe^{+3}$  (Reacción 5.3), como se muestra en la Figura 5.1.

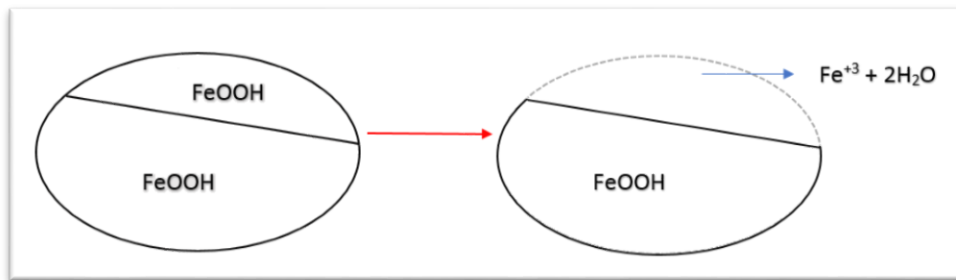
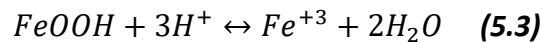


Figura 5.1. Hidrólisis del hierro.

En las pruebas con muestras M3 y M4 y agua destilada y de Tizapa, la concentración final en los sedimentos fue mayor a la concentración inicial como se observa en las gráficas de la Figura 5.2, esto se explica por la reacción de hidrólisis en la que el hierro se disuelve y posteriormente, al aumentar el pH, el elemento vuelve a precipitar variando la masa inicial y mostrando un incremento en la concentración en el sedimento, lo cual se confirma por la baja concentración de hierro en la solución.

El agua bicarbonatada en las pruebas con las muestras M1 y M2 presentaron un comportamiento similar a las pruebas hechas con agua destilada y de Tizapa, pero al tener valores de pH menores, la cantidad liberada de hierro de los sedimentos fue mayor, esto se ve reflejado en la concentración de hierro final en solución. Esto se debe al aumento de la



fuerza iónica por la introducción del ion bicarbonato en el agua, lo que ocasiona este ion induzca a los demás metales a la liberación.

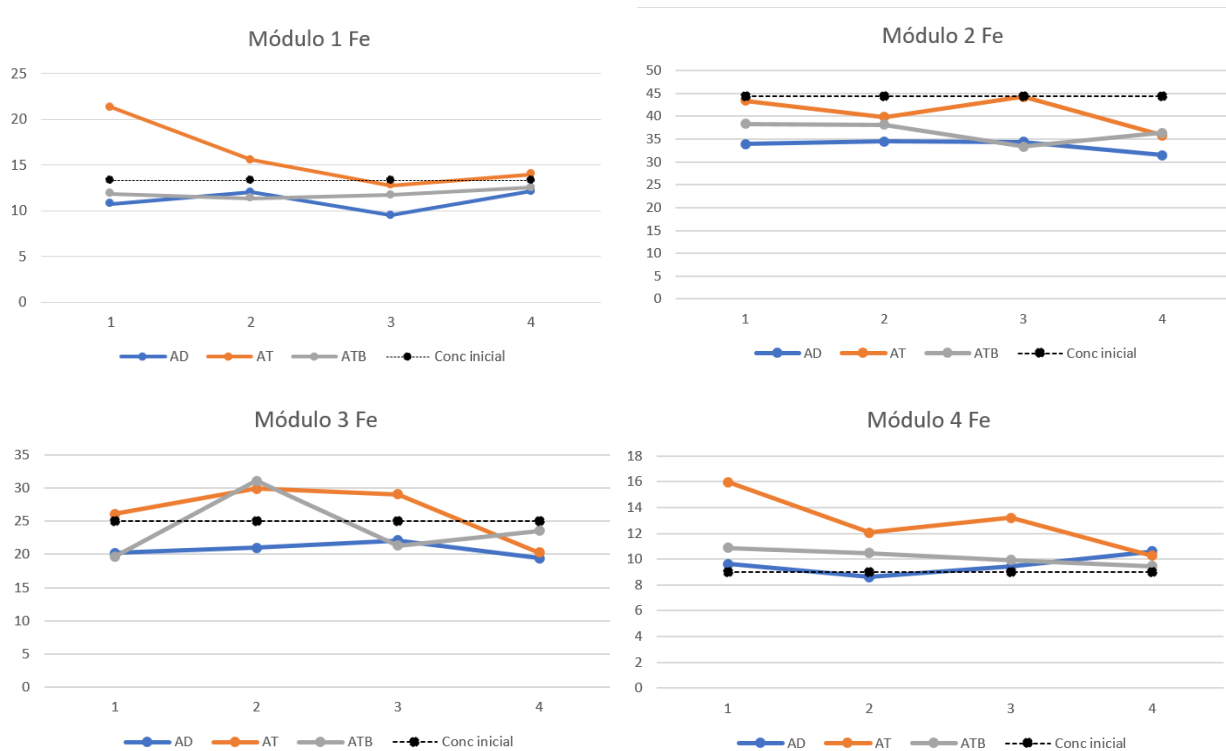


Figura 5.2. Gráficas de concentraciones de Fe en los sedimentos en cada prueba.

Tabla 5.11. Fe en muestras iniciales y finales de AD.

