



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ**

---

**FACULTADES DE CIENCIAS QUÍMICAS, INGENIERÍA Y MEDICINA**

**PROGRAMA MULTIDISCIPLINARIO DE POSGRADO EN  
CIENCIAS AMBIENTALES**

**EVALUACIÓN DEL EMPLEO DE CUBIERTA BIOLÓGICA EN MUESTRAS  
DE JALES CON ALTO CONTENIDO DE CARBONATOS**

**TESIS QUE PARA OBTENER EL GRADO DE  
MAESTRÍA EN CIENCIAS AMBIENTALES**

**PRESENTA:**

**I.G. MANUEL IGNACIO CONTRERAS AGANZA**

**DIRECTORA DE TESIS:**

**DRA. J VIRIDIANA GARCÍA MEZA**

**COMITÉ TUTELAR:**

**DR. JAVIER CASTRO LARRAGOITIA**

**DR. ROBERTO BRIONES GALLARDO**

---

**SAN LUIS POTOSÍ, SLP**

**OCTUBRE DE 2009**

**PROYECTO REALIZADO EN:**

**INSTITUTO DE METALURGIA, FACULTAD DE INGENIERÍA,  
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ**

**CON FINANCIAMIENTO DE:**

**FONDO SEMARNAT-CONACYT, PROYECTO: 2004-01-C01-00170 “DESARROLLO DE  
BIOPELÍCULAS FOTOTRÓFICAS PARA LA PREVENCIÓN DE LA DISPERSIÓN Y MOVILIDAD DE  
METALES TÓXICOS EN SITIOS MINEROS”**

**CONSEJO NACIONAL DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA (CONACYT)**

**LA MAESTRIA EN CIENCIAS AMBIENTALES ESTA INCLUIDO EN EL  
PADRON NACIONAL DE POSGRADOS DEL CONACYT.**

## **AGRADECIMIENTOS**

Durante dos largos años de estudio y convivencia lejos de la tierra en donde uno nació y creció, se vuelve densa la ausencia de tus seres queridos y costumbres, afortunadamente en ese periodo de tiempo, conocí muchas personas que hicieron ligero el pesar, y que gracias a su apoyo y compañía se ha cumplido una meta más en mi vida.

Es larga la lista de las personas a las cuales les estaré agradecido de por vida, entre ellos; Mis queridos padres que nunca desisten a nada y que con sacrificios me siguen dando lo posible; a mi hermano que siempre me respalda, en las buenas y en las malas.

A mi tío Helio Carlos (Q.E.P.D) que me brindó su apoyo moral-económico y que nunca dejó de animarme.

A mi querido amigo Paco Romo (Q.E.P.D), cuyos sueños coinciden con los míos y que juntos los haremos realidad.

A mi apreciable Dra. Viridiana, que con desveladas, empujones y palabras de aliento estuvo siempre presente y me brindó todo su tiempo y paciencia.

A mis asesores Dr. Briones, Dra. Alfaro y Dr. Castro, que con sus observaciones y críticas enriquecieron mi trabajo.

A mis queridos compañeros y amigos del posgrado: Caty, Marco, Tere, Betza, Sergio y Jorge, que me brindaron su apoyo incondicional y que gracias a ellos tengo más amigos y de los mejores.

¡Mil gracias a todos!

# CONTENIDO

1. Introducción	5
1.1. Minería y residuos mineros	5
1.2. Drenaje ácido de roca (DAR)	7
1.2.1. Efectos al ambiente del drenaje ácido de roca (DAR)	9
1.3. Propuestas para evitar la generación de DAR	11
1.3.1. Cubiertas	11
1.4. Limitación del DAR mediante la utilización de películas fototróficas	12
2. Hipótesis, objetivos y metas	14
2.1. Hipótesis de trabajo	14
2.2. Objetivos y metas	15
2.3. Metas específicas	15
3. Antecedentes	17
3.1. Descripción de la zona de estudio	17
3.2. Presas de jales	22
3.2. Sobre estudios de microalgas de presas de jales	23
4. Metodología	25
4.1. Toma de muestras para ensayos	25
4.2. Diseño de columna para ensayos	28
4.3. Condiciones experimentales de ensayos	29
4.4. Análisis periódico de las características del jal en ensayos	30
4.4.1. Características fisicoquímicas de las muestras	30
4.5. Caracterización mineralógica mediante difracción de rayos X	32

4.6. Análisis mineralógico por microscopía electrónica de barrido (MEB)	32
4.7. Determinación de la concentración de Cu, Pb, Zn, Fe y As por método extracción secuencial	33
5. Resultados de la caracterización previa de los estratos ( $t_0$ )	36
5.1. Análisis mineralógico	36
5.2. Características fisicoquímicas	44
5.3. Extracción secuencial: concentración de metales, estratos y fracciones	45
6. Resultados de la segunda caracterización de los estratos ( $t_1$ )	57
6.1. Características fisicoquímicas	57
6.2. Extracción secuencial: concentración de metales, estratos y fracciones	58
6.3. Discusión: características después de 3 meses de bioensayos, $t_1$	64
7. Resultados de la tercera caracterización de los estratos, después de finalizado el experimento ( $t_2$ )	65
7.1. Características fisicoquímicas	65
7.2. Análisis de lixiviados de columnas	68
7.3. Extracción secuencial: concentración de metales, estratos y fracciones	68
7.4. Columnas problema (inoculadas) vs. columnas control	74
7.5 Discusión: características después de 6 meses de bioensayos, $t_2$	78
8. Discusión general	79
9. Conclusiones	83
Bibliografía	85
Anexo	91

# Lista de Figuras y Tablas

## Figuras

1	Localización del Municipio de Concepción del Oro	18
2	Ubicación de los jales de Concepción del Oro, Zacatecas	23
3	Excavación tipo canal para la toma de muestras en jales	27
4	Estratos del perfil obtenido de la presa 2 de Concepción del Oro	28
5	Columnas de experimentación y sus respectivos periodos de determinaciones	29
6	Procedimiento de extracción secuencial	35
7	Diagramas de DRX de los seis estratos del perfil muestreado en la presa de jales P2 de Concepción del Oro	37
8	Secuencia relativa de oxidación de los minerales sulfurosos en función de su potencial de reposo	38
9	a Mineralogía encontrada por MEB en E1	39
	b Mineralogía encontrada por MEB en E2	40
	c Mineralogía encontrada por MEB en E3	41
	d Mineralogía encontrada por MEB en E4	42
	e Mineralogía encontrada por MEB en E5	43
	f Mineralogía encontrada por MEB en E6	44
10	Concentración de Pb y Fe a lo largo del perfil en $t_0$	51
11	Concentración de Cu y Zn a lo largo del perfil en $t_0$	52
12	Abundancia relativa de metales extraídos por extracción secuencial de estratos E1 a E6 del perfil antes de iniciado el experimento ( $t_0$ )	53
13	Concentración de Pb y Fe a lo largo del perfil en $t_1$	60
14	Concentración de Zn y Cu a lo largo del perfil en $t_1$	61
15	Abundancia relativa de metales extraídos por extracción secuencial de estratos E1 a E6 después de tres meses de iniciado el experimento ( $t_1$ )	62
16	Desarrollo de la cubierta biológica (biopelícula) en la superficie de residuos mineros, después de tres meses de experimento	64
17	Características fisicoquímicas de cada estrato, durante el periodo experimental	67
18	Concentración de Pb y Fe a lo largo del perfil en $t_2$	71
19	Concentración de Cu y Zn a lo largo del perfil en $t_2$	72
20	Abundancia relativa de metales extraídos por extracción secuencial de estratos E1 a E6 después de seis meses de iniciado el experimento ( $t_2$ )	73
21	Comparación de la concentración de Pb y Fe en las fracciones y por estrato, entre columnas problema ( $t_0$ , $t_1$ , $t_2$ ) y columna control (Cc)	

22	Comparación de la concentración de Cu y Zn en las fracciones y por estrato, entre columnas problema ( $t_0$ , $t_1$ , $t_2$ ) y columna control (Cc)	
23	Diagramas Eh-pH de oxihidróxidos de Fe y Mn	83
24	Mecanismos de complejación de metales con la materia orgánica	85

## Tablas

1	Fases de la minería y su impacto al ambiente	6
2	Mineralización económica principal en el Distrito Minero de Concepción del Oro, Zacatecas	18
3	Características físicas y químicas de estudios de Castro-Larragoitia (2002) y Figueroa (2007) de presas de Concepción del Oro, Zacatecas	25
4	Resumen de la mineralogía encontrada en los estratos por MEB y/o DRX	45
5	Propiedades físicas y químicas de cada uno de los estratos colectados del perfil en la presa 2 de los jales de Concepción del Oro, Zacatecas	46
6	Concentraciones (ppm) de los metales en cada estrato en la caracterización previa ( $t_0$ )	50
7	Características fisicoquímicas de los estratos del perfil antes ( $t_0$ ) y después de 3 meses de experimento ( $t_1$ )	58
8	Concentraciones (ppm) de los metales en cada estrato para $t_1$	62
9	Comparación entre tiempos de características fisicoquímicas al termino del experimento ( $t_2$ )	66
10	Análisis de lixiviados en las columnas después de 3 meses del experimento	68
11	Concentración (ppm) de los metales en cada estrato y por fracción, después de 6 meses de experimento ( $t_2$ )	70
12	Concentración de metales en cada una de las fracciones obtenidas por ES y características fisicoquímicas de los estratos en las columnas control Cc y columnas problema (Cp)	76
13	Resumen de la variación de parámetros fisicoquímicos y concentración de metales durante el experimento	82

# 1. INTRODUCCIÓN

## 1.1. MINERÍA Y RESIDUOS MINEROS

En México la industria minera ha sido una de las actividades económicas más importantes y de mayor tradición, llevada a cabo desde la época prehispánica hasta nuestros tiempos. La minería ha sido el principal propulsor para el desarrollo económico de nuestro país. Su presencia ha proveído de materias primas a prácticamente todas las industrias, de las que destacan la siderúrgica, electrónica, y de la construcción.

La identidad histórica entre el país y la minería tiene su origen tanto en el patrimonio mineral del territorio nacional, como en la influencia que ha tenido en la ubicación de importantes asentamientos humanos, localizados en su mayor parte en zonas montañosas, áridas y las llanuras costeras.

Durante el transcurso del siglo XIX, múltiples ciudades fueron fundadas cerca de las zonas mineras; en la medida en que las expediciones en busca de metales preciosos se fueron desplazando al norte y centro del país. Tal es el caso de Durango, Chihuahua, Guanajuato, Saltillo, San Luis Potosí y Zacatecas.

En la actualidad la industria minera se encuentra en un proceso lleno de cambios, ante el mercado cambiante y la amplia competitividad del mismo, que han hecho que esta industria no solo vea por los intereses económicos en sí, sino que además, se conforme como una industria que respete el ambiente y propicie la participación ciudadana al momento de desarrollar alguna actividad minera. Además de que la industria minera tiene por obligación el desarrollo de técnicas de minado y beneficio de los yacimientos minerales, éstas deben ser más avanzadas tecnológicamente y de menor costo, procurando aminorar en lo más posible los impactos al ambiente.

Las actividades de exploración, explotación y beneficio de minerales envuelven diversos procesos que ocasionan impactos al medio ambiente, como los que se describen en la Tabla 1.



Tabla 1. Fases de la minería y su impacto al ambiente (INE, 2006)

<b>Fases</b>	<b>Descripción</b>	<b>Impacto ambiental</b>
<b>Prospección</b>	Estudios de gravimetría, geología superficial de susceptibilidad magnética y densidad	Son procedimientos no invasivos que no generan impactos ambientales significativos
<b>Exploración</b>	Barrenación a diamante, obras y perforaciones directas (tajos, zanjos), construcción de caminos, planillas de barrenación instalación de campamentos	Las modificaciones que puede generar, en algunos casos como la destrucción de la vegetación, suelen ser irreparables o, en su mayoría, sujetas a procedimientos de restauración ambiental
<b>Explotación</b>	Transformación necesaria del ambiente para los objetivos mineros de construcción y obras diversas: tiros, socavones, casa de máquinas, patios de depósito temporal de minerales, zona de descarga de material estéril, entre otros	Destacan los riesgos asociados a la operación de presas de jales, que pueden generar escurrimientos y arrastre de residuos minero-metalúrgicos peligrosos, de alto impacto ambiental, así como la descarga de aguas residuales en cuerpos receptores
<b>Beneficio</b>	Por lo general se reduce el tamaño del mineral, mediante la trituración y molienda. También, comúnmente se llevan a cabo tratamientos previos a una fusión primaria o electrodeposición	La trituración y molienda pueden provocar ruido, vibración y emisión de polvo. El tratamiento de beneficio puede tener efectos ambientales negativos como: aguas residuales, residuos peligrosos y, en algunos casos, emisiones a la atmósfera
<b>Fundición y refinación</b>	Uso de hornos industriales para obtener metales y sus aleaciones hasta conformarlos como materias primas para uso industrial. Eliminación de impurezas en los metales obtenidos para alcanzar una alta ley de contenido	Los contaminantes que producen se centran en las emisiones a la atmósfera, aunque también se generan residuos peligrosos y aguas residuales, escorias ricas en óxidos metálicos

Específicamente, durante el beneficio o procesamiento de minerales para la extracción de los metales de interés comercial, se generan remanentes o residuos (más del 90% del mineral) que son bombeados hacia las llamadas presa de jales en forma de una pulpa con alto contenido de sólidos. Podemos definir a los jales como desechos heterogéneos, conformados por finas partículas minerales, que incluyen restos minerales, cantidades variables de metales originalmente presentes en el material procesado y restos de los reactivos químicos empleados durante el beneficio, tales como cianuros (durante la cianuración) o espumantes, colectores u otros (durante la flotación) (García-Meza, 2003).

En virtud de su procedencia, origen y composición, Ortiz-Monasterio et al. (1987) incluyen a los jales en la categoría de “Desechos Industriales Peligrosos” y otros autores consideran a los jales como “agentes contaminantes peligrosos”, dada la presencia de metales. Para Davranche et al. (2003) los efectos negativos de los desechos ricos en metales como los jales son: cambios en los sistemas hidrogeoquímicos, deterioro y contaminación de suelos, contaminación de cuerpos de agua superficial y subterránea y varios impactos de salud pública. Finalmente, Blowes et al. (1998) indican que en los jales se desatan diversas reacciones de oxidación-reducción con la consecuente generación de drenaje ácido de roca (DAR; ver 1.2).

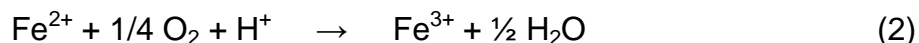
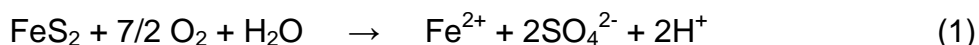
El riesgo ambiental de los jales ya ha sido considerado en la legislación mexicana en materia ambiental y por el propio sector minero. La norma ecológica NOM-053-ECOL-1993 considera a los jales mineros dentro de la categoría de “Residuos Peligrosos por su toxicidad al ambiente y dada la concentración de ciertos metales pesados” (DOF, 1993). Esta norma indica que el beneficio de minerales y la disposición final de los residuos en presas de jales, son actividades y obras que requieren autorización (DOF, 2000), así como el cumplimiento de los criterios de construcción y operación para garantizar la estabilidad de las presas de jales, evitar la contaminación de mantos freáticos y protección a la población de tolveneras (SEDESOL-INE, 1994). Por su parte, la Norma Mexicana NOM-141-SEMARNAT-2003, indica que al inicio de una operación minera y al término de la misma se deben considerar todos los posibles impactos ambientales que se pueden producir por el depósito de jales (DOF, 2004).

## **1.2. DRENAJE ÁCIDO DE ROCA (DAR)**

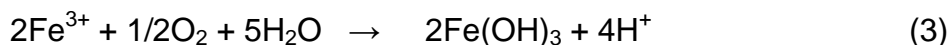
El drenaje ácido de roca se inicia cuando actúan sobre los sulfuros minerales los tres principales agentes causantes de su oxidación: aire, agua y microorganismos ferro- o sulfurooxidantes. La acción concertada del aire, agua y microorganismos es difícil de detener, más bien se potencia a sí misma, debido a que va generando las condiciones de acidez y otras que son favorables a la proliferación de microorganismos. Bajo esta condición, los microorganismos sulfurooxidantes o ferroxidantes atacan los minerales sulfurosos, oxidándolos y generando ácido y sulfato ferroso. El ion ferroso puede seguir siendo oxidado por los microorganismos, o químicamente para producir el ion férrico. Este último ion posee capacidades oxidantes muy fuertes, por lo que colabora con la acción de los microorganismos, disolviendo diferentes metales que se encuentran en el mineral (Kock y Schippers, 2006).

Entonces, el DAR es el resultado de la (bio) oxidación de minerales de sulfuro contenidos en la mena de determinado depósito mineral. Los minerales como

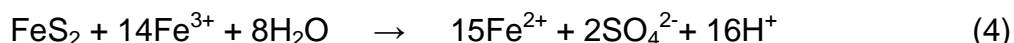
sulfuros férricos, sobre todo la pirita ( $\text{FeS}_2$ ) y también la pirrotita ( $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ ), contribuyen a la formación de DAR. El oxígeno (en el aire o disuelto) y el agua (como vapor o líquido) al entrar en contacto directamente con los minerales de sulfuro causan reacciones de oxidación químicas que producen ácido sulfúrico (Ecuación 1). La pirita se oxida inicialmente hasta ácido sulfúrico, producto del oxígeno atmosférico y el ion ferroso ( $\text{Fe}^{2+}$ ) el cual puede ser oxidado hasta ion férrico ( $\text{Fe}^{3+}$ ), que, como ya se mencionó, es un fuerte oxidante (Ecuación 2).



Dependiendo del pH del medio ( $>4$ ), el ion férrico ( $\text{Fe}^{3+}$ ) precipita como hidróxido férrico, generando con ello la acidificación del medio (Ecuación 3).

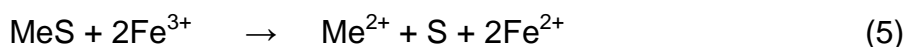


Cuando la producción de ácido aumenta y el pH baja ( $<4$ ), la oxidación de pirita por el ion férrico ( $\text{Fe}^{3+}$ ) se vuelve el mecanismo principal (Ecuación 4).



La reacción anterior puede ser acelerada por microorganismos como *Acidithiobacillus ferrooxidans* (antes *Thiobacillus ferrooxidans*) o *Leptospirillum ferrooxidans*, que oxidan el  $\text{Fe}^{2+}$  a  $\text{Fe}^{3+}$  en ambientes ácidos. (Ecuación 2) (DuMont, 1988).

El ácido sulfúrico producto de las reacciones anteriores, incrementa la solubilidad de otros minerales de sulfuro. El ion férrico en la solución ácida puede oxidar al sulfuro metálico:



Donde MeS = sulfuro metálico [ej: galena ( $\text{PbS}$ ) o esfalerita ( $\text{ZnS}$ )]

Así, el metal más común en el DAR es el Fe en formas de iones solubles o como hidróxidos [ $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ], sulfato férrico [ $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ], dependiendo de las condiciones del ambiente de pH-Eh (éstos se aprecian por su notable color rojizo-naranja).

Los tipos de las reacciones asociadas con el DAR tienen implicaciones importantes; éstas influyen en la calidad y cantidad de DAR producido (el pH y metales disueltos). La proporción de formación de DAR depende de varios factores, incluso la presencia de microorganismos, el tipo de minerales sulfurosos y no sulfurosos presentes, algunos con capacidad de amortiguar el pH (carbonatos, silicatos y aluminosilicatos), tamaño de la partícula de los minerales, pH, temperatura y la cantidad de oxígeno presente.

La proporción de formación de DAR depende del tamaño de la partícula y área de la superficie de las rocas que contienen los minerales de sulfuro. Las partículas más pequeñas con un área superficial mayor tienen más contacto con los agentes oxidantes (Ramos-Arroyo y Siebe-Grabach, 2006). La generación de DAR aumenta dramáticamente en los materiales procesados (ej. colas de flotación, con minerales previamente molidos), aumentando así su área superficial. Por consiguiente, los jales (partículas muy finas) son más propicios a una rápida lixiviación a diferencia de la roca original que contiene sulfuros minerales.

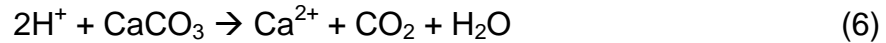
En cuanto al pH, la proporción de la reacción química es más elevada a un pH bajo, con esto aumenta la solubilidad de los metales; la oxidación causada por los microorganismos alcanza el máximo a un pH de  $< 3.5$  (Smith, 1991).

Los sulfuros minerales varían en su reactividad, esto debido a las características físicas y químicas de los diversos tipos de sulfuros metálicos; por ejemplo, algunos sulfuros de Cu, Pb y Zn tienen una tendencia a formar minerales de baja solubilidad que los encapsulan y previenen su oxidación. La estructura de cristal de los minerales de sulfuro es un factor importante por dos razones: (1) ciertas estructuras cristalinas son más estables y resisten el desgaste (la oxidación) y, (2) debido al aumento del área superficial, los cristales más pequeños reaccionan más rápido (Steffen, 1989).

### **1.2.1. EFECTOS AL AMBIENTE DEL DRENAJE ÁCIDO DE ROCA (DAR)**

El DAR puede introducir ácido sulfúrico y metales pesados disueltos al ambiente. El ambiente puede asimilar algún DAR naturalmente a través de la dilución, actividad biológica y neutralización, aunque su capacidad de amortiguar DAR puede limitarse. Cuando esta capacidad de amortiguamiento es excedida, el agua fluye fuera de las áreas mineras pudiendo contener concentraciones elevadas de metales potencialmente tóxicos y estos contaminar los mantos acuíferos cercanos al origen del drenaje.

Cuando existen altas concentraciones de carbonatos en sedimentos o en jales se presentan condiciones cercanas a la neutralidad, lo que genera la posibilidad de llevarse a cabo reacciones de neutralización, que consume protones del medio; por ejemplo:



Los minerales amortiguadores del DAR más comunes son la calcita ( $\text{CaCO}_3$ ), el mayor constituyente de la caliza, y la dolomita [ $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ].

El impacto del DAR puede aumentar con el tiempo si se agotan las capacidades de neutralización de los sustratos. Si los minerales tienen un alto potencial de neutralización ( $\text{PN}^1$ ), éstos tienen la tendencia a formar cortezas de sales precipitadas como sulfatos de calcio o yeso, que inhibe la reacción extensa, o si los minerales neutralizadores se agotan.

El impacto del DAR puede cambiar si las proporciones de formación debido al cambio o alteración de las condiciones del sitio. Por estas razones hay a menudo un retraso de tiempo después de que las actividades mineras empiezan hasta que el DAR se descubra. El tiempo pueden ir de 1 a 10 o más años. Una vez que la generación ácida empieza es difícil de controlar, y a menudo se ve acelerada y puede persistir durante muchos años.

Los metales pesados contenidos en el DAR pueden contaminar el agua superficial y el agua subterránea. Si las condiciones del sitio favorecen la formación de DAR y la capacidad de asimilar DAR se ha excedido, los impactos ambientales pueden ser bastante severos. Los impactos del DAR dependen de los metales contenidos, su concentración y la proximidad de recursos acuáticos. Los impactos pueden incluir la contaminación del agua, alteración de ecosistemas acuáticos y terrestres, la destrucción potencial de hábitat acuáticos y, si el sitio está cerca de asentamientos humanos, puede ocurrir la contaminación del suministro de agua.

Lo antes descrito indica que es posible prevenir la movilización y dispersión de metales si se evita la oxidación química de sulfuros, mediante una barrera que limite la difusión de agua, de  $\text{O}_2$  y que consuma el exceso de iones de  $\text{Fe}^{3+}$ .

---

<sup>1</sup>Según la Norma Oficial Mexicana NOM-141-SEMARNAT-2003 (DOF, 2004) la relación de PN (potencial de neutralización)/PA (potencial de acidez PA) determina la peligrosidad de los residuos mineros; si esta relación es menor a 1.2, se clasificará al residuo como generador de DAR. El PA representa el % de S en sulfuros que puede ser oxidado y el PN es la cantidad de  $\text{CaCO}_3$  y otros minerales (silicatos, feldespatos) que son capaces de neutralizar la acidez del medio

## 1.3. PROPUESTAS PARA EVITAR LA GENERACIÓN DE DAR

### 1.3.1. CUBIERTAS

Para evitar la generación de DAR, se han diseñado ciertas cubiertas para evitar la infiltración de los antes mencionados agentes principales asociados a la oxidación/alteración de los minerales sulfurosos: agua y oxígeno. Existen numerosas propuestas tecnológicas para el diseño y construcción de cubiertas, aunque la mayoría son específicas para climas húmedos, debido a que la mayoría se han desarrollado en países como Canadá y Estados Unidos. Dos clases de cubiertas han sido consideradas en los últimos diez años como las más adecuadas para sitios en los que prevalecen condiciones secas o semiáridas, como es el caso de nuestro país (Lara-Valenzuela *et al.*, 2004):

Cubiertas compactadas multicapas, que incluyen una barrera capilar, una capa para retención de la humedad (lo cual impide la difusión de oxígeno), una capa de subsuelo para soporte de la vegetación y una capa de suelo.

Cubiertas *store and release* (SRC) (almacenamiento y liberación de agua), constituida por una capa superficial de buena clasificación granulométrica que almacena el agua durante los periodos de sequía, misma que se va liberando debido a la evaporación. En cierta manera, se considera que esta cubierta trabaja como cubierta a barrera capilar.

A pesar que no se ha podido demostrar la eficiencia de ambas clases de cubiertas a largo plazo, la reducción de la infiltración de agua con relación a las áreas no cubiertas, podría traducirse en un incremento de 10 a 100 veces el tiempo requerido para disminuir la humedad disponible y la migración de contaminantes hacia las capas freáticas (Swanson y Vighi, 1998).

De las dos clases de cubiertas arriba mencionadas, la SRC parece ser la más recomendada actualmente para climas áridos y semiáridos debido a los altos flujos de evaporación combinados con flujos limitados de precipitación; aunque varias interrogantes deben aún resolverse tanto para cada sitio específico, como de una manera general, para asegurar la viabilidad del proceso de remediación empleando ese tipo de cubiertas (Agnew, 2000).

Por otra parte, puesto que en los sistemas SRC no es posible mantener alto grado de saturación del medio poroso para evitar la difusión del oxígeno a través del perfil de la cubierta, este tipo de cubierta debe mantener las siguientes características para asegurar un mejor desempeño (INAP, 2000):

Capaz de almacenar el agua infiltrada durante suficiente tiempo para asegurar que la evapotranspiración elimine el agua almacenada, antes de que ocurra la infiltración a la capa subyacente

El diseño de la cubierta debe basarse en la capacidad de retención de la humedad y en la conductividad hidráulica no saturada

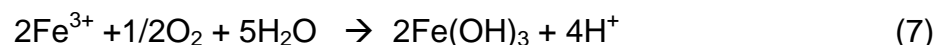
El material de la cubierta debe tener una conductividad hidráulica moderadamente baja ( $10^{-4}$  a  $10^{-6}$  cm/s)

Se recomienda el empleo de material limoso bien clasificado (evitar el empleo de arcillas impermeables), debajo de una capa de suelo lo suficientemente gruesa para asegurar el crecimiento de una población vegetal activa que maximice la evapotranspiración del agua

Entre las desventajas que existen para el diseño e implementación de estas cubiertas están el alto costo, clima adecuado, las propias características de los residuos y seguimiento experimental por largos periodos para asegurar el funcionamiento óptimo. Éstas y otras desventajas obligan a la búsqueda constante de nuevas alternativas aplicables a la restauración de la gran cantidad de residuos mineros con potencial riesgo para los ecosistemas.

#### **1.4. LIMITACIÓN DEL DAR MEDIANTE LA UTILIZACIÓN DE PELÍCULAS FOTOTRÓFICAS**

En condiciones microaerófilas (concentraciones de  $O_2$  menores al 20%), de baja saturación y de pH neutro a alcalino, es posible la coprecipitación de  $Fe^{3+}$  en forma de carbonatos u oxihidróxidos (Lin, 1997; Blowes *et al.*, 1998):



En presencia de carbonatos y, en menor grado, de feldespatos, el  $H^+$  es neutralizado por la disolución de estos minerales (Carrillo-Chávez *et al.*, 2003).

Al disminuir la oxidación de sulfuros, cesa la actividad oxidativa de microorganismos y se manifiesta un descenso de las poblaciones de bacterias oxidantes del S y del Fe (Benner *et al.*, 2000; Rodríguez *et al.*, 2003).

La colonización de biopelículas de organismos fotosintetizadores (biopelículas fototróficas) en la superficie de residuos minero-metalúrgicos (jales) puede representar una barrera contra la difusión de  $O_2$ . De hecho, y pese a la elevada concentración de metales tóxicos, se ha constatado el desarrollo de biopelículas fototróficas en residuos del Distrito Minero de Guanajuato (García-Meza, 2003), por lo que éstas han sido propuestas como agentes que propicien las etapas

tempranas de la remediación de los residuos (Carrillo-Chávez *et al.*, 2003). El desarrollo de los microorganismos es posible si crecen en forma de biopelículas, ya que en éstas al estar formadas de sustancias poliméricas extracelulares (EPS) con propiedad de retener agua y nutrientes, incluyendo metales; según resultado de diversos autores la alta resistencia a metales disponibles en microalgas se debe a que las EPS presentan grupos funcionales cargados negativamente (como fosfatos, carboxilos, sulfatos), que actúan como agentes de unión de metales (Kaplan *et al.*, 1987).

Las biopelículas de suelos y rocas han sido objeto de numerosas investigaciones. Particularmente interesantes son las biopelículas fototróficas de zonas desérticas o semiáridas, en las que cianoprocariontes y algas se asientan en el sustrato a partir del mucílago que secretan, formando una capa multiespecífica con capacidad de retención de grandes cantidades de agua, resultando en cierta estabilidad hídrica que protege a los microorganismos de la desecación. Además, las biopelículas mitigan la erosión de las partículas del suelo, aminoran temperaturas extremas, contribuyen en la fijación de nitrógeno, proporcionan oxígeno y son una fuente importante de materia orgánica y minerales (García-Meza, 2003; ver antecedentes).

Finalmente, las biopelículas han sido consideradas como un compartimiento donde prevalecen condiciones específicas (pH, potencial rédox, concentración de iones) que favorecen la formación de precipitados de iones metálicos (Douglas y Beveridge, 1998; Lawrence *et al.*, 1998; Podda *et al.*, 2000).

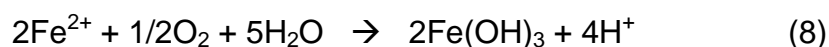


## 2. HIPÓTESIS, OBJETIVOS Y METAS

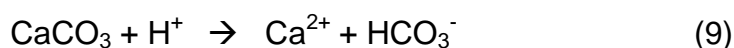
### 2.1. HIPÓTESIS DE TRABAJO

El desarrollo de biopelículas fototróficas en la superficie de desechos mineros, con elevados PN y contenido de carbonatos, promoverá el establecimiento de gradientes químicos (gases, pH, carbono orgánico) que podrían prevenir la oxidación de sulfuros en la zona microaerofílica a anóxica. La formación de precipitados de metales será favorecida por la presencia de carbonatos (mayor pH). Adicionalmente, pueden formarse barreras contra la difusión de O<sub>2</sub> (cementación de espacios porosos por precipitados). Lo anterior redundará en una disminución de la movilidad de metales tóxicos.

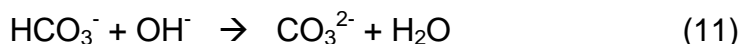
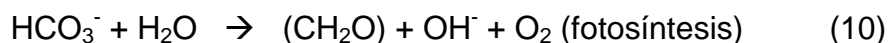
1) Si las biopelículas limitan la difusión del oxígeno a los estratos inferiores, pueden generar condiciones microaerofílicas que ocasionaran la precipitación del Fe<sup>2+</sup> como hidróxidos de Fe (Lin, 1997):



2) Las biopelículas fototróficas pueden desarrollarse en sustratos ricos en carbonatos fuente de bicarbonato (Lin, 1997):



3) Las biopelículas fototróficas toman el carbono presente en el bicarbonato formando carbohidratos y OH<sup>-</sup> (Liehr *et al.*, 1995; Podda *et al.*, 2000):



4) El proceso descrito afectará las condiciones microambientales en los estratos inferiores: los oxihidróxidos y carbonatos pueden ocupar los espacios porosos del desecho, cementarlo, modificando su permeabilidad y conformando una nueva barrera contra la difusión de O<sub>2</sub> que minimice o inhiba la oxidación de sulfuros metálicos y, por lo tanto, la generación de DAR y la lixiviación ácida de metales (Lin, 1997; Schippers *et al.*, 2001).

Lo anterior redundará en una disminución de la movilidad y dispersión de metales tóxicos, previniéndose su dispersión al ambiente circundante y permitirá evaluar la pertinencia del uso de ésta tecnología, de bajo costo, para la remediación de jales con alto contenido de carbonatos en ambientes semiáridos.

## **2.2. OBJETIVOS Y METAS**

Describir los procesos químicos y el establecimiento de gradientes fisicoquímicos propiciados por la presencia de biopelículas fototróficas superficiales en muestras de residuos mineros (jales) con altas concentraciones de metales, con especial énfasis en la dinámica (movilización/fijación) de las especies químicas de Fe, Pb, Cu y Zn, que permitan generar alternativas para la prevención de la dispersión de metales tóxicos, aplicables a sitios minero-metalúrgicos de zonas semiáridas y jales cercanos a la neutralidad, mediante el empleo de las biopelículas fototróficas.

## **2.3. METAS ESPECÍFICAS**

Implementar metodologías experimentales que favorezcan el desarrollo de biopelículas en celdas (columnas) con muestras residuos mineros (jales) de Concepción del Oro, Zacatecas, bajo condiciones ambientales controladas que simulen clima semiárido (ensayos)

Caracterización preliminar de muestras de jales colectados para ensayos, incluyendo características físicas (color, humedad), mineralogía (mediante difracción de rayos X, DRX, y microscopio electrónico de barrido, SEM), características químicas (pH, PN, conductividad, contenido de materia orgánica, carbonatos) y concentración de Fe, Pb, Cu, y Zn en diferentes fracciones (intercambiable y asociadas a carbonatos, asociados a oxihidróxidos de Fe y Mn, a materia orgánica y a sulfuros y la residual, obtenidas por extracción secuencial, ES).

Determinar periódicamente (cada tres meses) algunos parámetros fisicoquímicos (color, humedad, pH, conductividad, contenido de materia orgánica, carbonatos) y la concentración de Fe, Pb, Cu y Zn en diferentes fracciones por ES, en muestras del jal durante los ensayos, a diferentes profundidades, para poder describir la dinámica de los iones metálicos y sulfuros minerales a lo largo de gradientes fisicoquímicos. De manera complementaria, se caracterizarán los lixiviados o efluentes generados en los ensayos (pH, conductividad, concentración de metales disueltos). Analizar las partículas de sulfuros minerales recuperadas al finalizar los

ensayos y mediante análisis espectroscópicos (espectroscopia de rayos X, DRX) y microscopio electrónico de barrido (MEB).

Describir los cambios en la distribución Fe, Pb, Cu y Zn en las distintas fracciones durante el periodo experimental.

## 3. ANTECEDENTES

### 3.1. DESCRIPCIÓN DE LA ZONA DE ESTUDIO

El Distrito Minero de Concepción del Oro se localiza en el extremo nororiental del Estado de Zacatecas, aproximadamente a 20 km de los límites de los Estados de Coahuila y San Luis Potosí (Fig. 1).

La localidad de Concepción del Oro está enclavada en un valle con forma de anfiteatro a una altura de 2000 msnm, el cual es drenado por un solo arroyo denominado Arroyo Principal. Éste atraviesa por las zonas mineralizadas, el poblado de Concepción y fluye en dirección NE hacia una cuenca endorreica tras un trayecto de aproximadamente 15 km. Alrededor del centro minero ha crecido una población cercana a los 8,000 habitantes, quienes realizan actividades agrícolas a lo largo de los márgenes del Arroyo Principal, donde se cultiva maíz, hortalizas y árboles frutales, entre otros.