Muestra	pH final	Agua Destilada		
		Sedimentos		Solución
		Inicial [%]	Final [%]	Final [mg/L]
M1pH5	5.74	13.29	10.75	0.24
M1pH6	5.18	13.29	12.05	0.27
M1pH7	6.21	13.29	9.53	0.22
M1pH8	5.5	13.29	12.15	0.23
M2pH5	5.34	44.35	33.96	0.22
M2pH6	5.13	44.35	34.45	0.27
M2pH7	5.23	44.35	34.43	0.28
M2pH8	5.14	44.35	31.44	0.25
M3pH5	6.01	25.05	20.23	<LD
M3pH6	6.14	25.05	21	<LD
M3pH7	6.34	25.05	22.1	<LD
M3pH8	5.88	25.05	19.45	<LD
M4pH5	6.29	9	9.63	0.03
M4pH6	6.33	9	8.62	0.03
M4pH7	6.5	9	9.43	0.03
M4pH8	6.32	9	10.61	0.03

Tabla 5.12. Fe en muestras iniciales y finales de AT.

Muestra	pH Final	Agua de Tizapa		
		Sedimentos		Solución
		Inicial [%]	Final [%]	Final [mg/L]
M1pH5	5.86	13.29	21.34	0.23
M1pH6	5.35	13.29	15.57	0.22
M1pH7	6.09	13.29	12.77	0.2
M1pH8	5.07	13.29	14	0.21
M2pH5	5.31	44.35	43.41	0.28
M2pH6	5.18	44.35	39.83	0.23
M2pH7	5.41	44.35	44.25	0.23
M2pH8	4.93	44.35	35.78	0.22
M3pH5	6.08	25.05	26.12	<LD
M3pH6	6.51	25.05	29.94	0.02
M3pH7	6.03	25.05	29.06	<LD
M3pH8	6.16	25.05	20.26	<LD
M4pH5	6.38	9	15.96	0.05
M4pH6	6.75	9	12.04	0.06
M4pH7	4.9	9	13.19	0.05
M4pH8	6.4	9	10.26	0.03

Tabla 5.13. Fe en muestras iniciales y finales de ATB.

Muestra	pH final	Agua de Tizapa bicarbonatada		
		Sedimentos		Solución
		Inicial [%]	Final [%]	Final [mg/L]
M1pH5	5.19	13.29	11.88	0.43
M1pH6	5.88	13.29	11.37	0.09
M1pH7	5.06	13.29	11.74	1.31
M1pH8	5.61	13.29	12.54	5.39
M2pH5	5.08	44.35	38.34	0.18
M2pH6	5.03	44.35	38.17	0.02
M2pH7	4.99	44.35	33.34	0.18
M2pH8	5.22	44.35	36.39	0.05
M3pH5	6.35	25.05	19.68	0.31
M3pH6	6.36	25.05	31.13	1.73
M3pH7	5.61	25.05	21.34	0.05
M3pH8	5.8	25.05	23.59	0.03
M4pH5	6.49	9	10.57	5.82
M4pH6	6.81	9	10.48	0.02
M4pH7	5.92	9	9.92	0.05
M4pH8	5.95	9	9.46	0.06

LD de Fe en sedimentos: 100 mg/kg

LD de Fe en solución: 0.02 mg/L

pH final es el obtenido después de la agitación

### 5.2.3. Liberación de zinc

El zinc fue el elemento que se liberó en solución en mayores concentraciones, ya que su adsorción y desorción son fuertemente dependientes del pH (Singh, 2008). Sus resultados se muestran en las Tablas 5.14, 5.15 y 5.16.

Las pruebas con las muestras M1 y M2 con agua destilada y de Tizapa tuvieron una disminución en la concentración de zinc en el sedimento (Figura 5.3), cuya liberación se observa presente en las soluciones, en concentraciones de 14.15 mg/L hasta 66.65 mg/L. La liberación de zinc se debe a la desorción por los bajos valores de pH finales obtenidos (4.93 – 6.21). Además, como se observa en el diagrama Eh-pH de la Figura 5.2., de acuerdo al rango de pH obtenido para esas muestras y al de Eh (172 – 267), a estas condiciones se tiene  $Zn^{2+}$  en estado soluble. De acuerdo con lo reportado con Singh (2008), la liberación del zinc ocurre a valores menores a 5.5 y disminuye conforme el pH se acerca a 6.

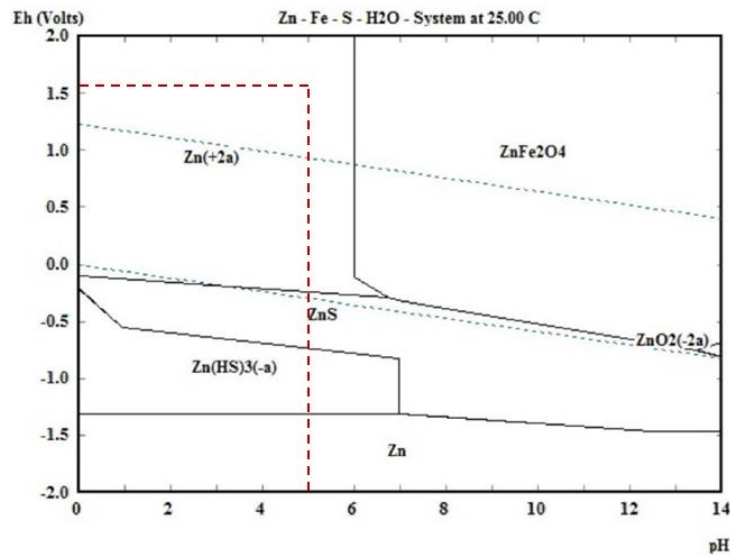


Figura 5.3. Diagrama Eh-pH del sistema que forma Zn con hierro y sulfuro (Jallath et al., 2018).