Las mineralizaciones fueron descubiertas a fines del Siglo XVI, pero no fue sino hasta la segunda mitad del siglo XIX, cuando inversionistas de Manchester, Inglaterra, fundaron la Mazapil Copper Company Ltd. (MACOCOZAC), la cual sigue siendo la principal operadora a pesar de repentinos cambios en su administración. Actualmente la mina ha cesado de sus actividades de extracción (Castro-Larragoitia, 2002).

En Concepción del Oro, comprende las minas de Aranzazu, Catarroyo, Esperanza, la Cabrestante, La Mexicana y el tajo de Arroyo Azules, que se encuentran en las inmediaciones del poblado. Así mismo incluye las minas Ángeles y La Perlita, situadas prácticamente dentro de la zona poblada (Martínez-Hernández, 2005).

El clima de la zona es semidesértico con temperatura media anual de 12°C, máximas en verano y mínimas en invierno de 32 y -4°C, respectivamente (Castro-Larragoitia, 2002).

Los suelos predominantes de la zona son xerosol, regosol y fluvisol. La vegetación escasa de tipo xerofito y arbustiva, como biznagas, cardón, maguey, palmilla (lechugilla, gobernadora, candelilla y guayule (Castro-Larragoitia, 2002).

El Distrito es productor de Cu, principalmente, además de Au y Fe. En la zona, se han explotado yacimientos de magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ) y pirita ( $\text{FeS}_2$ ); minerales acompañados por material de ganga, sobresaliendo por su abundancia: calcita ( $\text{CaCO}_3$ ), cuarzo ( $\text{SiO}_2$ ) y silicatos

cálculos diversos, los más abundantes. Castro-Larragoitia (2002) indica que son 4 los tipos de mineralización (Tabla 2).



Figura 1. Localización del Municipio de Concepción del Oro

Tabla 2. Mineralización económica principal en el Distrito Minero de Concepción del Oro, Zacatecas (*sensu* Castro-Larragoitia, 2002)

Tipo	Características
<b>Depósito de minerales metálicos</b>	Óxido de Fe anhídridos como $Fe_3O_4$ y $Fe_2O_3$ , mezclados con silicatos cálcicos, como granate, y cantidades menores de $FeS_2$ y $CuFeS_2$
<b>Depósitos de silicatos cálcicos</b>	Abundante $CaCO_3$ y $FeS_2$ , algo de cuarzo; presencia irregular de $Fe_3O_4$ ; $CuFeS_2$ y, en menor proporción, esfalerita ( $ZnS$ ). Además, malaquita ( $CuCO_3$ ), azurita [ $Cu_3(CO_3)_2(OH)_2$ ], calcocita ( $Cu_2S$ ), crisocola [ $(Cu,Al)_2H_2Si_2O_5(OH)_4 \cdot nH_2O$ ] y Cu nativo. Principales menas para la explotación de Cu
III	Con bajo contenido de $Fe_3O_4$ y $FeS_2$ . La ganga la constituyen cuarzo y wallostonita
IV	En forma de vetas y fracturas. Contiene $CaCO_3$ , cuarzo, galena ( $PbS$ ), $ZnS$ , $FeS_2$ y algunos sulfuros de Au. Depósito de poco valor económico

En su último reporte, el COREMI (1992; en Martínez-Hernández, 2005) indica que los yacimientos comprenden 1.2% Cu, 10g/t Ag y 0.3g/t Au en la mina subterránea y 0.65% Cu, 10g/t Ag y 0.3g/t Au en la mina a cielo abierto (en Hernández y Castro-Larragoitia, 2006).

### **3.1.2. GEOLOGÍA**

La geología de la región de Concepción del Oro (según COREMI, 1997 en Martínez-Hernández, 2005), está constituida principalmente por rocas sedimentarias con edades que comprenden del Jurásico Superior al Cretácico Superior. Estas unidades son afectadas por rocas ígneas intrusivas graníticas del Terciario relacionadas con los procesos metalogénicos que mineralizaron la región.

### **3.1.3. ESTRATIGRAFÍA**

Según COREMI (1992), la estratigrafía está representada por: (1) Jurásico Superior.-La columna estratigráfica de la región está representada en su base por la formación Zuloaga del Oxiórdiano, que está constituida por calizas en estratos delgados a gruesos de colores que varían de gris claro a mediano y crema, que por intemperismo adquieren coloraciones de rojizo amarillo y gris muy claro, las calizas en estratos gruesos presentan desarrollo ocasional de estilolitas, también contiene algunas capas arcillosas y zonas de dolomita criptocristalina. La Formación La Caja sobreyace concordantemente a la unidad antes descrita y está constituida principalmente por argilitas calcáreas con capas delgadas de pedernal negro, estratos delgados de lutitas, lutitas calcáreas, calizas arcillosas y calizas fosfáticas. La edad de esta unidad ha sido determinada como del Kimmeridgiano-Titoniano.

(2) Cretácico Inferior.- La Formación Taraises del Cretácico Inferior cubre discordantemente a la Formación La Caja, su litología está representada por calizas de color gris azulado con estratificación delgada a mediana con capas delgadas de lutitas hacia la cima, presenta bandas y nódulos de pedernal y ocasionalmente débiles disseminaciones de pirita, su edad se ha determinado como Neocomiano. Esta unidad es sobre yacida concordantemente por la Caliza Cupido, que consta de calizas de color gris claro a gris mediano con estratificación de mediana a gruesa esta unidad contiene más lentes y nódulos de pedernal que la Formación Taraises, su edad comprende del Hauteriviano Superior al Barremiano.

La formación La Peña cubre concordantemente a la unidad anterior, su litología consta de calizas en estratos de gruesos a delgados con capas de argilitas. Las rocas de esta formación adquieren un color ocre por intemperismo, su edad se

considera del Aptiano. La formación Cuesta del Cura consta de calizas en estratos delgados a medianos con estratificación ondulante, así como bandas y nódulos de pedernal, su edad corresponde al Albiano.

(3) Cretácico Superior.- La formación Indidura sobreyace concordantemente a la Formación Cuesta del Cura litológicamente está compuesta de una alternancia de calizas arcillosas y lutitas calcáreas del Cenomaniano-Turoniano. La formación Caracol, depositada durante El Coniaciano sobre yace concordantemente a la formación Indidura y litológicamente está constituida por una secuencia tipo "flysch" de lutitas y areniscas del Cretácico Superior. La Lutita Parras es la formación más joven del sistema Cretácico, aflora al norte del Distrito, en el Valle de Bonanza, litológicamente está constituida por un paquete de lutitas ligeramente calcáreas de color gris oscuro a negro, que por intemperismo adquieren una coloración amarillenta por su contenido de fósiles y su posición estratigráfica se le ha asignado una edad perteneciente al Santoniano.

Rocas Ígneas.- La secuencia sedimentaria marina mesozoica se encuentra afectada por rocas ígneas intrusivas de composición granodiorítica del Terciario además de cuarzomonzonita y monzonita, manifestándose de diferentes estructuras (*Stocks*, diques, etc.). Estas rocas intrusivas son las que dieron origen a los cuerpos de mineral (chimeneas, mantos y cuerpos irregulares), así como aureolas de metamorfismo térmico de las rocas adyacentes, dieron origen también a un gran fallamiento conformando lineamientos estructurales de rumbo N 60°E-N30°W.

Regionalmente se tiene una estructura representada por un gran anticlinal recumbente (inclinado) de rumbo NW-SE, llamado en su porción SE Sierra de Concepción del Oro y en su porción NW Sierra de la Caja; estas dos sierras conforman un macizo montañoso de 45 km de longitud, con un ancho que varía de 2 a 5 km, aumentando hacia la sierra de Concepción del Oro por causa de la intrusión de *stocks* granodioríticos, probablemente contemporáneo a la deformación principal.

### **3.1.4. YACIMIENTOS MINERALES**

#### *3.1.4.1. Forma y dimensiones*

La forma que adoptan los cuerpos son del tipo chimenea, con extensiones verticales de más de 1,000 m, existiendo manifestaciones en la mayoría de las formaciones siendo las rocas más favorables para la depositación de los minerales, las calizas de las formaciones Zuloaga, Cúpido-Taraises, Cuesta del

Cura e Indidura, aunque todas las formaciones presentes son receptoras de mineralización económica.

#### *3.1.4.2. Mineralogía y alteraciones*

La mineralogía de los yacimientos de importancia económica existentes en el área está representada por minerales de mena tales como galena, esfalerita, cobre nativo, cuprita, bornita, calcosita, malaquita, calcantita, calcopirita y como minerales de ganga se presentan: pirita, crisocola, limonita, hematita, calcita y cuarzo.

La alteración presente consiste principalmente de una fuerte granatización de andraditagrosularita, oxidación y silicificación en las zonas de skarn y argilización en algunas porciones de los intrusivos.

#### *3.1.4.3. Génesis*

Los yacimientos son de tipo skarn, originados por procesos metasomáticos de alta temperatura con alta ley de cobre, formando chimeneas (con extensión vertical de más de 1,000 m), mantos y vetas. El sistema de skarn se desarrolló alrededor de un conjunto de diques al parecer relacionados genéticamente con el cuerpo de pórfido cuarzo monzonítico, ubicado en la parte central del área de Salaverna. Este yacimiento presenta un zoneamiento mineralógico caracterizado por la presencia de cobre hacia la parte central con una distribución distal de Pb, Zn y alta ley de plata. Estos yacimientos se encuentran distribuidos en una faja que sigue los contactos de los "stock" de Concepción del Oro, así como asociados a pequeños apófisis que intrusionan a los sedimentos marinos mesozoicos adyacentes.

Se entiende por skarn a una asociación de rocas que contienen minerales calcosilicatados producto de la reacción generada por el emplazamiento de un cuerpo ígneo rico en sílice en contacto con rocas sedimentarias carbonatadas. A este tipo de rocas metamórficas se asocia un variado grupo de depósitos minerales extremadamente irregulares. La producción principal de este tipo de depósitos incluye, Fe, Cu, W, C (grafito), Zn, Pb, Mo, Sn, Au, granate, talco y wollastonita (Madon et al., 1991). En Concepción del Oro, la ganga que acompaña a este tipo de yacimientos son carbonatos, calco-silicatos y sulfuros. Los principales minerales sulfurosos que pueden presentarse en la zona son pirita  $FeS_2$ , pirrotita  $Fe_{1-x}S$ , calcopirita, arsenopirita  $FeAsS$ , galena  $PbS$  y esfalerita  $ZnS$ .



### **3.2. PRESAS DE JALES**

La intensa actividad minera en el Distrito se ve reflejada en la presencia de terreros, escorias y presas de jales estas presas suman un área estimada de 80 ha. Particularmente, las colas de la flotación han sido depositadas en pilas de jales al norte del Arroyo Principal (Fig. 2), el único cuerpo de agua que drena el Valle de Concepción del Oro.

Las presas de jales cubren un área de 33 ha, aproximadamente. Estos depósitos comprenden 5 presas (Fig. 2) con una longitud cercana de 1.2 km y alturas de hasta 40 m. En su superficie se evidencia la presencia de material oxidado: mineralógicamente, los jales están constituidos por una mezcla de minerales primarios y secundarios, que reflejan los efectos de la oxidación por estar depositados a la intemperie.

En términos generales las presas se caracterizan por su pH de  $7.5 \pm 1.3$ , con un potencial de neutralización de hasta 182.45  $\text{CaCO}_3$  kg/ton, materia orgánica <1% y calcita de hasta 48.2% (Figuroa, 2007). En cuanto a los metales, se han detectado hasta 4736 mg/kg Cu, 1264 mg/kg Zn, 610 mg/kg As, hasta 230 mg/kg de Pb, 8.23 mg/kg Cd (Hernández y Castro-Larragoitia, 2006).



Figura 2. Ubicación de los jales de concepción del Oro, Zacatecas. Ortofoto; fuente INEGI, 2005

Cabe comentar que Castro-Larragoitia (2002) ha reportado hasta 4500 mg/kg Cu, 500 mg/kg As, 600 mg/kg de Pb y 1350 mg/kg Zn en los suelos circundantes y sedimentos del arroyo principal sugiriendo que la dispersión de metales es resultado de la alteración de sulfuros, como lo evidencian las alteraciones observadas en los minerales sulfurosos de las laderas de las pilas de jales (observación personal).

### 3.4. SOBRE ESTUDIOS DE MICROALGAS DE PRESAS DE JALES

Existen pocos estudios a nivel mundial previos sobre algas aisladas de ambientes mineros (Trzcińska y Pawlik-Skowrońska, 2008). En México, sin embargo, los estudios de algas desarrolladas y colonizadoras de desechos mineros de Guanajuato se iniciaron desde 1993, con el trabajo de Ramos-Arroyo (1993), García-Meza *et al.*, (1995), García-Meza (1997); Rodríguez *et al.* (1997) y García-Meza (1999), quienes reconocen el uso potencial de las microalgas eventual como biotecnología para el tratamiento de zonas afectadas por desechos mineros o los mismos desechos mineros. Los resultados obtenidos por estos autores describen

a varios microorganismos tales como microalgas (cianoprocariontes, clorofitas y diatomeas), hongos (*Cryptococcus*, *Penicillium* y *Fusarium*, *Rhizopus* y *Mucor*, así como diversas bacterias.

Un estudio más reciente indica la colonización de microalgas formando biopelículas en muestra de jales mineros de Guanajuato, bajo condiciones estables de laboratorio (García-Meza, 2008); adicionalmente, Trzcińska y Pawlik-Skowrońska (2008) reportan la presencia de hasta 23 tipos de microalgas de desechos mineros, algunas formando biopelículas o costras algales.

## 4. METODOLOGÍA

### 4.1. TOMA DE MUESTRAS PARA ENSAYOS

A partir de estudios realizados en las presas de Concepción del Oro, Zacatecas por Castro-Larragoitia (2002) y Figueroa (2007), se recopilaron datos de las 5 presas de la zona de estudio, como concentración de metales (Cu, Pb, Zn, As, Cd) y características fisicoquímicas (pH, CE: conductividad eléctrica, MO: materia orgánica, textura); lo anterior con el fin de seleccionar la presa de donde se obtuvieron las muestras para la realización del experimento (Tabla 3).

*Tabla 3. Características físicas y químicas de estudios de Castro-Larragoitia (2002) y Figueroa (2007) de presas de Concepción del Oro, Zac. Claves: CE: conductividad eléctrica; MO: materia orgánica, %w: por ciento en peso. Concentración en ppm (valores máximos reportados), SD: sin datos*

Presa	pH	CE ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	MO (%w)	Textura	Cu	Pb	Zn	As	Referencia
					(ppm)				
1	SD	SD	SD	arenoso	1540	31	213	329	a
2	7.8	SD	SD	arenoso (principalmente)	4310	209	1347	396	b
3	2.06	624	0.67	arenoso	4736	195	736	359	b
4	SD	SD	SD	SD	3147	230	1265	610	a
5	7.65	2.84	0.28	migajón arcilloso	SD	SD	SD	SD	b

a: Castro-Larragoitia (2002), b: Figueroa (2007)

Según Castro-Larragoitia (2002) y Figueroa (2007), la mayoría de las presas muestran características similares, con variantes en la concentración de los metales; la única que presenta características totalmente distintas es la presa 3, la cual muestra un grado de oxidación muy avanzado. Esta presa contiene la misma mineralogía que las otras; dada sus condiciones, se puede inferir que en las demás presas, con el paso del tiempo y bajo condiciones de humedad y presencia de oxígeno, pueda generarse DAR y se movilicen metales (ver 1.2).

Respecto a las condiciones de especiación (movilidad) de los metales, solo se tuvo acceso a datos de las presas 2, 3 y 5 (Figueroa, 2007). La presa 3 presenta

los valores más altos de concentración de metales en las fracciones móviles (fracción intercambiable y metales asociados a carbonatos definidas por extracción secuencial), ésta sería la más apropiada para su estudio, dada la urgente necesidad de prevenir la movilización de los metales, pero registra pH de 2.06 no conveniente para el crecimiento de microorganismos fototróficos, de sustratos calcáreos. Esto último fue el motivo fundamental para descartar la toma de muestras de la presa 3. Mientras tanto, la presa 5 con porcentajes de movilidad de metales bajos, al no estar en condiciones tan oxidadas como la presa 3 y al presentar características relativamente apropiadas para el desarrollo de microorganismos, era una opción para la toma de muestras para los ensayos, junto con la presa 2. Después de un estudio más detallado, se observó que ambos perfiles de la presa 5 presentaban un estrato en la parte media del perfil con condiciones de retención de humedad, que podrían ocasionar problemas en el flujo de agua provocando así la saturación de los estratos superiores y drenado hacia los estratos inferiores, causando una diferencia de condiciones de humedad a lo largo de la columna. Esta retención de la humedad puede ser consecuencia de el alto contenido de arcillas en tales estratos (Figueroa, 2007) de donde se decidió descartar la presa 5 para el experimento.

Por lo tanto, se eligió la presa 2, con condiciones físicas y químicas que permitirían tanto el crecimiento de microorganismos como el desarrollo experimental óptimo: pH neutro a ligeramente alcalino, contenido de carbonato, poco contenido de arcillas en estratos inferiores.

Cabe señalar que, por las razones anteriormente mencionadas, la evaluación del efecto de las biopelículas se realizó con fundamento en la prevención de la movilidad de los metales contenidos en las muestras (ver 1.4).

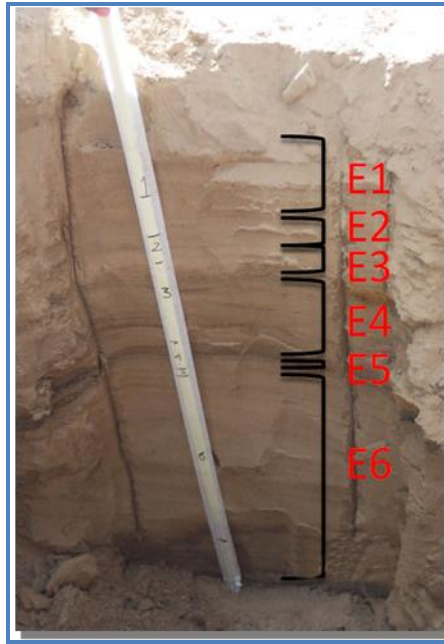
La etapa de muestreo se realizó el 28 de julio del 2006; se seleccionó la presa 2, con coordenadas N 24°37'17"-W 101°24'71", para obtener las muestras para el experimento.

Para la obtención de muestras, se realizó una excavación tipo canal de 1.50 m de largo y 1 m de ancho con una profundidad de 1.20 m (Fig. 3).



*Figura 3.* Excavación tipo canal para la toma de muestras en jales

Posteriormente y al tener descubiertos los estratos del perfil (Fig. 4.), se extrajeron las muestras con rapidez y con ayuda de una pala y espátulas, teniendo cuidado de no contaminar la muestra con material de otros estratos; las muestras fueron colocadas en bolsas negras con capacidad para 3 kg. En total se extrajeron 6 estratos con muestra de 2 a 4 kg, dependiendo del espesor; finalmente, éstas fueron transportadas en hielera y refrigeradas en laboratorio para su posterior “empacado” en las columnas diseñadas para el experimento.



*Figura 4.* Estratos del perfil obtenido de la presa 2 de Concepción del Oro (1 m de profundidad)

#### **4.2. DISEÑO DE COLUMNA PARA ENSAYOS**

Un ejemplo de las columnas que se construyeron para la realización de los ensayos se muestra en la Figura 5; la columna de forma cilíndrica con 80 cm de longitud (de acuerdo a la altura del perfil) y un diámetro de 5 cm; éste último se eligió para asegurar que la biopelícula cubriera el área superficial en su totalidad.

Se construyeron 9 columnas con la finalidad de utilizar 6 columnas inoculadas (con biopelícula) y 3 como control (sin biopelícula); 3 columnas y su control se muestrearon después de tres meses ( $t_1$ ) de iniciado el experimento (empacadas e inoculadas); las otras tres y su control se utilizaron para la toma de muestras finalizado el sexto mes de inicio ( $t_2$ ). Lo anterior con el fin de evitar alguna alteración por la toma de muestras. Por último la columna restante fue utilizada para realizar la caracterización previa de los jales de Concepción del Oro (Fig. 5).

Las columnas experimentales se fabricaron a partir de tubos de acrílico de 5 cm de diámetro externo (4 cm de diámetro interno) y 80 cm de longitud, con un puerto de drenado al final (con una llave de paso) que permitió el muestreo y el control del lixiviado, y una serie de puertos frontales (en línea recta) que facilitan la toma de muestras de los estratos de jal, con una separación de aproximada de 1 a 3 cm, entre cada puerto. Estos puertos consisten en perforaciones selladas que se

abrieron sólo para el muestreo, de tal manera que impidiera, hasta donde sea posible, la transferencia de oxígeno hacia la columna; los orificios tienen un tubo extendido de aproximadamente 0.8 cm de diámetro, con un pivote que se cierra mediante una tapa-rosca empacada, para el cierre hermético. Las muestras se tomarán con sacabocados limpio.

Antes de empacar las columnas, se utilizó un disco de acrílico perforado y un papel filtro que se colocó en la base, para permitir el drenado de los lixiviados impidiendo el paso de las partículas de la muestra de jales.



*Figura 5.* Columnas de experimentación y sus respectivos periodos de determinaciones

### 4.3. CONDICIONES EXPERIMENTALES DE ENSAYOS

Las muestras de los perfiles de jales colectadas se colocaron en las columnas para los ensayos (conservando su alternancia del sitio origen), mismos que permitirán describir las características físicas y químicas del material colectada a lo largo de la columna (establecimiento de gradientes) y el proceso de movilización/fijación de Fe, Cu, Zn y Pb bajo dos condiciones experimentales: (I) muestra colonizadas por biopelículas autótrofas, previamente generadas en cultivos con medio específico para microalgas y cianoprocariontes (6 columnas), y



(II) muestras sin biopelículas (2 columnas) (Fig. 5). Los inóculos de microalgas se obtuvieron de algas aisladas del mismo sitio de estudio, que crecían como “costras” microalgales; para cultivarlas se empleó el medio de cultivo general para algas (Wood-Hole en: Stein, 1973), tanto líquido como sólido (sin y con agar, respectivamente); los cultivos fueron mantenidos en incubación a 20-25°C y sometidos a fotoperíodos de 16 h luz/8 h oscuridad, hasta su uso. El aislamiento y mantenimiento de los cultivos microalgales fue realizado por participantes del grupo de trabajo, en el Instituto de Metalurgia.

Para mantener viables a la biopelículas fototróficas previamente inoculadas, la superficie de las columnas fue irrigada con agua desionizada, usando un aspersor. El riego se realizó procurando mantener húmedas las biopelículas aplicando aproximadamente de 10 ml a 20 ml diariamente y durante las dos primeras semanas, y cada cuatro días posteriormente; esto se determinó con base a experimentos anteriores, en los cuales se observó que en los primeros días de desarrollo las biopelículas necesitaban gran cantidad de humedad, de igual forma se irriego a las no inoculadas (control), para que se mantuvieran en las mismas condiciones.

#### **4.4. ANÁLISIS PERIÓDICO DE LAS CARACTERÍSTICAS DEL JAL EN ENSAYOS**

Se extrajo aproximadamente 20 g de muestra de cada estrato mediante la utilización de un sacabocado estéril de 0.5 cm de diámetro y 6 cm de largo. La muestra para cada estrato se recolectó de la manera más representativa posible, es decir; se procuró extraer jal de todos los puertos de muestro y posteriormente fue homogenizada.

Las muestras se colocaron en recipientes de plástico y se sometieron a 32°C durante 32 h (estufa cerrada) procurando evitar durante el tiempo de secado corrientes de aire que ocasionaran la oxidación por presencia de aire y/o contaminación de la muestra que pudieran afectar los resultados de las posteriores determinaciones a realizar. Las muestras se mantuvieron durante 32 h, para asegurar su completo secado, revisando durante este lapso de tiempo (cada mañana y por la tarde) hasta que observar la presencia de costras de desecación.

#### 4.4.1. Características fisicoquímicas de las muestras

##### 4.4.1.1. Color

El color se determinó mediante el empleo de la Tabla de Colores Munsell (1980) comparando los colores del jal húmedo y seco con los proporcionados en la tabla. Se registró la clave correspondiente para cada color.

##### 4.4.1.2. Humedad, carbonatos y materia orgánica

Se determinaron pesando exactamente 1 g de muestra (dato A), para después depositarla en un crisol de porcelana, se introdujo a la mufla a 110°C durante 24 h; después de enfriarse, la muestra se pesó y se anotó el peso perdido, con este dato se determinó el contenido de humedad de la muestra (modificado de Apolkarpi, 2004). Posteriormente, se sometió a 550°C durante 2 h para eliminar la materia orgánica y se volvió a pesar el crisol (dato B) para compararlo con el peso obtenido en el paso anterior (dato A). Finalmente se obtuvo el porcentaje de materia orgánica de acuerdo a Apolkarpi (2004):

$$\%MO = [(A-B)/A] * 100 * R^{OC}$$

A: peso inicial (antes del inicio de la determinación)

B: peso final

$R^{OC}$  : Factor de corrección para carbono orgánico= 0.40

Mientras que para la determinación del porcentaje de carbonatos se utilizó el método para determinar el contenido de calcio en calizas; este método se basa en la descomposición del carbonato utilizando una solución valorada de ácido añadida en exceso y titulando el exceso con una solución valorada de álcali. El proceso se describe a continuación:

1. Se pesó la muestra (1 g), se deposita en un matraz Elermeyer de 250 ml
2. Se agregó 50 ml de ácido clorhídrico 0.5 N y 50 ml de agua destilada, se agitó vigorosamente y se dejó reposar por 5 min o hasta que la efervescencia terminara
3. Se procedió a titular con la solución de hidróxido de sodio 0.5 N, usando como indicador tres gotas de anaranjado de metilo hasta obtener el vire de amarillo hasta naranja

Cálculos:

$$\%CaCO = 0.05 \times \text{ml normales} \times 100 / A$$

Donde:

0.05= meq del carbonato de calcio

ml normales = (ml HCl x N) – (ml NaOH x N)

A = peso en gramos de la muestra titulada

Nota: Existe la posibilidad de sobrevaluar el contenido de carbonato si el suelo es rico en otro tipo de minerales consumidores de acidez.

#### *4.4.1.3. pH y conductividad eléctrica*

La medición del pH y conductividad eléctrica (CE) se hizo directamente en suspensión utilizando 5 g de muestra y 50 ml de agua desionizada (relación 1:10), agitando por 30 min. Para la lectura del pH se utilizó un potenciómetro Thermo Orion 420<sup>a</sup> calibrado con soluciones buffer de 4.0 y 7.0, mientras que para la CE, se utilizó un conductímetro Termo Electrón SXP 1500, usando una solución 1 M de KCl para su calibración.

#### *4.4.1.4. Textura*

La textura se determinó por análisis granulométrico en seco mediante la utilización del equipo ROT-TAP y sometiendo 100 g de muestra de cada estrato durante 10 minutos, empleando mallas 60, 100, 200, 270, 325  $\mu\text{m}$  marca Tyler; se obtuvo lo que quedó en cada una de las mallas y se determinó su peso y se realizaron los cálculos de peso acumulado (+) para determinar la textura de cada estrato (contenido de arcillas, arena, limo), considerando la clasificación granulométricas de la United States Department of Agriculture (USDA) (Soil Survey Manual, 1951).

#### *4.4.1.5. Potencial de neutralización*

Para la determinación del potencial de neutralización (PN) de cada estrato se utilizó el método Sobek modificado (DOF, 2004). Ver Anexo 1

### **4.5. CARACTERIZACIÓN MINERALÓGICA MEDIANTE DIFRACCIÓN DE RAYOS X**

Para someter la muestra a difracción de rayos X fue necesario pulverizar aproximadamente 5 g a  $-325 \mu\text{m}$ , utilizando un mortero de ágata. Las fases minerales mayoritarias se determinaron por difracción de rayos X (DRX), empleando el difractómetro Rigaku modelo DMAX 2200, a partir del cual se obtuvieron los difractogramas para después interpretarlos mediante el uso del

software RIGAKU, en donde analizando los picos característicos de los minerales contenidos en las muestras.

#### **4.6. ANÁLISIS MINERALÓGICO POR MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB)**

Para el trabajo de MEB, se pulverizó 5 g de muestra de cada estrato (-325  $\mu\text{m}$ ), se homogenizó y se colocaron en porta muestras; posteriormente las muestras fueron recubiertas con carbono y analizadas en el MEB marca Phillips modelo XL-30, equipado con un Espectrofotómetro de fluorescencia de rayos X de energía dispersa, EDAX, modelo DX-4.

Con el objetivo de detectar las distintas fases minerales en cada uno de los seis estratos y para hacer el seguimiento de cambios en su estado superficial durante el experimento, se realizaron microanálisis por EDS, las concentraciones se obtienen, generalmente, a partir de la relación entre las intensidades de rayos X de los elementos presentes y utilizando las correcciones del método ZAF; el cual se basa, al menos parcialmente, en consideraciones teóricas (éste es un modelo de regresión basado en el cálculo de factores en función del número atómico, de la absorción de la matriz y de la radiación de fluorescencia que puede aparecer).

#### **4.7. DETERMINACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE METALES POR EL MÉTODO EXTRACCIÓN SECUENCIAL**

Para estimar la movilización/fijación de metales bajo cambios en las condiciones ambientales, es de gran utilidad determinar las diversas formas químicas en que se encuentran, así como el tipo de sustrato al que se hallan asociados los cationes metálicos (Kotoky *et al.*, 2003; Tessier *et al.*, 1979).

Para el estudio de metales pesados en suelos, sedimentos o jales, se pueden realizar dos tipos de determinaciones, ya sea la concentración total de los metales, que indica el nivel de contaminación, y el estudio de las diferentes formas químicas en que se encuentra un metal. Esta última proporciona información respecto a la biodisponibilidad en determinadas condiciones ambientales.

Una de las primeras metodologías de extracción química secuencial fue desarrollada por Tessier *et al.* (1979) que ha servido de base para el desarrollo de otros esquemas posteriores.

En la mayoría de los esquemas de especiación se pretende separar los metales en cinco fracciones que son las siguientes (Fig. 6):

- **Metales en forma de iones intercambiables:** fácilmente liberados del sustrato por cambios ambientales (pH, humedad; temperatura, presencia de agentes oxidantes, potencial rédox)
- **Metal ligado a carbonatos:** se liberarán al descender el pH hasta 4
- **Metal asociado a óxidos de hierro y manganeso:** pasarán al ambiente en las zonas donde el material se encuentre bajo condiciones reductoras. Estos óxidos son sustancias de alto poder de adsorción y son termodinámicamente inestables en condiciones anóxicas (valores bajos de potencial rédox)
- **Metal ligado a la materia orgánica y sulfuros:** representan la fracción que se liberaría al pasar a condiciones oxidantes. Un caso típico es la deposición de los sedimentos anóxicos sobre superficies en contacto con la atmósfera
- **Fase residual o litogénica:** son los metales ligados a los minerales, formando parte de sus estructuras cristalinas. La liberación de metales de esta fase, en un período razonable de tiempo es ciertamente improbable

Después de revisar los diversos sistemas de especiación y las distintas fases existentes de metales pesados en sedimentos, se ha observado que todas las extracciones secuenciales tienen prácticamente el mismo procedimiento. La utilización de diversos extractantes y su forma de aplicación hizo que la *Community Bureau of Reference* (BCR) de la Comisión de las Comunidades Europeas en 1992, realizara un estudio para la armonización de las diferentes técnicas empleadas bajo el nombre “Especiación de metales pesados en suelos y sedimentos” (Ure *et al.*, 1992). En este trabajo se optó por utilizar el método propuesto por Tessier *et al.* (1979) y modificado por Li *et al.* (1995), que comprende cuatro fracciones de extracción: metal en forma de iones intercambiables (F1) asociada a carbonatos (F2), metal asociado a los óxidos de Fe y Mn (F3), metal ligado a la materia orgánica y sulfuros (F4). La fracción residual o litogénica (FR) se obtuvo mediante digestión por microondas, como se indica adelante. Cada fracción se trató con

**Fracción 1 (F1):** 8 ml cloruro de magnesio ( $MgCl_2$ ) al 0.5 M y pH 7 en agitación durante 30 min a temperatura (T) ambiente

**Fracción 2 (F2):** 8 ml acetato de sodio (NaOAc) 1 M, pH 5, en agitación durante 5 h a T ambiente

**Fracción 3 (F3):** 20 ml Hidroxilamina ( $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ ) 0.04 M en 25% (v/v) de ácido acético por 6 h a  $96^\circ\text{C}$ , después de la extracción la solución obtenida se diluyó en 20 ml de agua desionizada, sometida a agitación por 10 min

**Fracción 4 (F4):** 3 ml de ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) 0.02 M y 5 ml de peróxido de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) al 30% a pH 2, calentamiento progresivo hasta  $85^\circ\text{C}$  por 2 h en agitación esporádica; después se añadió 5 ml acetato de amonio 3.2 M en  $\text{HNO}_3$  20% y se agitó 30 min

**Fracción Residual (FR):** Se obtuvo por digestión en horno de microondas (MARSX, potencia máxima 600 W  $165^\circ\text{C}$  y 350 *psi* por 10 min y  $170^\circ\text{C}$  y 350 *psi* por 5 min) con 20 ml de solución ácida (25%  $\text{HNO}_3$  y 10% de  $\text{HCl}$ )

Previamente, las muestras se secaron a  $36\text{-}45^\circ\text{C}$  (dependiendo de la humedad de la muestra) y se tamizaron por malla 60 (270  $\mu\text{m}$ ). Por último, se pesó 1 g de cada muestra de jal.

Se colocó la muestra en tubo de centrifugado de 40 ml; después de cada extracción, se separó el sustrato por centrifugación a 2000 rpm por 20 min; el sobrenadante se recuperó por filtración en papel filtro de 8  $\mu\text{m}$ . El residuo se lavó con agua desionizada y con agitación separando nuevamente el sobrenadante por centrifugación, repitiendo las condiciones de centrifugado descritas. Las muestras se analizaron por EAA (espectroscopia de absorción atómica)



Figura 6. Procedimiento de extracción secuencial, a partir de Tessier *et al.* (1979) y modificado por Li *et al.* (1995)