Para todas las pruebas con muestras M3 y M4 las concentraciones de zinc fueron mayores en los sedimentos al término de las pruebas (Figura 5.3.). Esto se explica considerando que el zinc inicialmente está adsorbido en los hidróxidos de hierro, mediante el proceso reversible de hidrólisis el hierro se solubiliza y libera al zinc, a la vez que disminuye la masa del sedimento; al alcanzar un pH final mayor a 6 se estima que el zinc fue re-adsorbido en los hidróxidos de hierro pero en una masa menor de sedimento. Este fenómeno se explica gráficamente en la Figura 5.2.

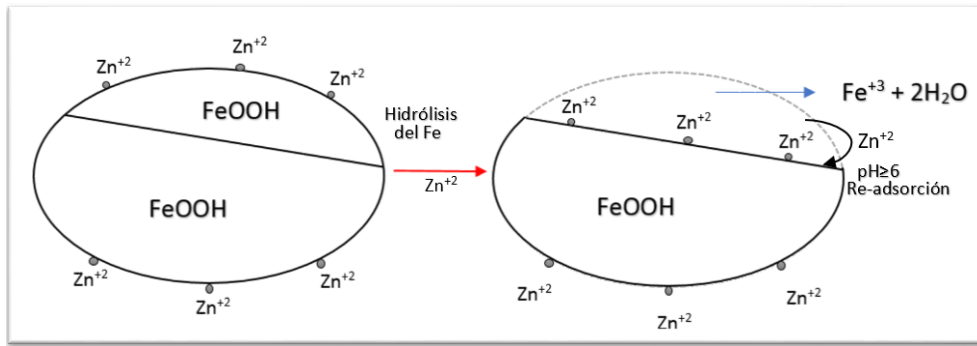


Figura 5.4. Liberación y re-adsorción de zinc.

Para las pruebas con sedimentos de M1 y M2 con agua Tizapa bicarbonatada las concentraciones de zinc en solución fueron más altas con respecto a las muestras con agua destilada y agua de Tizapa (Figura 5.3), teniendo como concentración más alta 78.42 (mg/L). Esto se puede explicar por la influencia del ion bicarbonato para aumentar la fuerza iónica, y ocasionar la liberación de metales.

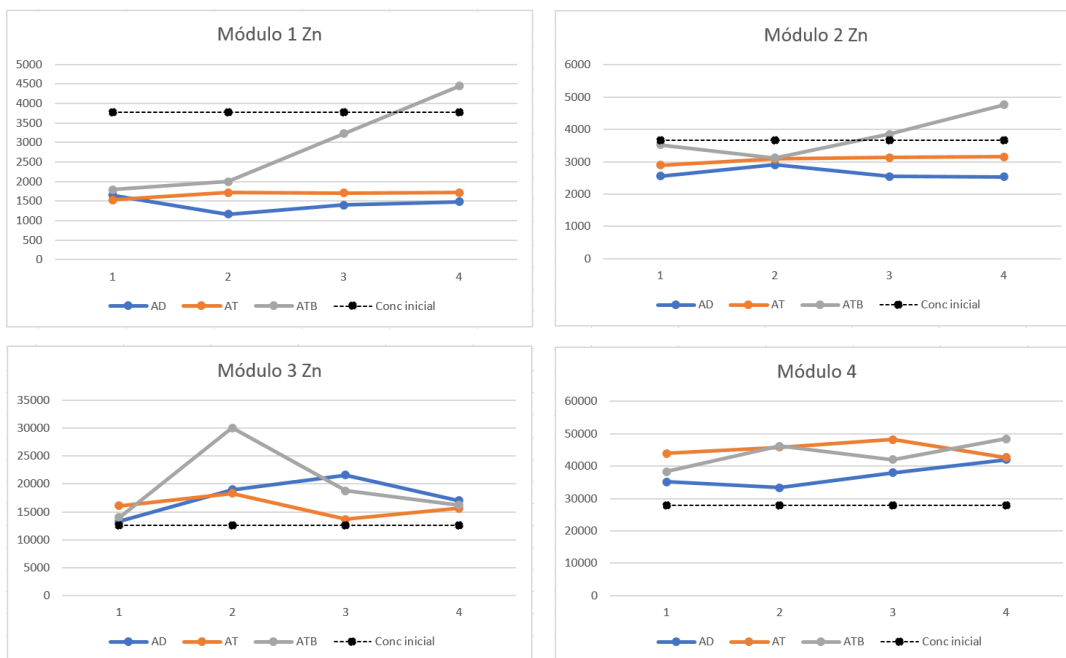


Figura 5.4. Gráficas de concentraciones de Zn en los sedimentos en cada prueba.

Tabla 5.14. Zn en muestras iniciales y finales de AD.

Muestra	pH Final	Agua Destilada		
		Sedimentos		Solución
		Inicial [mg/kg]	Final [mg/kg]	Final [mg/L]
M1pH5	5.74	3,781.85	1,651.62	36.1
M1pH6	5.18	3,781.85	1,166.62	66.65
M1pH7	6.21	3,781.85	1,395.38	49.6
M1pH8	5.5	3,781.85	1,480.74	48.1
M2pH5	5.34	3,669.88	2,559.51	54.4
M2pH6	5.13	3,669.88	2,905.04	65.5
M2pH7	5.23	3,669.88	2,547.00	51.8
M2pH8	5.14	3,669.88	2,533.79	57.1
M3pH5	6.01	12,635.41	13,291.00	0.42
M3pH6	6.14	12,635.41	18,996.00	0.4
M3pH7	6.34	12,635.41	21,628.50	0.24
M3pH8	5.88	12,635.41	17,011.40	0.37
M4pH5	6.29	27,806.07	35,071.50	1.43
M4pH6	6.33	27,806.07	33,333.10	1.28
M4pH7	6.5	27,806.07	37,986.00	1.28
M4pH8	6.32	27,806.07	41,975.00	1.24

Tabla 5.15. Zn en muestras iniciales y finales de AT.

Muestra	pH Final	Agua de Tizapa		
		Sedimentos		Solución
		Inicial [mg/kg]	Final [mg/kg]	Final [mg/L]
M1pH5	5.86	3,781.85	1,528.07	63.75
M1pH6	5.35	3,781.85	1,716.84	52.1
M1pH7	6.09	3,781.85	1,709.78	39.4
M1pH8	5.07	3,781.85	1,715.65	55.9
M2pH5	5.31	3,669.88	2,898.67	53.7
M2pH6	5.18	3,669.88	3,081.30	51.8
M2pH7	5.41	3,669.88	3,134.63	45.2
M2pH8	4.93	3,669.88	3,150.49	48.5
M3pH5	6.08	12,635.41	16,121.93	0.68
M3pH6	6.51	12,635.41	18,297.62	0.62
M3pH7	6.03	12,635.41	13,672.75	0.62
M3pH8	6.16	12,635.41	15,645.05	0.68
M4pH5	6.38	27,806.07	43,897.65	3.26
M4pH6	6.75	27,806.07	45,757.88	2.69
M4pH7	4.9	27,806.07	48,157.30	2.81
M4pH8	6.4	27,806.07	42,654.02	1.57

Tabla 5.16. Zn en muestras iniciales y finales de ATB.

Muestra	pH Final	Agua de Tizapa bicarbonatada		
		Sedimentos		Solución
		Inicial [mg/kg]	Final [mg/kg]	Final [mg/L]
M1pH5	5.19	3,781.85	1,796.72	71.97
M1pH6	5.88	3,781.85	1,998.21	78.42
M1pH7	5.06	3,781.85	3,228.80	42.43
M1pH8	5.61	3,781.85	4,449.63	24.75
M2pH5	5.08	3,669.88	3,529.00	49.71
M2pH6	5.03	3,669.88	3,113.20	54.5
M2pH7	4.99	3,669.88	3,849.35	48.88
M2pH8	5.22	3,669.88	4,765.20	39.73
M3pH5	6.35	12,635.41	13,964.58	734
M3pH6	6.36	12,635.41	30,094.30	2.38
M3pH7	5.61	12,635.41	18,810.82	0.96
M3pH8	5.8	12,635.41	16,249.20	0.68
M4pH5	6.49	27,806.07	38,245.9	4.79
M4pH6	6.81	27,806.07	46,130.61	2.52
M4pH7	5.92	27,806.07	42,027.39	2.34
M4pH8	5.95	27,806.07	48,424.33	4.76

LD de Zn en sedimentos: 25 mg/kg

LD de Zn en solución: 0.03 mg/L

pH final es el obtenido después de la agitación

## 5.2.4. Liberación de manganeso

Las concentraciones de manganeso en los sedimentos y la solución final se muestran en las Tablas 5.17, 5.18 y 5.19. En las pruebas con los tres tipos de agua, para las muestras M1 y M2, la concentración en los sedimentos finales estuvo por debajo de los límites de detección de la técnica analítica, lo que permite inferir que el elemento se liberó en su totalidad. En la solución se observa que las concentraciones de manganeso se encuentran entre 0.89 y 2.2 mg/L. A diferencia del zinc, para el manganeso no se observa que ocurra una re-adsorción en los sedimentos a los valores finales de pH (4.93 – 6.21). Esto permite considerar que el manganeso inicialmente en los sedimentos se encontraba co-precipitado con los hidróxidos de hierro más que adsorbido, como lo señalan Cravotta y Trahan (1999). Esta co-precipitación por inclusión se refiere a los iones que tienen carga y tamaño similar que quedan atrapados dentro del precipitado (Christian, 2009) y al disolverse el hierro, liberó el manganeso en la disolución y no se re-adsorbió por los bajos valores de pH.

En las muestras con sedimentos M3 y M4 de las aguas destilada y de Tizapa la concentración de manganeso aumentó en el sedimento final de algunas muestras (Figura 5.4); esto se explica nuevamente por la pérdida de masa debida a la disolución del hierro y a la re-adsorción de manganeso al aumentar el pH a valores superiores a 6. Debido a la presencia de goethita parte del manganeso se adsorbió nuevamente en los sedimentos (Cravotta y Trahan, 1999).

Para las muestras de sedimento M3 y M4 con agua bicarbonatada se liberó la mayor proporción de manganeso en concentraciones que van de 0.07 a 5.92 mg/L en la solución. Sin embargo, en los sedimentos se observan concentraciones mínimas de 0.035 a 0.048 mg/kg lo que indica que en este caso no hay re-adsorción del manganeso en los sedimentos y esto debe estar relacionado con el aumento de la fuerza iónica.

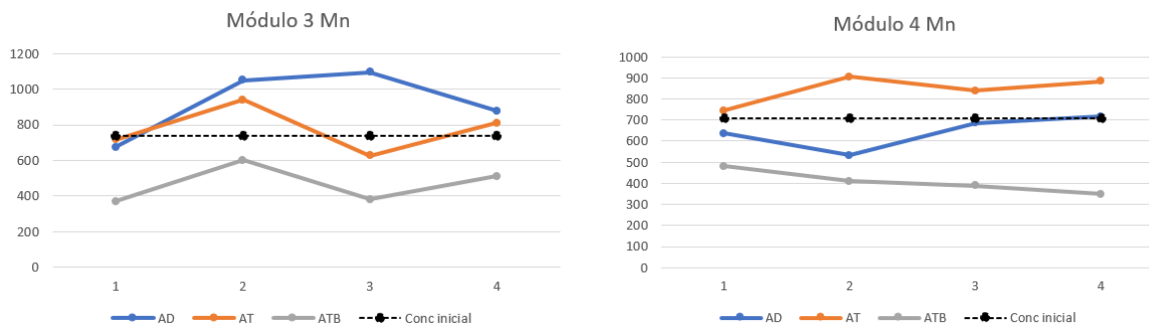


Figura 5.5. Gráficas de concentraciones de Mn en los sedimentos en cada prueba.