## 5. RESULTADOS DE LA CARACTERIZACIÓN PREVIA DE LOS ESTRATOS ( $\tau_0$ )

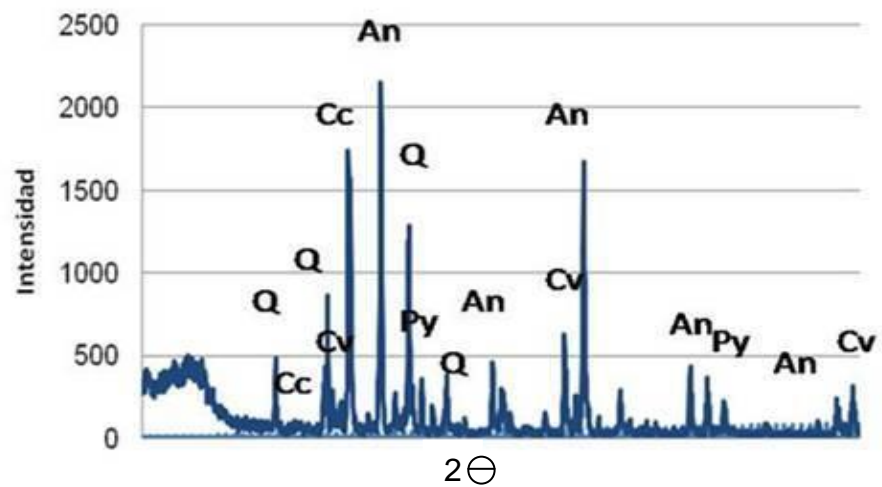
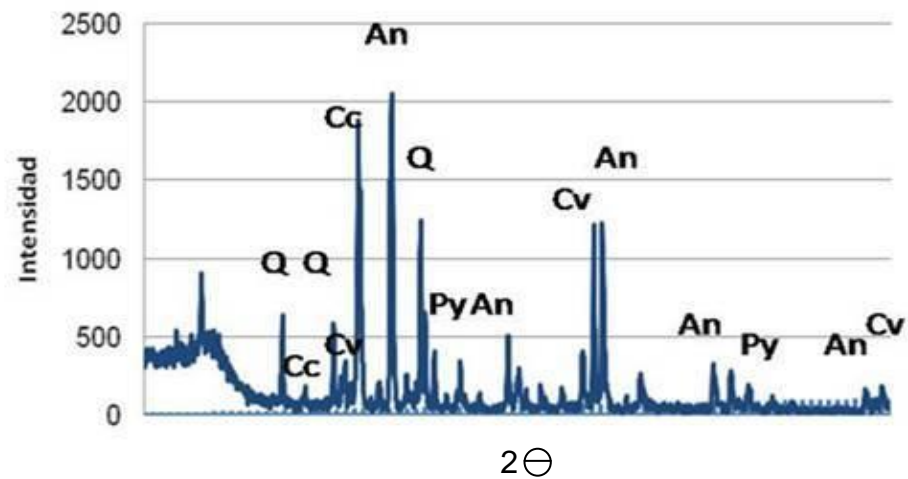
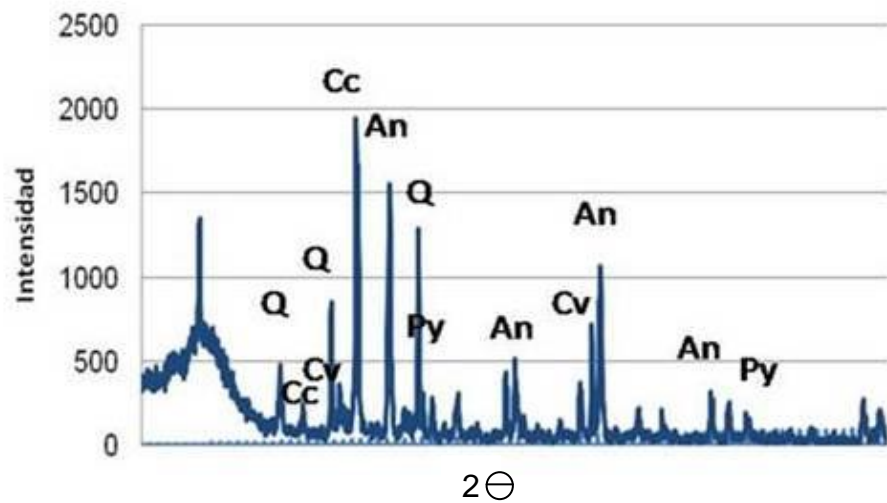
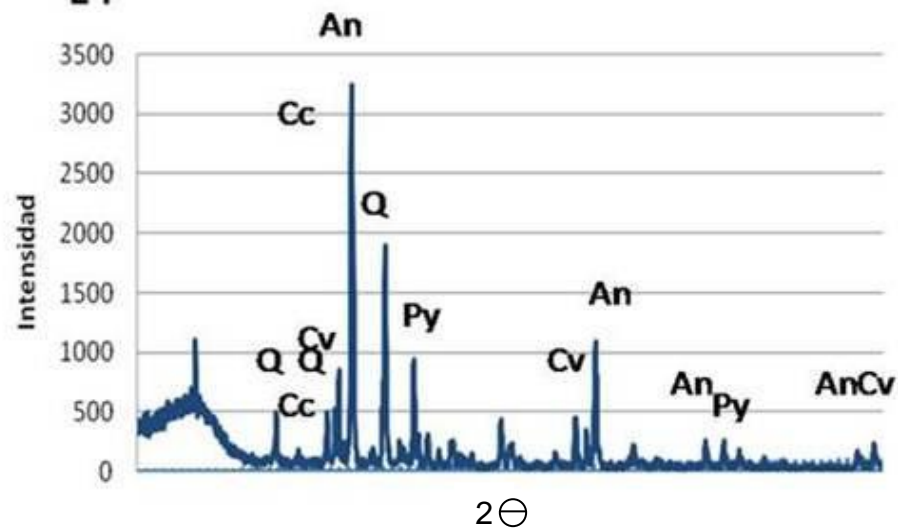
### 5.1. ANÁLISIS MINERALÓGICO

Mediante el análisis de DRX de las muestras de los estratos de la presa 2 de Concepción del Oro, se determinó que las fases mineralógicas predominantes o mayoritarias son cuarzo ( $\text{SiO}_2$ ) y calcita ( $\text{CaCO}_3$ ), lo cual es correspondiente a la mineralogía de ganga (Castro-Larragoitia, 2002) de los yacimientos de Concepción del Oro (Tabla 4). También se determinaron otras fases mineralógicas mayoritarias: andradita [ $\text{Ca}_3\text{Fe}_2(\text{SiO}_4)_3$ ], pirita ( $\text{FeS}_2$ ) y covelita ( $\text{CuS}$ ), en menor proporción y en todos los estratos.

La mineralogía encontrada por MEB muestra la existencia de diferencias en los estratos del perfil (Figs. 9), aunque cabe mencionar que el mineral presente en todos los estratos fue la pirita ( $\text{FeS}_2$ ); además, en los estratos próximos a la superficie (E1 a E3), la chelita ( $\text{CaWO}_4$ ) se encontró repetidas veces. Respecto a los minerales como lautita y arsenopirita se encuentran con mayor frecuencia en los estratos inferiores (E5 y E6), lo que nos puede sugerir que estas fases mineralógicas aún no se han oxidado, debido a la baja presencia de oxígeno.

A pesar de que la covelita se detectó por DRX en todo el perfil, sólo se observó al MEB en los estratos E1, E5 y E6. Esta aparente contradicción entre la presencia de un mineral primario (arsenopirita) y uno secundario (covelita,  $\text{CuS}$ ) en el mismo estrato, se puede explicar a partir del potencial de reposo de los minerales (Fig. 8): la calcocita ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ), con menor potencial de reposo pudo oxidarse hasta covelita; ésta y la arsenopirita tienen potencial de reposo cercanos y ambos se mantienen sin alterarse.



**E1****E2****E3****E4**

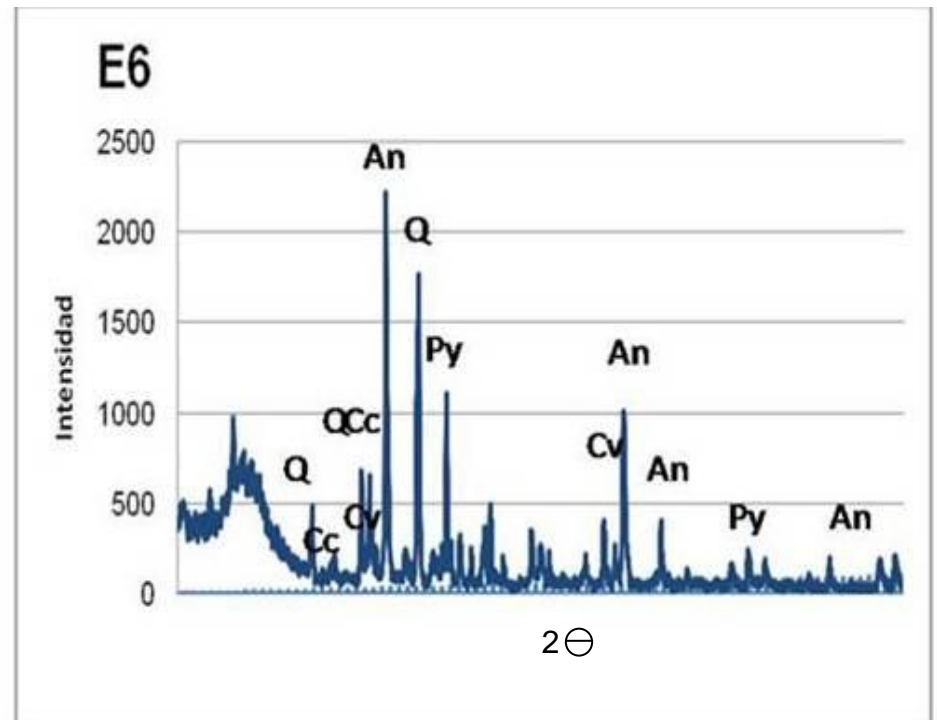
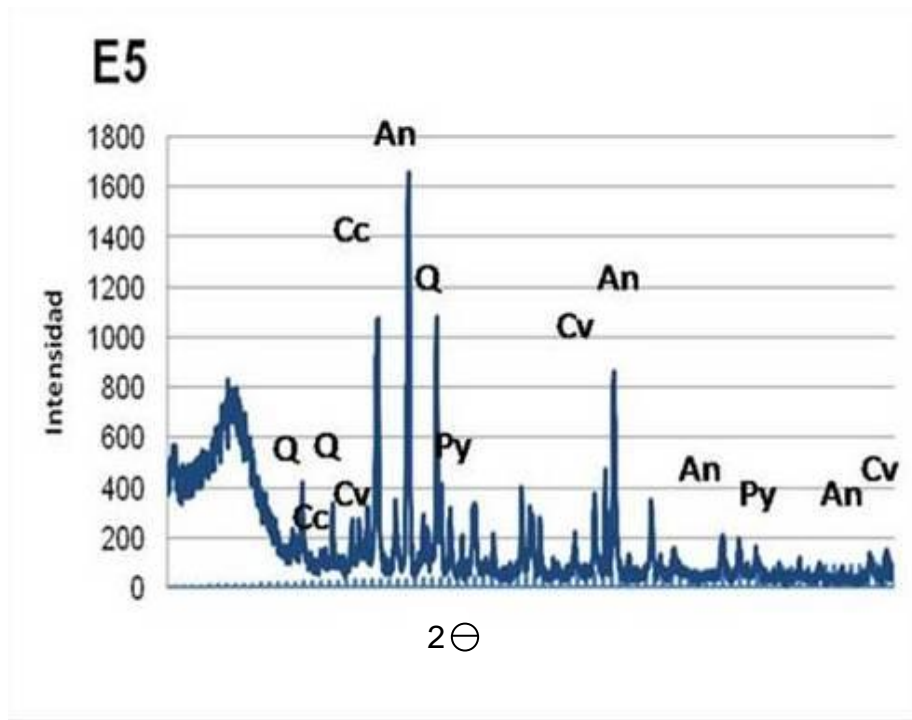
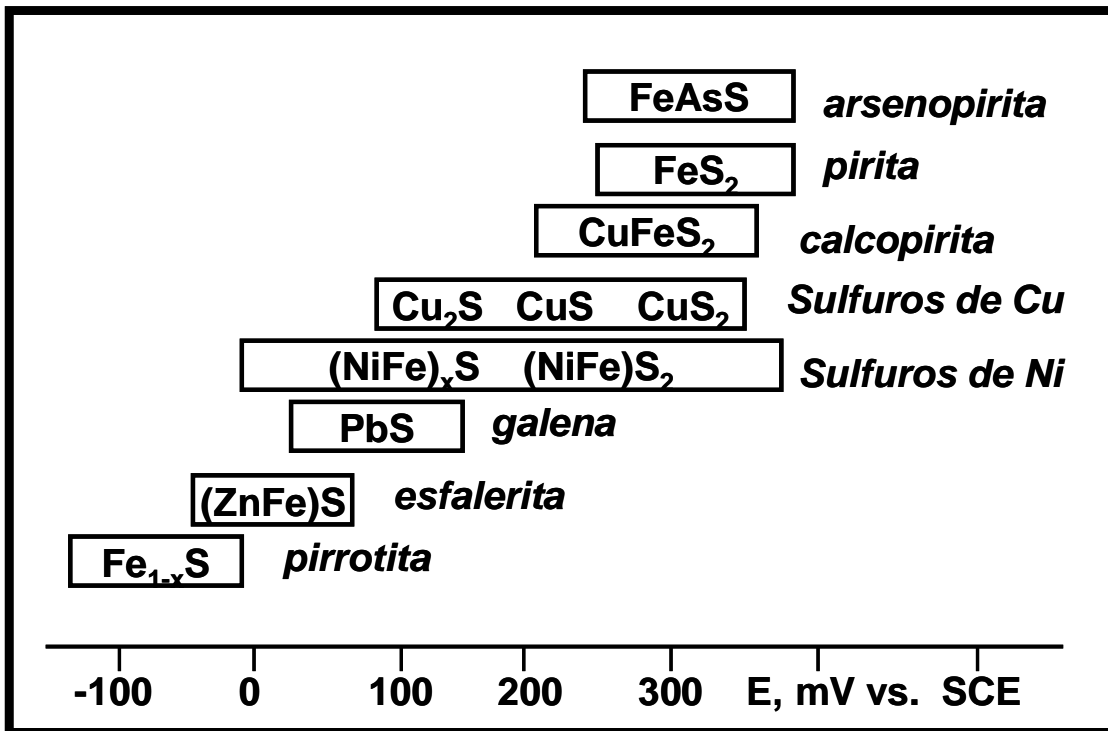
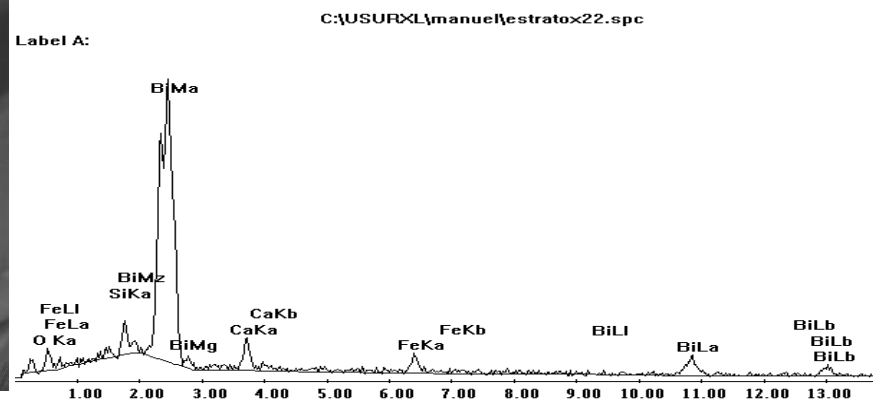
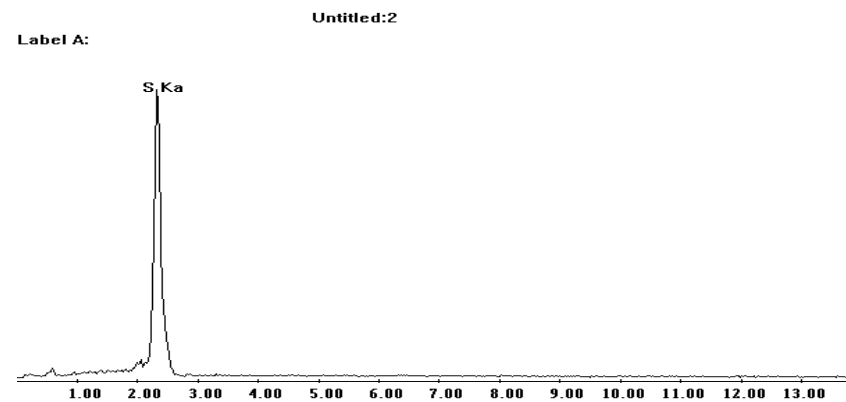
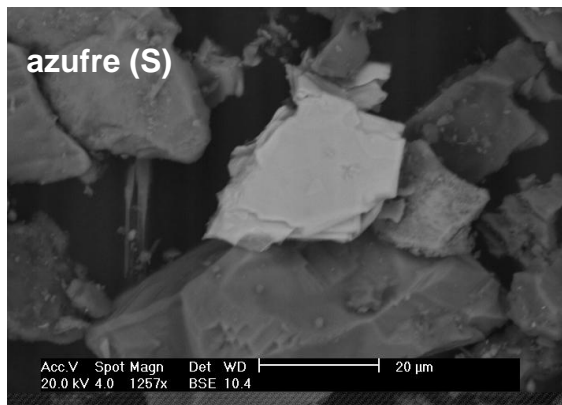
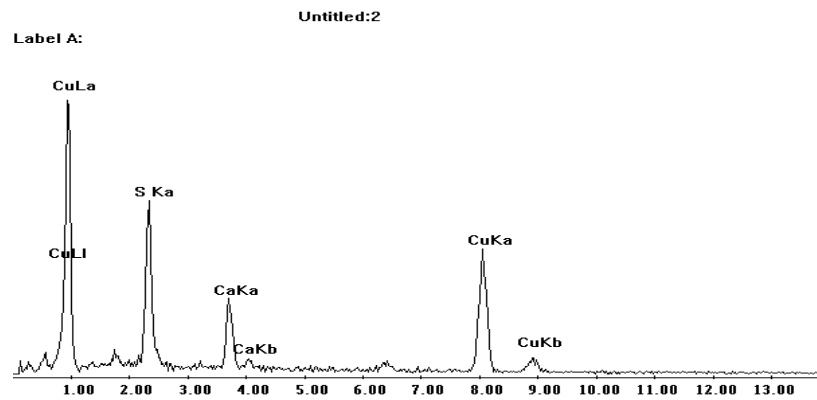
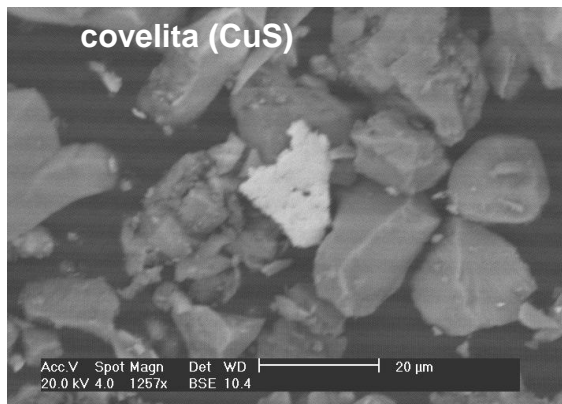