Tabla 5.17. Mn en muestras iniciales y finales de AD.

Muestra	pH final	Agua Destilada		
		Sedimentos		Solución
		Inicial [mg/kg]	Final [mg/kg]	Final [mg/L]
M1pH5	5.74	369.55	<LD	1.98
M1pH6	5.18	369.55	<LD	2.1
M1pH7	6.21	369.55	<LD	1.81
M1pH8	5.5	369.55	<LD	1.89
M2pH5	5.34	512.41	<LD	0.96
M2pH6	5.13	512.41	356.02	0.95
M2pH7	5.23	512.41	<LD	1.07
M2pH8	5.14	512.41	<LD	1
M3pH5	6.01	738.66	675.5	0.07
M3pH6	6.14	738.66	1050	0.08
M3pH7	6.34	738.66	1096.29	0.05
M3pH8	5.88	738.66	877.09	0.07
M4pH5	6.29	708.61	636.79	1.49
M4pH6	6.33	708.61	533.94	1.22
M4pH7	6.5	708.61	685.58	1.46
M4pH8	6.32	708.61	716.91	1.29

Tabla 5.18. Mn en muestras iniciales y finales de AT.

Muestra	pH final	Agua de Tizapa		
		Sedimentos		Solución
		Inicial [mg/kg]	Final [mg/kg]	Final [mg/L]
M1pH5	5.86	369.55	<LD	1.98
M1pH6	5.35	369.55	<LD	1.85
M1pH7	6.09	369.55	<LD	1.87
M1pH8	5.07	369.55	<LD	2
M2pH5	5.31	512.41	<LD	1.04
M2pH6	5.18	512.41	<LD	0.89
M2pH7	5.41	512.41	<LD	0.98
M2pH8	4.93	512.41	<LD	0.94
M3pH5	6.08	738.66	716.73	0.11
M3pH6	6.51	738.66	941.46	0.09
M3pH7	6.03	738.66	626.62	0.1
M3pH8	6.16	738.66	810.45	0.09
M4pH5	6.38	708.61	744.33	1.99
M4pH6	6.75	708.61	904.66	1.79
M4pH7	4.9	708.61	839.88	1.86
M4pH8	6.4	708.61	883.71	1.42

Tabla 5.19. Mn en muestras iniciales y finales de ATB.

Muestra	pH Final	Agua de Tizapa bicarbonatada		
		Sedimentos		Solución
		Inicial [mg/kg]	Final [mg/kg]	Final [mg/L]
M1pH5	5.19	369.55	<LD	2.06
M1pH6	5.88	369.55	<LD	1.81
M1pH7	5.06	369.55	<LD	2.2
M1pH8	5.61	369.55	<LD	1.79
M2pH5	5.08	512.41	<LD	1.01
M2pH6	5.03	512.41	<LD	1.26
M2pH7	4.99	512.41	<LD	1.13
M2pH8	5.22	512.41	<LD	1.01
M3pH5	6.35	738.66	0.037	5.92
M3pH6	6.36	738.66	0.06	0.15
M3pH7	5.61	738.66	0.038	0.12
M3pH8	5.8	738.66	0.051	0.07
M4pH5	6.49	708.61	0.048	2.13
M4pH6	6.81	708.61	0.041	1.64
M4pH7	5.92	708.61	0.039	1.59
M4pH8	5.95	708.61	0.035	2.17

LD de Mn en sedimentos: 85 mg/kg

LD de Mn en solución: 0.01 mg/L

pH final es el obtenido después de la agitación

---

### 5.2.5. Liberación de cobre

El cobre fue el elemento que presentó la menor liberación en las soluciones de los elementos traza analizados (Tablas 5.20, 5.20 y 5.22).

En las pruebas con agua destilada y de Tizapa para las muestras M1, M2, M3 y M4, de manera general las concentraciones finales en los sedimentos fueron mayores a las iniciales (Figura 5.5).

En las pruebas con M1 y M2 las concentraciones finales en los sedimentos no aumentaron significativamente con respecto a la concentración inicial. Al solubilizarse el hierro por hidrólisis, el cobre adsorbido se libera en la solución, pero se re-adsorbe en los hidróxidos que se mantiene en fase sólida, ya que los precipitados de hierro tienen cargas negativas en su superficie y son capaces de atraer a los cationes solubles (Lee *et al.*, 2002; Simón *et al.*, 2005; Acero *et al.*, 2006; Romero *et al.*, 2011). Además, en los sedimentos hay presencia de fases arcillosas como la clorita y la biotita, y éstas también tienen la capacidad de atraer iones metálicos por su potencial de carga cero (PCZ) a pH bajos (Langmuir, 1997). También el cobre puede estar co-precipitado con los hidróxidos de hierro (Cravotta y Trahan, 1999) y al solubilizarse el hierro ocurre la liberación del cobre. Este fenómeno se puede confirmar con las concentraciones de este elemento en las soluciones, las cuales estuvieron, en general, por debajo del límite de detección o alcanzaron concentraciones máximas de 0.08 mg/L.