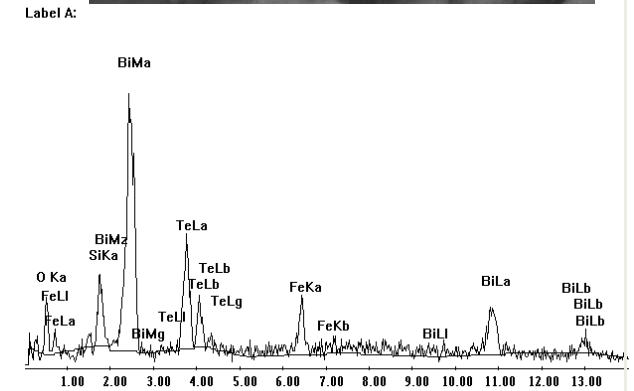
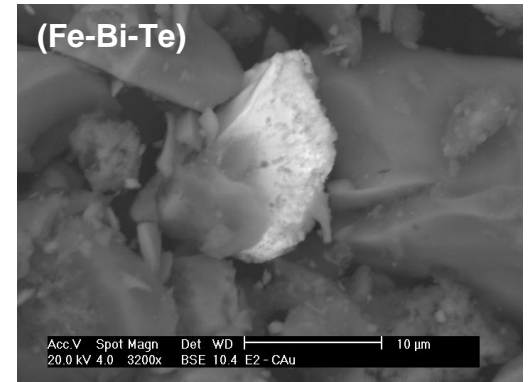
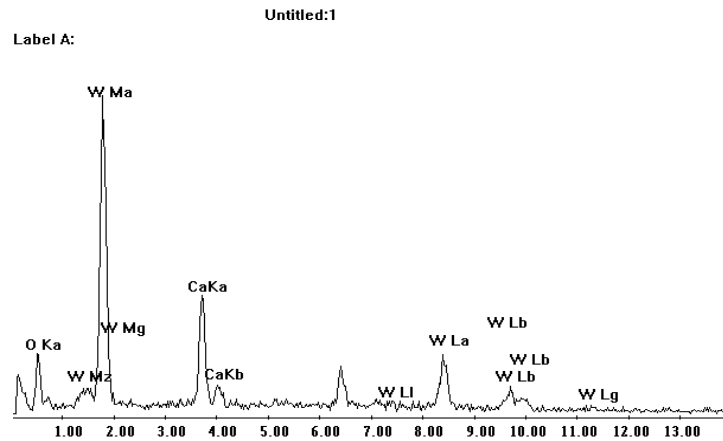
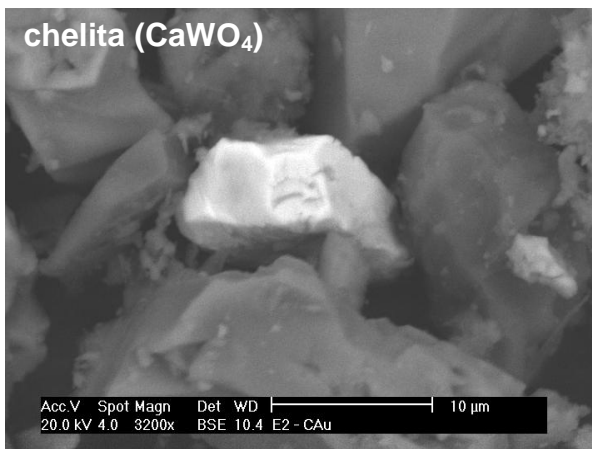
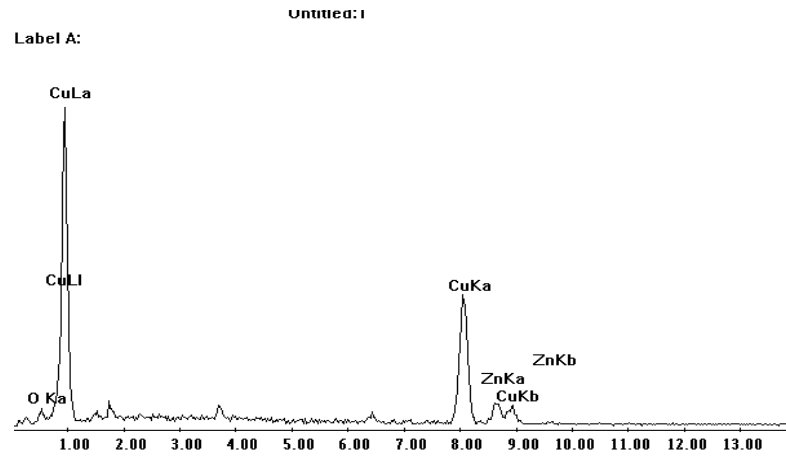
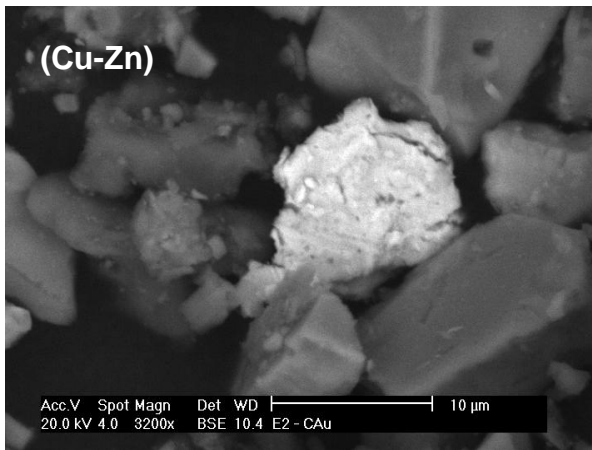
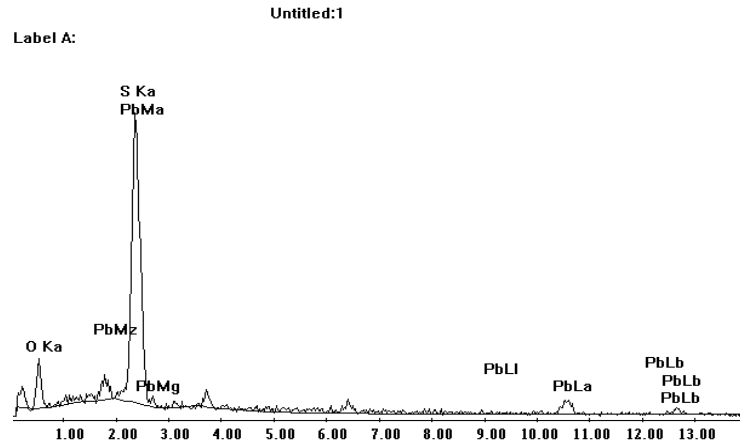
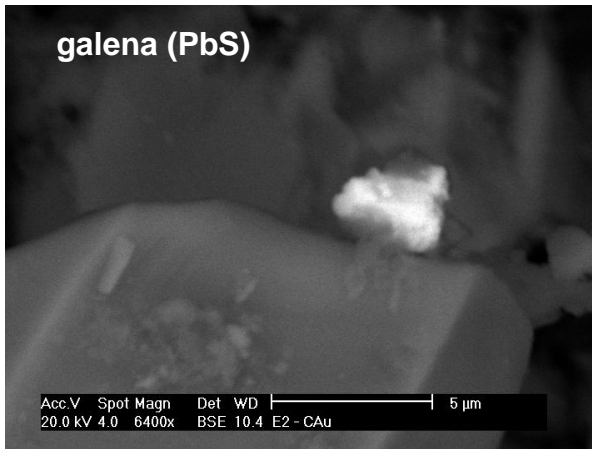
Figura 7. Diagramas de DRX de los seis estratos del perfil muestreado en la presa de jales P2 de Concepción del Oro. An: andradita, Cc: calcita; Cv: covelita; Py: pirita; Q: cuarzo



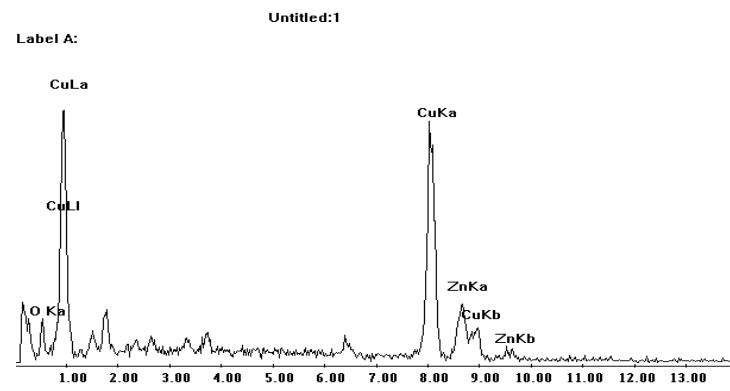
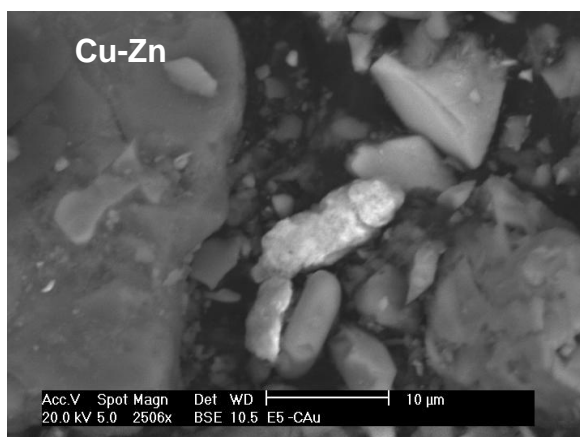
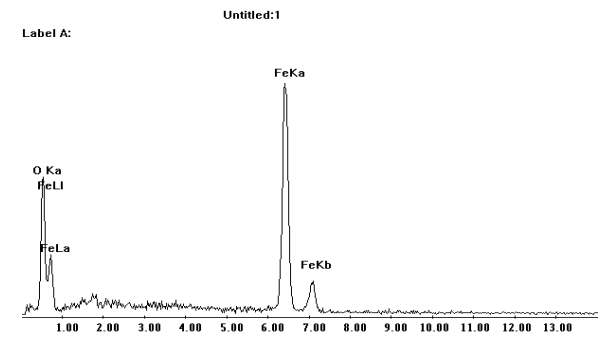
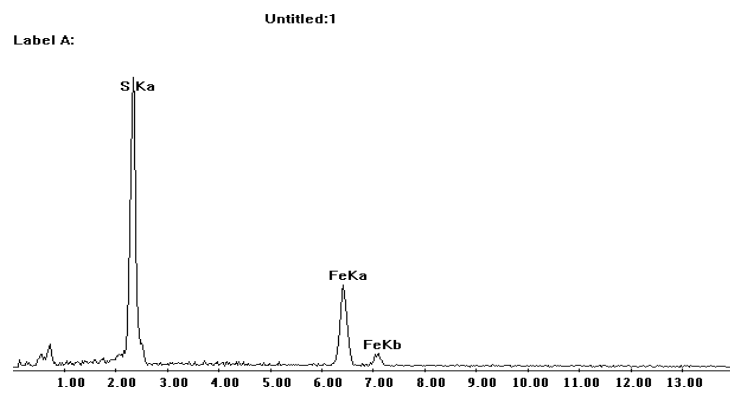
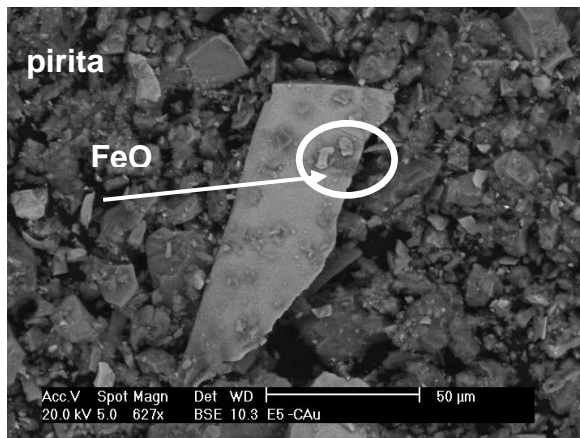
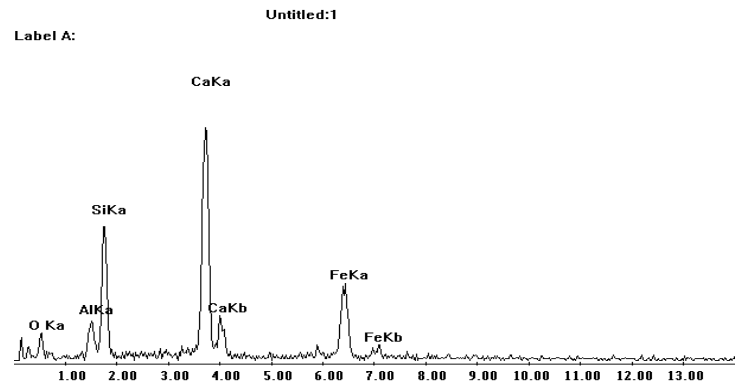
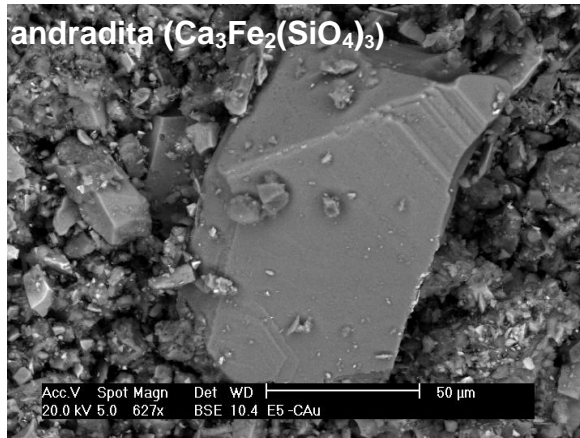
*Figura 8.* Secuencia relativa de oxidación de los minerales sulfurosos en función de su potencial de reposo *Secuencia relativa de oxidación de los minerales sulfurosos en función de su potencial de reposo.* Nota: SCE: electrodo estándar de calomelanos (Blower, et al., 1994)



*Figura 9a.* Mineralogía encontrada por MEB en E1. Voltaje a 20 MV, Distancia de trabajo 10.4, Utilización de EDX



*Figura 9b.* Mineralogía encontrada por MEB en E2. Voltaje a 20 MV, distancia de trabajo 10.4, utilización de EDX



*Figura 9c.* Mineralogía encontrada por MEB en E3. Voltaje, 20 MV; distancia de trabajo 10.4, utilización de EDX

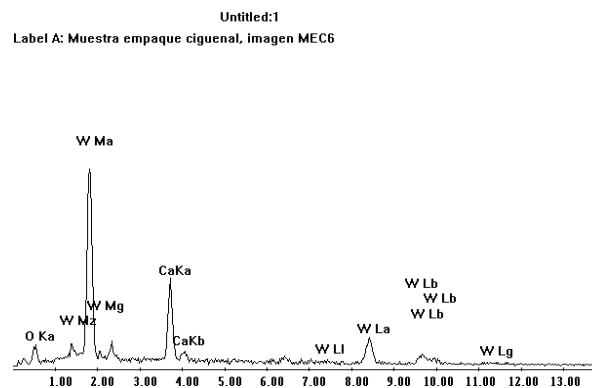
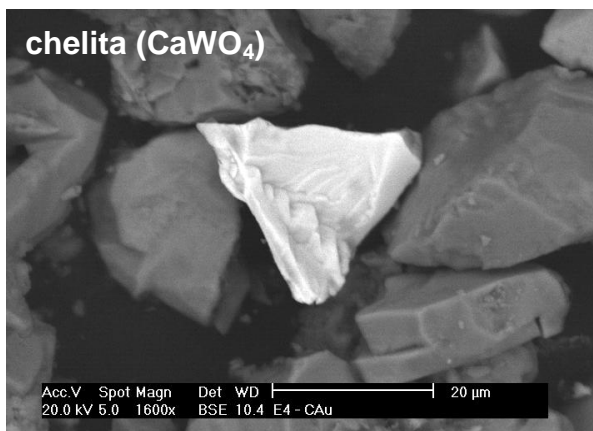
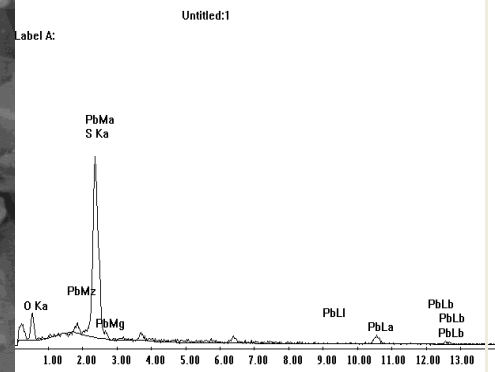
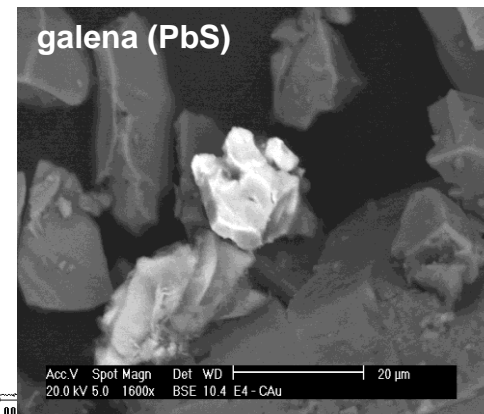
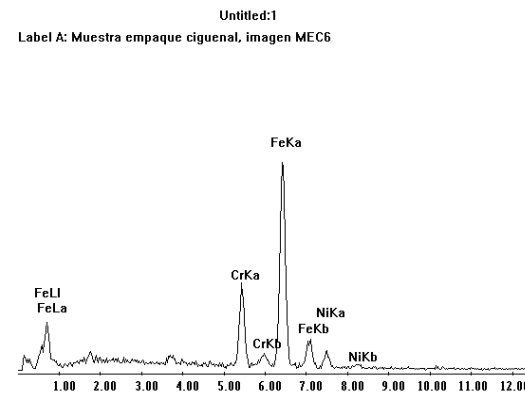
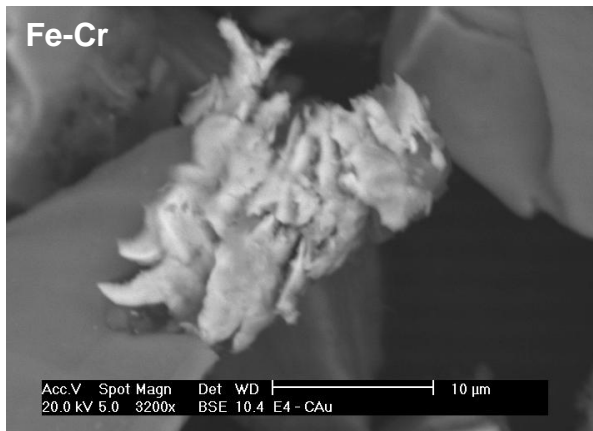
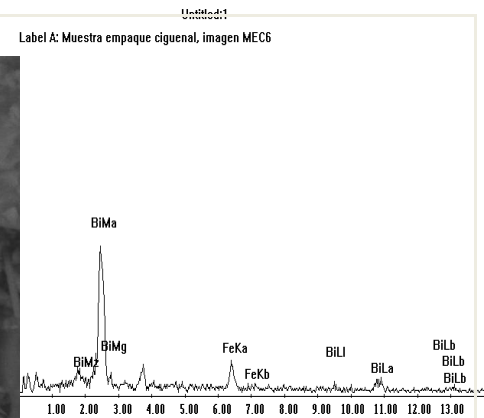
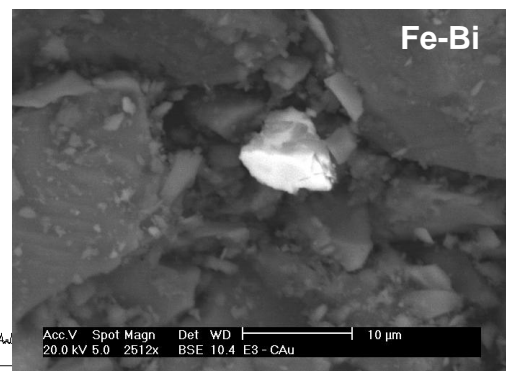
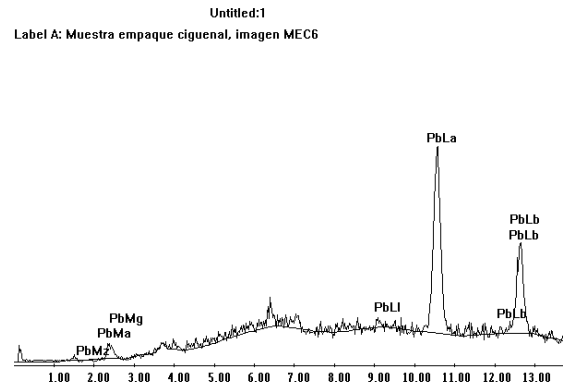
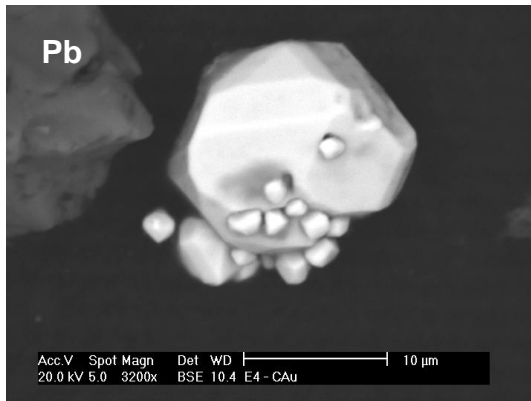