Lo mismo ocurrió con las muestras M3 y M4 en las pruebas con agua destilada y de Tizapa. El incremento en la concentración final de los sedimentos fue similar, pero en estos módulos las concentraciones iniciales estaban arriba de 400 mg/kg de cobre, mientras que en las muestras M1 y M2 las concentraciones eran de 81.37 mg/kg y 130.59 mg/kg respectivamente.

En las pruebas con agua bicarbonatada para las muestras M1 y M2 tuvieron un comportamiento similar al obtenido en las aguas destilada y de Tizapa, pero en este caso sí se detectó el cobre en la solución. Quizá la solubilización del cobre se relacione con las propiedades del ion bicarbonato.

En las muestras M3 y M4 de las pruebas con agua bicarbonatada, las concentraciones finales en los sedimentos fueron menores a las iniciales (Figura 5.5), y las concentraciones en la solución fueron más altas en comparación con las demás pruebas. Esto indica que al tener valores de pH más elevados y al aumento de concentración de bicarbonato, el cobre



se liberó. De acuerdo con Lottermoser (2006) el cobre se puede liberar a valores de pH cercanos o superiores al neutro para formar complejos de carbonatos en forma acuosa.

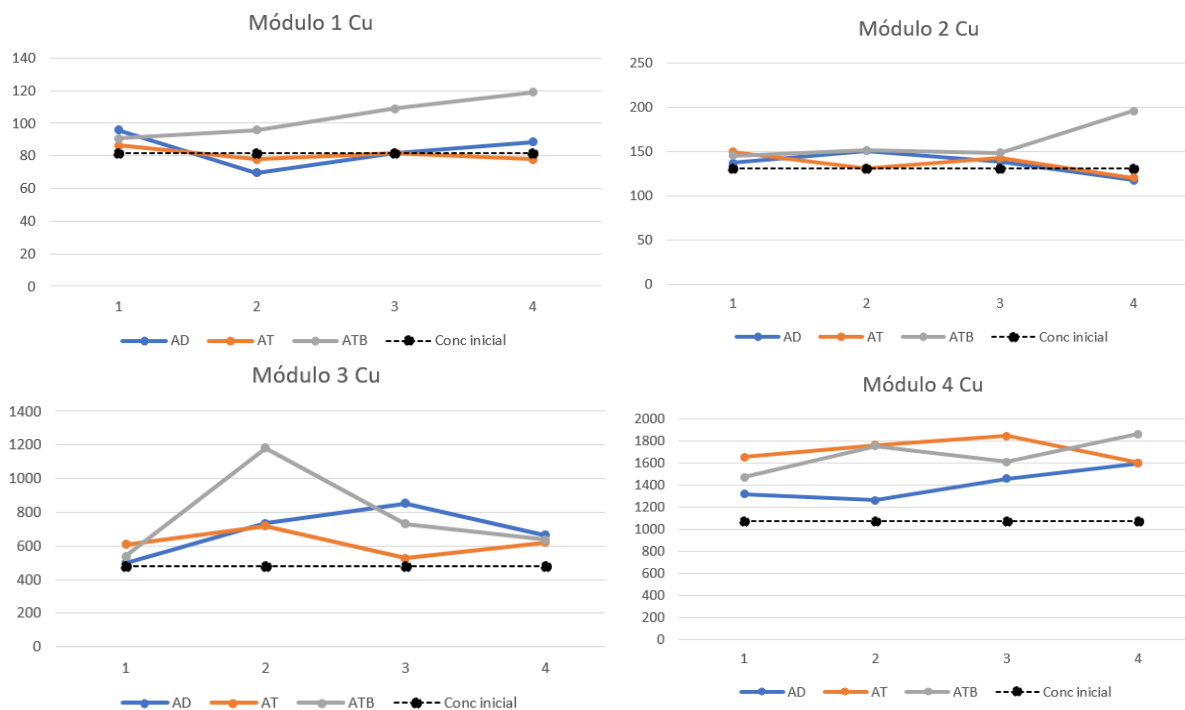


Figura 5.6. Gráficas de concentraciones de Cu en los sedimentos en cada prueba.

Tabla 5.20. Cu en muestras iniciales y finales de AD.

Muestra	pH final	Agua Destilada		
		Sedimentos		Solución
		Inicial [mg/kg]	Final [mg/kg]	Final [mg/L]
M1pH5	5.74	81.37	95.80	0.03
M1pH6	5.18	81.37	69.49	0.08
M1pH7	6.21	81.37	81.62	0.03
M1pH8	5.50	81.37	88.58	<LD
M2pH5	5.34	130.59	137.23	<LD
M2pH6	5.13	130.59	150.98	<LD
M2pH7	5.23	130.59	138.94	<LD
M2pH8	5.14	130.59	117.88	<LD
M3pH5	6.01	478.91	498.36	<LD
M3pH6	6.14	478.91	734.00	<LD
M3pH7	6.34	478.91	852.81	<LD
M3pH8	5.88	478.91	662.80	<LD
M4pH5	6.29	1,069.14	1,317.15	<LD
M4pH6	6.33	1,069.14	1,263.94	0.53
M4pH7	6.50	1,069.14	1,459.12	<LD
M4pH8	6.32	1,069.14	1,597.86	<LD

Tabla 5.21. Cu en muestras iniciales y finales de AT.