Figura 9d. Mineralogía encontrada por MEB en E4. Voltaje a 20 MV, Distancia de trabajo 10.4, utilización de EDX

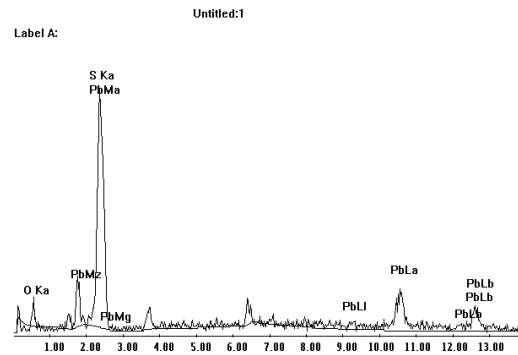
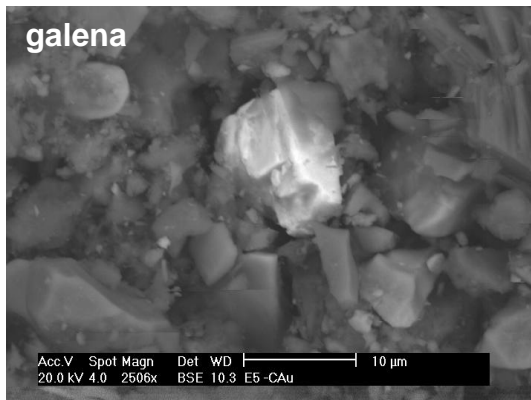
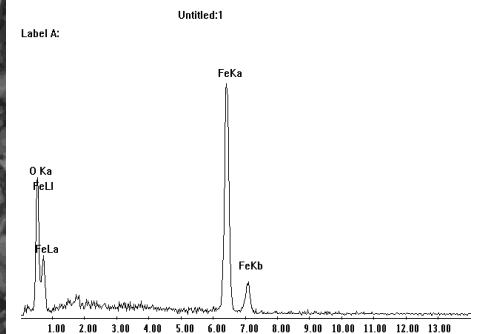
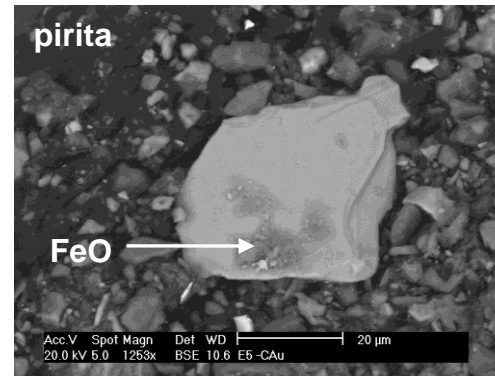
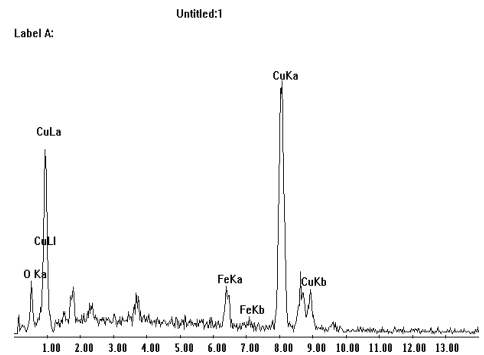
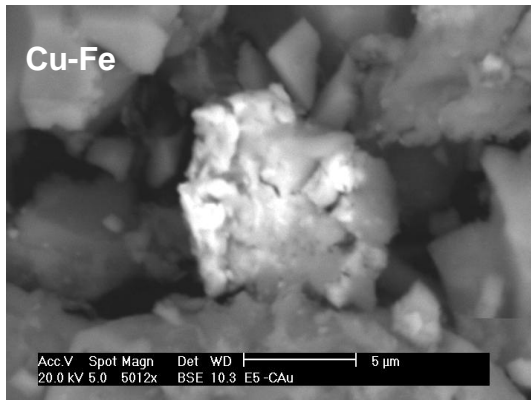
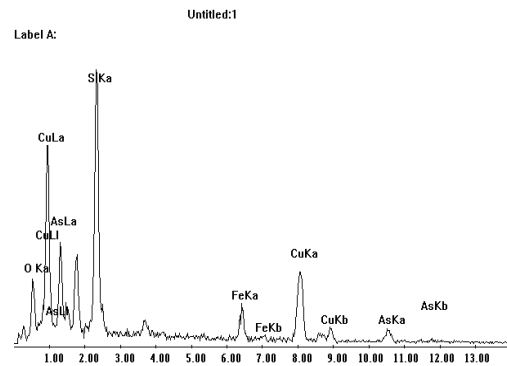
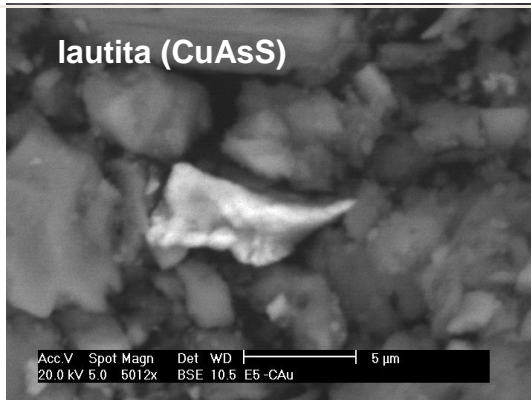


Figura 9e. Mineralogía encontrada por MEB en E5. Voltaje a 20 MV, Distancia de trabajo 10.4, utilización de EDX



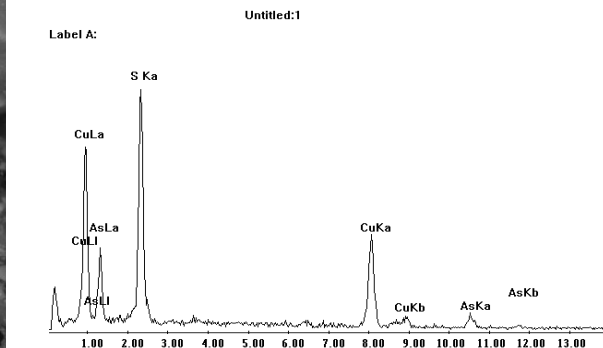
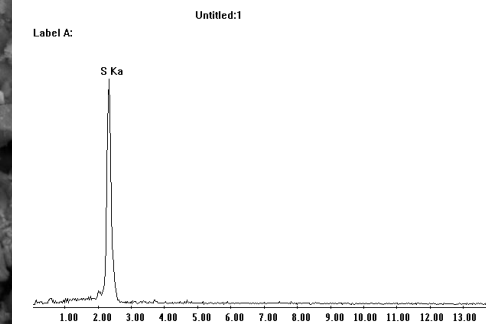
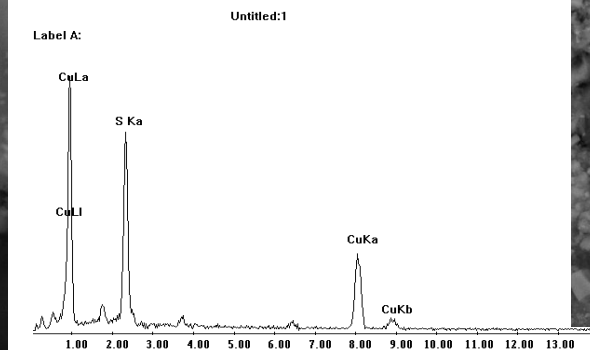
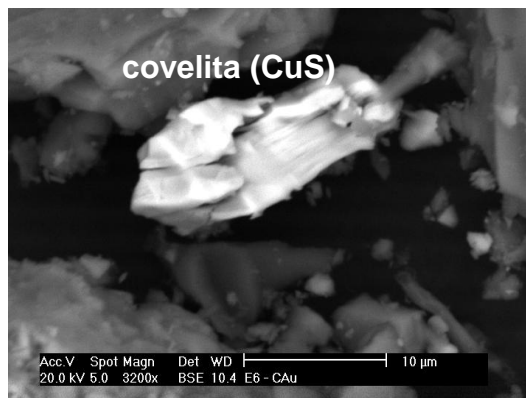
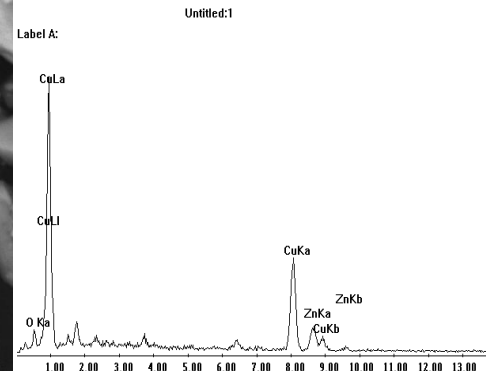
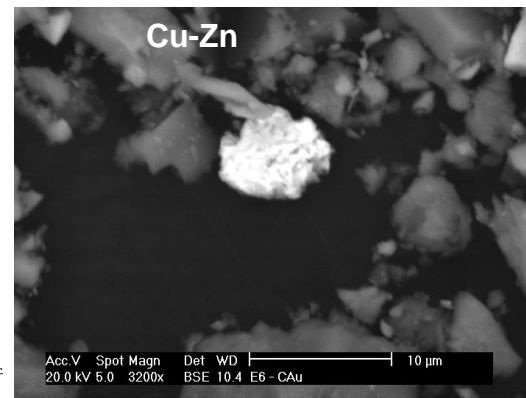
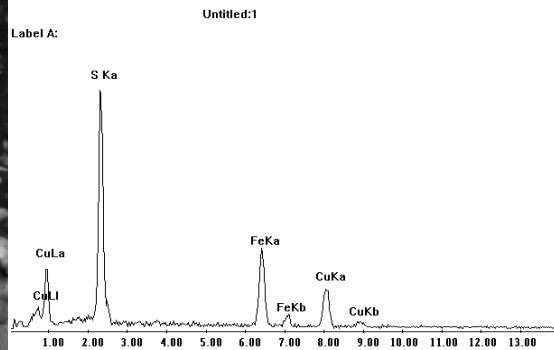
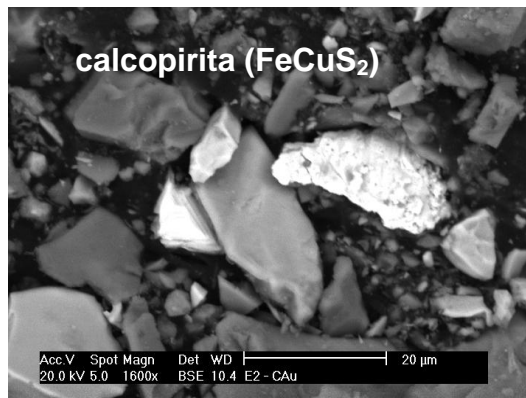


Figura 9f. Mineralogía encontrada por MEB en E6. Voltaje a 20 MV, Distancia de trabajo 10.4, utilización de EDX







**Tabla 4.** Resumen de la mineralogía encontrada en los estratos (E) por MEB y/o DRX.  
\*fases secundarias

<b>Mineral o metal</b>	<b>E1</b>	<b>E2</b>	<b>E3</b>	<b>E4</b>	<b>E5</b>	<b>E6</b>
<b>pirita (FeS<sub>2</sub>)</b>	MEB DRX	MEB DRX	MEB DRX	MEB DRX	MEB DRX	MEB DRX
<b>anglesita (PbSO<sub>4</sub>)*</b>	MEB	MEB		MEB	MEB	
<b>lautita (CuAsS)</b>	MEB				MEB	MEB
<b>calcopirita (CuFeS<sub>2</sub>)</b>						MEB
<b>wolframio (W)</b>	MEB	MEB		MEB		
<b>azufre (S)*</b>	MEB	MEB	MEB	MEB	MEB	MEB
<b>covelita (CuS)*</b>	MEB DRX	DRX	DRX	MEB DRX	DRX	MEB DRX
<b>calcita (CaCO<sub>3</sub>)</b>	DRX	DRX	DRX	DRX	DRX	DRX
<b>andradita [Ca<sub>3</sub>Fe<sub>2</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>]</b>	DRX MEB	DRX MEB	DRX MEB	DRX MEB	DRX MEB	DRX MEB
<b>cuarzo (SiO<sub>2</sub>)</b>	MEB DRX	MEB DRX	MEB DRX	MEB DRX	MEB DRX	MEB DRX
<b>cobre (Cu)</b>	MEB		MEB			
<b>galena (PbS)</b>		MEB				
<b>Cu-Zn</b>		MEB		MEB	MEB	MEB
<b>bismuto (Bi)</b>			MEB	MEB		
<b>óxidos de Fe</b>			MEB		MEB	
<b>Chelita (CaWO<sub>4</sub>)</b>		MEB	MEB	MEB		
<b>Cu-Bi</b>			MEB			
<b>Cu-Ni-Fe</b>				MEB		
<b>arsenopirita</b>					MEB	

## 5.2. CARACTERÍSTICAS FÍSICOQUÍMICAS

Prácticamente todo el perfil presenta pH entre 7.77 y 8.17 (Tabla 5), que indica que se trata de estratos neutros a moderadamente alcalinos, mientras que la conductividad (CE) se presenta relativamente baja ligeramente salino (Doménech, 1997); en el estrato superior (E1), incrementando con la profundidad del perfil; así, el E5 muestra una CE superior a los demás, estrato con el mayor contenido de humedad.

Tabla 5. Ciertas propiedades físicas y químicas de cada uno de los estratos colectados del perfil en la presa 2 de los jales de Concepción del Oro, Zacatecas. Claves: Conductividad eléctrica (CE), Potencial de Neutralización (PN), Materia orgánica (MO)

	E1	E2	E3	E4	E5	E6
<b>Espesor (cm)</b>	4,5	3,5	3,5	14	1	55
<b>Color seco</b>						
	7.5YR 6/4 Café claro	7.5YR 6/3 Café claro	7.5YR 6/4 Café claro	7.5YR 6/4 Café claro	7.5YR 5/1 Gris claro	7.5YR 5/3 Café
<b>Color húmedo</b>	Café	Café	Café	Café	Gris oscuro	Café
<b>Arcillas (%)</b>	8	9	7	8	2	2
<b>Limos (%)</b>	15	38	27	71	42	6
<b>Arenas (%)</b>	77	53	66	21	56	92
<b>Textura</b>	Franco arenosa	Franca	Franco arenosa	Franco limosa	Franco arenosa	Arenoso franco
<b>Humedad (%)</b>	0.51	0.27	0.18	0.19	0.66	0.03
<b>CE (<math>\mu\text{S}/\text{cm}</math>)</b>	476	1570	1659	1915	2000	1895
<b>pH</b>	8.17	7.77	7.86	7.98	7.98	7.84
<b>PN(ton/eq CaCO<sub>3</sub>)</b>	104.8±14	71.3±8	102.7±4	90.0±8	178.1±6	173.3±10
<b>MO (% w)</b>	0.09	0.11	0.13	0.16	0.12	0.14
<b>CaCO<sub>3</sub> (% w)</b>	17.1	15	17.1	16.5	15.5	16.9

El potencial de neutralización (PN) es ligeramente elevado, de 71 a 173 ton/eq  $\text{CaCO}_3$ , pero varía entre los estratos del perfil, debido a la diferencia en el contenido de carbonatos y/u otros minerales amortiguadores de acidez (aluminosilicatos y silicatos). Los estratos con mayor PN resultaron ser los inferiores (E5 y E6), estos mismos estratos presentaron el mayor grado de efervescencia al adicionar HCl, efervescencia determinada al momento de la colecta de muestras para el experimento al igual que al inicio de la prueba de PN.

Los estratos muestran primordialmente tonos cafés oscuros con humedad, y cafés claros en seco, excepto el E5 que es gris (Tabla 5).

Los estratos resultaron no ser muy diferentes respecto a su textura, siendo las arenas la fracción predominante en todos los casos (Tabla 5), por lo que la textura tiende a ser arenosa. La única excepción fue el estrato E4, cuya textura fue franco limosa.

Finalmente, el contenido de materia orgánica (MO) es escaso en todos los estratos, propio de suelos infértiles (Etchevers, 1981), caso contrario es el contenido de carbonatos, que se encuentra elevado en todos los estratos del perfil (Tabla 5).