Muestra	pH final	Agua de Tizapa		
		Sedimentos		Solución
		Inicial [mg/kg]	Final [mg/kg]	Final [mg/L]
M1pH5	5.86	81.37	86.29	0.06
M1pH6	5.35	81.37	77.94	0.03
M1pH7	6.09	81.37	81.67	<LD
M1pH8	5.07	81.37	77.90	<LD
M2pH5	5.31	130.59	149.67	<LD
M2pH6	5.18	130.59	131.35	<LD
M2pH7	5.41	130.59	142.62	<LD
M2pH8	4.93	130.59	120.40	<LD
M3pH5	6.08	478.91	609.48	<LD
M3pH6	6.51	478.91	717.71	<LD
M3pH7	6.03	478.91	525.36	<LD
M3pH8	6.16	478.91	621.34	<LD
M4pH5	6.38	1,069.14	1,655.58	<LD
M4pH6	6.75	1,069.14	1,761.04	<LD
M4pH7	4.90	1,069.14	1,847.19	<LD
M4pH8	6.40	1,069.14	1,602.84	<LD

Tabla 5.22. Cu en muestras iniciales y finales de ATB.

Muestra	pH final	Agua de Tizapa bicarbonatada		
		Sedimentos		Solución
		Inicial [mg/kg]	Final [mg/kg]	Final [mg/L]
M1pH5	5.19	81.37	90.71	0.09
M1pH6	5.88	81.37	95.90	0.08
M1pH7	5.06	81.37	108.86	0.25
M1pH8	5.61	81.37	119.04	0.17
M2pH5	5.08	130.59	145.52	0.05
M2pH6	5.03	130.59	151.63	0.06
M2pH7	4.99	130.59	148.89	0.21
M2pH8	5.22	130.59	195.74	0.07
M3pH5	6.35	478.91	538.44	1.97
M3pH6	6.36	478.91	1,182.10	0.07
M3pH7	5.61	478.91	732.22	0.06
M3pH8	5.80	478.91	636.50	0.06
M4pH5	6.49	1,069.14	1469.33	0.14
M4pH6	6.81	1,069.14	1751.83	0.06
M4pH7	5.92	1,069.14	1609.72	0.07
M4pH8	5.95	1,069.14	1861.74	0.08

LD de Cu en sedimentos: 12 mg/kg

LD de Cu en solución: 0.01 mg/L

pH final es el obtenido después de la agitación

---

## 6. CONCLUSIONES

Los resultados muestran que, en todas las pruebas realizadas, hay liberación de los elementos estudiados, unos en mayor medida que otros como el zinc que presentó altas concentraciones en las soluciones y de hierro y manganeso en concentraciones menores pero significativas y el cobre en menor proporción que los demás.

Se observó que el pH inicial de los sedimentos y el pH final de la solución tuvieron una fuerte influencia en la liberación de elementos traza. Los sedimentos de las pruebas con M1 y M2 presentaron pH final más bajos (4.93 – 6.21) y tuvieron mayores concentraciones de elementos traza liberados en comparación de los sedimentos obtenidos de las pruebas con M3 y M4. Y en las pruebas con M3 y M4, al tener pH final cercanos al neutro (6.03 – 6.81), permitió que los elementos una vez liberados por la disolución parcial de los hidróxidos de hierro, se volvieran a adsorber en los hidróxidos que permanecen en fase sólida, comprobando que la liberación de elementos traza es mayor a valores de pH bajos.

En cuanto a la variación de tipo de agua, las pruebas con agua destilada y con agua de Tizapa tuvieron comportamientos similares, teniendo liberación de elementos en ambas. Por otro lado, fue evidente que con el agua de Tizapa bicarbonatada hubo mayor liberación de elementos traza a partir de los sedimentos y en las soluciones, debido muy probablemente a la capacidad del ion bicarbonato para formar complejos con los elementos traza o el aumento de la fuerza iónica.

En caso de que estos sedimentos, después de su generación en el sistema de tratamiento, quedaran expuestos a las condiciones de la mina de Tizapa y sus alrededores por cambios de pH, como lluvia ácida u otros elementos que disminuyan el pH, elementos como el hierro, zinc y manganeso pueden liberarse de nuevo. Y la zona en la que se encuentra la mina, al haber presencia de rocas bicarbonatadas a sus alrededores, podría ocasionar el aumento de concentración de ion bicarbonato en las aguas que tienen contacto con los sedimentos provocando la liberación de cobre, hierro, zinc y manganeso.

Por lo que se recomienda que una vez neutralizadas las aguas ácidas, los sedimentos sean dispuestos porque, aunque el sistema de neutralización sea efectivo, al verse expuestos a estos cambios de condiciones ambientales, los elementos vuelven a liberarse a las aguas y pese a que elementos como el cobre presentaron baja liberación, siguen representando un riesgo ya que el hierro, manganeso y zinc sobrepasaron los límites permisibles establecidos por la NOM-127-SSA1-1994.

---

# REFERENCIAS

- Acero P., Ayora C., Torrentó C. y Nieto J. (2006). *The behavior of trace elements during schwertmannite precipitation and subsequent transformation into goethite and jarosite: Geochimica et Cosmochimica Acta.*
- Aduvire, O. (2006). *Drenaje Ácido de Mina - Generación y Tratamiento. Madrid, España. Instituto Geológico y Minero de España.*
- Alloway B.L. (1995). *Heavy Metals in Soils. Chapman & Hall, London. 179–202.*
- Appelo, C., & Postma, D. (2005). *Geochemistry, Groundwater and Pollution (2<sup>ND</sup> edition ed., Vol. 1). Amsterdam, Países Bajos. A.A. Balkema Publishers.*
- Blowes D., Ptacek C., Jambor J. y Weisener C. (2004). *The geochemistry of acid mine drainage, en: H. Holland y K. Turekian, edits: Treatise of geochemistry, Oxford: Elsevier.*
- Butler B. A. (2008). *Effect of pH, ionic strength, dissolved organic carbon, time and particle size on metals release from mine drainage impacted streambed sediments. Elsevier. United States of America.*
- Cervantes, A. H. (2014). *Caracterización del drenaje ácido y de las rocas asociadas a una mina para evaluar su posible aplicación en un sistema de tratamiento pasivo. Tesis de licenciatura. Facultad de Ingeniería, UNAM. México.*
- Christian G.D. (2009). *Química Analítica. Sexta Edición. México: Editorial Mc Graw Hill. 311-318.*
- Chorover J., Brusseau M. (2008) *Kinetics of Sorption—Desorption. In: Brantley S., Kubicki J., White A. (eds) Kinetics of Water-Rock Interaction. Springer, New York.*
- Cravotta III, C. A., Trahan, M. (1999). *Limestone drains to increase pH and remove dissolved metals from acid mine drainage. Applied Geochemistry 14, 581-606.*
- De la Peña A., Cano I., Aguilera A.F., Gamiño Z., Gómez F.I., Gutiérrez M.P., & Soriano S. (2012). *Adsorción y desorción de arsénico en oxihidróxidos de hierro sintéticos como modelo de estudio para explicar uno de los mecanismos de su lixiviación de jales mineros. Revista Mexicana de Ingeniería, Guanajuato, México.*

---

Environmental Protection Agency, 2008. *La lluvia ácida [En línea]*. Retrieved from: [https://www3.epa.gov/acidrain/education/site\\_students\\_spanish/phscale.html](https://www3.epa.gov/acidrain/education/site_students_spanish/phscale.html). [Último acceso: 22 febrero 2018].

Fouillac C. y Criaud A. 1984, *Carbonate and bicarbonate trace metal complexes: Critical reevaluation of stability constants*, Institut Mixte de Recherchers Géothermiques and Département M.G.A, Bureau de Recherches Geologiques et Minières, Francia.

Goslinga, J. A. (2015). *Evaluación de la capacidad de tres tipos de rocas para neutralizar el drenaje ácido generado en una mina*. Tesis de licenciatura. Facultad de Ingeniería, UNAM. México.

Harris, D.C. (2012). *Análisis Químico Cuantitativo*, 3° Ed., Ed. Reverté S.A.

Hooda P. S. (2010). *Trace Elements in Soils*. School of Geography, Geology and the Environment, Kingston University, London, UK.

Jallath, J. E., Romero, F. Iturbe, R. Cervantes, A. Goslinga, J. (2018). *Acid drainage neutralization and trace metals removal by two-step system with carbonated rocks*, Estado de Mexico, Mexico, Facultad de Ingeniería, UNAM, México

Jönson J., Lövgren L. (2000). *Sorption properties of secondary iron precipitates in oxidized mining waste*. In: *Proceedings from the 5th international conference on acid rock drainage*. Vol. 1. Society for Mining, Metallurgy and Exploration, Littleton. 115-123.

Langmuir, D. (1997). *Aqueous environmental geochemistry (Vol. 1)*. Upper Saddle River, New Jersey, USA: Prentice-Hall.

Lee G., Bigham J. y Faure G. 2002, *Removal of trace metals by coprecipitation with Fe, Al and Mn from natural waters contaminated with acid mine drainage in the Ducktown Mining District, Tennessee: Applied geochemistry*. v. 17, 569-581.

López, A. (2016). *Pruebas de tratamiento de drenaje ácido en un sistema continuo de celdas con rocas filita y caliza*. Tesis de licenciatura, Facultad de Ingeniería, UNAM, México.

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

Lottermoser, B. G. (2006). *Mine Wastes: Characterization, Treatment and Environmental Impacts (Third ed., Vol. 1)*. Berlin-Heidelberg, Germany: Springer-Verlag.

- 
- Méndez A., 2011. *pH de un anfolito [En línea]. Retrieved from: <https://quimica.laguia2000.com/ecuaciones-quimicas/ph-de-un-anfolito>. [Último acceso: 6 Agosto 2018].*
- Recursos Naturales, 2000. *NOM-021-RECNAT-2000, Especificaciones de fertilidad, salinidad y clasificación de suelos. Estudios, muestreos y análisis. Diario Oficial de la Federación.*
- Romero F.M., Núñez L., Gutiérrez M.E., Armienta M.A. y Ceniceros-Gómez A.E. (2011). *Evaluation of the potential of indigenous calcareous shale for neutralization and removal of arsenic and heavy metals from acid mine drainage in the Taxco mining area, Mexico: Archives of Environmental Contamination and Toxicology, v. 60, p. 191-203.*
- Secretaría de Salud, 1994. *NOM-127-SSA1-1994, Salud ambiental, agua para uso y consumo humano-Límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización. Diario Oficial de la Federación.*
- Singh D., McLaren R. G., Cameron K. C. (2008). *Effect of pH on Zinc Sorption-Desorption by Soils. Department of soils, Punjab Agricultural University, Ludhiana, India., Soil and Physical Sciences Group, Agricultural and Life Sciences Division, Lincoln University, Canterbury, New Zealand.*
- Solano A. M. (2005). *Movilización de metales pesados en residuos y suelos industriales afectados en residuos y suelos industriales afectados por la hidrometalurgia del cinc. Tesis de licenciatura, Facultad de Química, Universidad de Murcia, España.*
- Stachowicz M., Hiemstra T. & Van Riemsdijk W. H. (2007). *Arsenic – Bicarbonate Interaction on Goethite Particles. Department of Soil Quality Wageningen University, Wageningen, The Netherlands.*
- Younger, Paul L., Banwart, S.A., Hedin, Robert S. (2002). *Mine Water - Hydrology, Pollution, Remediation.* Springer. United Kingdom.