### **5.3. EXTRACCIÓN SECUENCIAL: CONCENTRACIÓN DE METALES, ESTRATOS Y FRACCIONES**

- Concentración de Metales, Estratos y Fracciones

Los metales como Pb y Fe permanecen asociados mayoritariamente a minerales (fracción residual, FR; Tabla 6, Figura 10).

La tercer fracción (asociada a óxidos de Fe y Mn) es la segunda fase en el orden de abundancia, al representar el 60.6% y 61.3% de Cu y Zn, respectivamente en el E1; el 61% Cu y 57% Zn en E2, el 78% Cu y 62 Zn en E3, el 69% Cu y 65% Zn en E4, el 60.1% Zn en E5 y 48.5% en E6, (Tabla 6, Figs. 11).

La fracción asociada a MO y sulfuros (F4) es la que figuró en tercer orden de abundancia, y supera a las fracciones restantes (F1 y F2) para la mayoría de los metales en los estratos, con excepción de E1 donde la F4 contiene un 14.63% de Pb, 13.3% de Cu y 6.6% de Zn, mientras que la fracción asociada a carbonatos (F2) contiene 15.18% Pb, 16.4% Cu y 14.9% Zn; en E5, por su parte, la F4 contiene el 2.87% de Zn mientras que la F2 contiene 54.6% del mismo metal, incluso con una concentración mucho mayor a la FR (Tabla 6, Figs. 10 y 11).

Es notorio que la F1 (intercambiable), no contiene ninguna concentración detectable de Pb en ninguno de los estratos, al igual que la F2 en el E2, E3 y E4. Es el mismo caso para la F4 cuyo contenido de Pb es nulo o no detectable en los E2, E3, E4, E5 y E6 (Tabla 6, Fig. 10).

En el perfil se muestran variantes respecto a las concentraciones de los metales determinados en cada estrato, es el caso del Pb con una concentración en la fracción total (FT= suma de las fracciones F1 a FR) mayor a los demás estratos (30.3 ppm). A su vez en la F3 en el E6 con una concentración de 9.67 ppm Pb es la que resulta en el segundo orden de abundancia después de la FR (Fig. 10). Respecto al comportamiento de la concentración de Cu esta tiende a aumentar conforme se incrementa la profundidad, mostrando los valores máximos en E5 y E6 con una FT de 1096 ppm y 1110 ppm, respectivamente, esto a causa de que en los mencionados estratos en donde se encuentran la mayor presencia de minerales de cobre apreciados por MEB (Tabla 4), con excepción del E1, con una concentración de 624.8 ppm y el E3 con valores de 391 ppm de Cu. La F1 y F2 del E6 sobresalen al reportar las cantidades más altas en comparación de estas fracciones en los demás estratos con concentraciones de 14 y 102 ppm, respectivamente de Cu. La F3 (ligada a oxihidróxidos de Fe y Mn) es la que contiene la mayor concentración de este metal en todos los estratos en especial en E1 y E6 (Tabla 6, Fig. 11).

A similitud del Cu, el Zn presenta una ligera tendencia al aumento proporcional a la profundidad, a partir del E3 al E6, este último con una FT de 250 ppm, mientras que la F1 y F2 del E6 son las concentraciones más altas de este metal a lo largo del perfil (Tabla 6, Fig. 11).

En resumen, los resultado del contenido de metales extraídos secuencialmente para el  $t_0$  y para cada uno de los estratos del perfil de la P2 de jales de Concepción del Oro, indican que Fe y Pb se encuentran mayoritariamente en la fracción residual (FR), presentando valores máximos en el primer (Pb) y cuarto estrato (Fe) (E1 y E4) y mínimos hacia los estratos más profundos (Figs. 10).

Por su parte, Cu y Zn están mayoritariamente asociados a óxidos de Fe y Mn (F3), con concentraciones máximas en los estratos profundos, E5 (Zn) y E6 (Cu); pese a la presencia de sulfuros de Cu primarios y secundarios, detectados por MEB, la F4 (Cu asociado a materia orgánica y sulfuros) representa la tercera en abundancia. (Figs. 11).

Destaca la elevada concentración de Fe y Cu en FT (hasta 134,783 y 1110 ppm, respectivamente) y principalmente en las FR y F3. Resultados similares obtuvo Hernández-Martínez (2008). Lo anterior se explica porque, según la mineralogía

del yacimiento explotado (Tabla 2) los sulfuros se encuentran diseminados en la matriz de silicatos (intrusivo; ver secciones 3.1.4.2 y 3.1.4.3), esto se ve reflejado en el alto contenido en la FR; además, los principales depósitos explotados presentan óxidos de Fe ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) mezclados con silicatos cálcicos y cantidades menores de calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ).

Al igual que el Cu, el Zn está mayoritariamente en la fracción F3, la concentración más alta de Zn asociado a F3 se presentó en E5 (Zn), mientras que el Cu, en E6. Así mismo, resalta la prácticamente nula concentración de los metales en la F1 (intercambiable), lo que indica que estos elementos están siendo retenidos por el material constituyente del jal, por lo que, bajo las condiciones geoquímicas al momento de la colecta, no se lixiviarán. De hecho, en suelos alcalinos y calcáreos, los metales intercambiables suelen estar en menor proporción que en suelos ácidos (Chlopecka *et al.*, 1996; Flores-Delgadillo *et al.*, 1998), ya que se favorece la precipitación de metales en las fases minerales secundarias, como anglesita, covelita y  $\text{S}^\circ$ , detectadas en este trabajo. Lo anterior redundaría en una fijación de metales en superficie de suelos (Gee *et al.*, 2000), así como en la superficie de desechos mineros (Carrillo-Chávez *et al.*, 2003).

La Figura 12 muestra que la concentración total (suma de todas las fracciones) de los metales varía de un estrato a otro, pero manteniéndose el mismo orden de abundancia ( $\text{Fe} > \text{Cu} > \text{Zn} > \text{Pb}$ ). La abundancia relativa de cada metal para cada fracción (la relación de la concentración del metal para cada fracción) es similar de un estrato a otro. La mayor concentración de metales (FT) de Cu y Zn se encontró en el estrato E6, mientras que para el Pb y Fe fue en el estrato E1.

Tabla 6. Concentraciones dadas en ppm de los metales en cada estrato, en la caracterización previa ( $t_0$ ),  $n=2 \pm$  desviación estándar; -: no detectado.

<b>E1</b>	<b>Pb</b>	<b>Fe</b>	<b>Cu</b>	<b>Zn</b>	<b>E4</b>	<b>Pb</b>	<b>Fe</b>	<b>Cu</b>	<b>Zn</b>
<b>F1</b>	-	-	0.68±0.06	1.08±0.67	<b>F1</b>	-	0.5±0.05	0.6±0.06	2.64±1.13
<b>F2</b>	2.24±0.1	3.2±0.6	49.8±5.09	11.04±2.37	<b>F2</b>	-	2.4±0.4	1.1±1.36	4.56
<b>F3</b>	5.9±0.42	10300±282.8	461±9.9	84.9±2.75	<b>F3</b>	3.53±0.74	3910±5393	356±39.2	85.4±10.1
<b>F4</b>	2.16±1.9	2980±1148	40.4±3.66	4.88±0.33	<b>F4</b>	0	3072±1018	44±9.85	4.48±0.23
<b>FR</b>	20±1.7	121500±6364	73±22.1	29.1±3.81	<b>FR</b>	16.8±1.41	108500±9192	71.3±38	32.5±7.78
<b>∑FT</b>	30.3	134786±7229	624.88±3.45	131±2.81	<b>∑FT</b>	20.3±2.16	115484±14689	483±12	130±0.9
<b>E2</b>	<b>Pb</b>	<b>Fe</b>	<b>Cu</b>	<b>Zn</b>	<b>E5</b>	<b>Pb</b>	<b>Fe</b>	<b>Cu</b>	<b>Zn</b>
<b>F1</b>	-	0.5±0.1	0.68±0.17	4.48±0.67	<b>F1</b>	-	0.72±0.11	1.16±0.28	3.64±1.4
<b>F2</b>	-	2.2±0.39	9.4±1.18	8.88±0.67	<b>F2</b>	2.1±0.57	5.9±2.7	186±2.8	13.68±0.45
<b>F3</b>	4.13±0.5	7507±0	256.5±6.36	100.8±0.54	<b>F3</b>	4.7±1.91	13,837±2068	428.3±45	129±18.1
<b>F4</b>	-	3732±209	45.96±23.14	12.68±11.82	<b>F4</b>	0	2948±118	351±6.22	8.96±0.33
<b>FR</b>	16.18±1.1	105500±15556	78.8±13.29	36.1±7.71	<b>FR</b>	12.8±4.9	71600±28708	129.3±49	48.7±17.39
<b>∑FT</b>	20.31±2.3	116741±15867	391.3±24	163±18	<b>∑FT</b>	20±4.9	88391±26524	1096±13	200±6.9
<b>E3</b>	<b>Pb</b>	<b>Fe</b>	<b>Cu</b>	<b>Zn</b>	<b>E6</b>	<b>Pb</b>	<b>Fe</b>	<b>Cu</b>	<b>Zn</b>
<b>F1</b>	-	0.9±0.45	0.76±0.29	4.34±2.4	<b>F1</b>	-	0.68±0.28	5.56±4.35	14±12.8
<b>F2</b>	-	2.32±0	7±0.62	4.24±0.6	<b>F2</b>	2.36±0.51	6.24±6.10	198.4±7.9	102±7.35
<b>F3</b>	3.7±0.5	7852±1092	295.5±17	81±8.7	<b>F3</b>	9.67±2.02	8737±159	648.8±18	103±4.14
<b>F4</b>	-	5040±961	26.8±5.7	5.10±0.62	<b>F4</b>	-	1192±927.7	101.6±1.1	5.36±0.34
<b>FR</b>	18.1±1.5	103500±6363	25±0.56	31.2	<b>FR</b>	14.2±2.54	80650±1909	155.8±4.2	25.9±5.23
<b>∑FT</b>	22±0.04	116395±4309	355±24.2	126±12	<b>∑FT</b>	26.2±0.02	90585±2290	1110±16.2	250±4.2

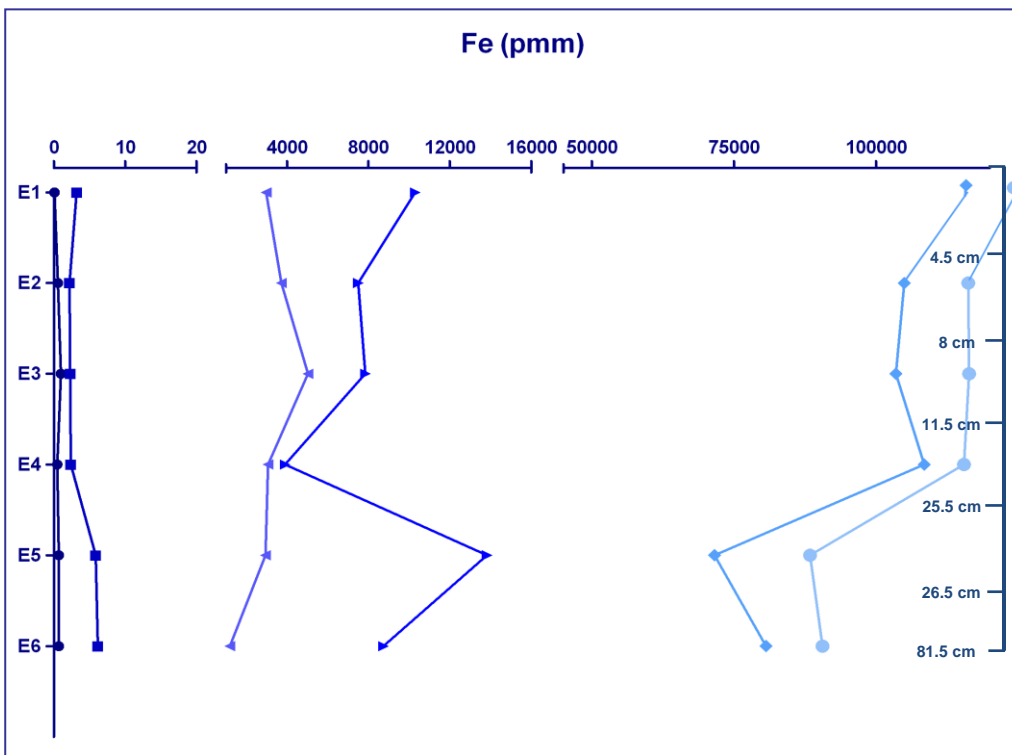
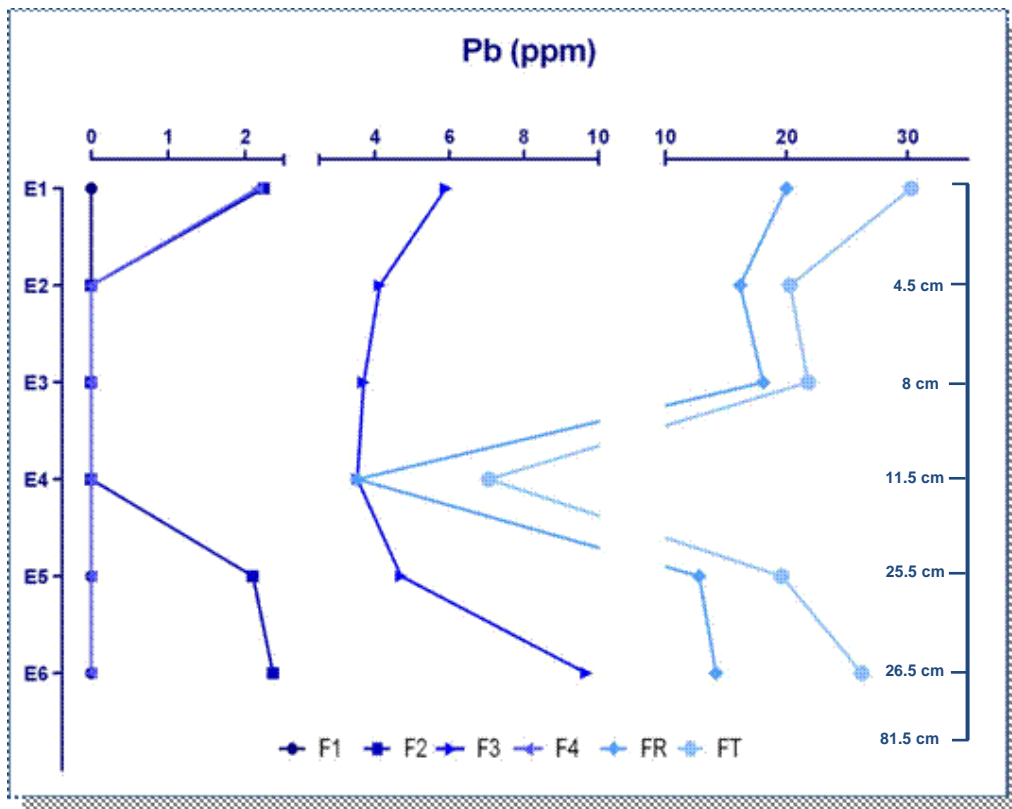


Figura 10. Concentración de Pb (superior) y Fe (inferior) a lo largo del perfil en  $t_0$ ; fracciones: F1: móvil (círculo oscuro), F2: ligada a carbonatos (cuadro), F3: ligada a oxihidróxidos de Fe y Mn (triángulo claro), F4: ligada a materia orgánica y sulfuros (triángulo oscuro), FR: residual (rombo) y FT, concentración total (círculo claro). Datos en ppm equivalente a mg/kg. Datos promedios.



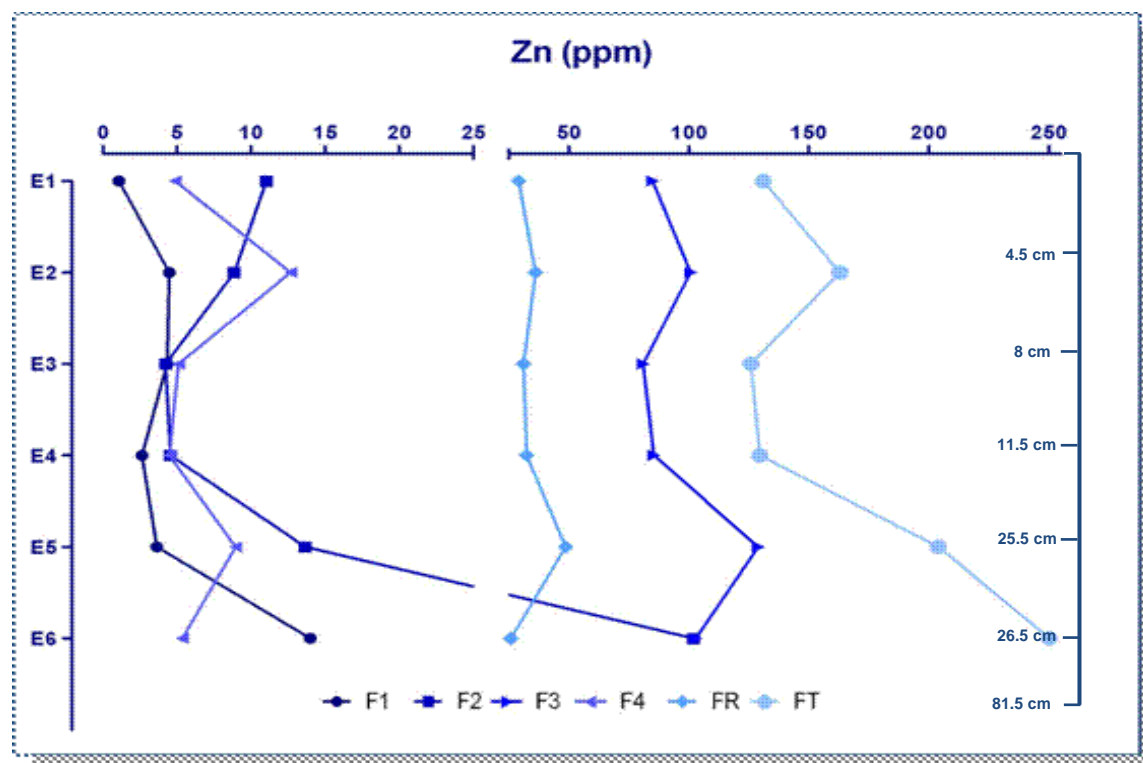
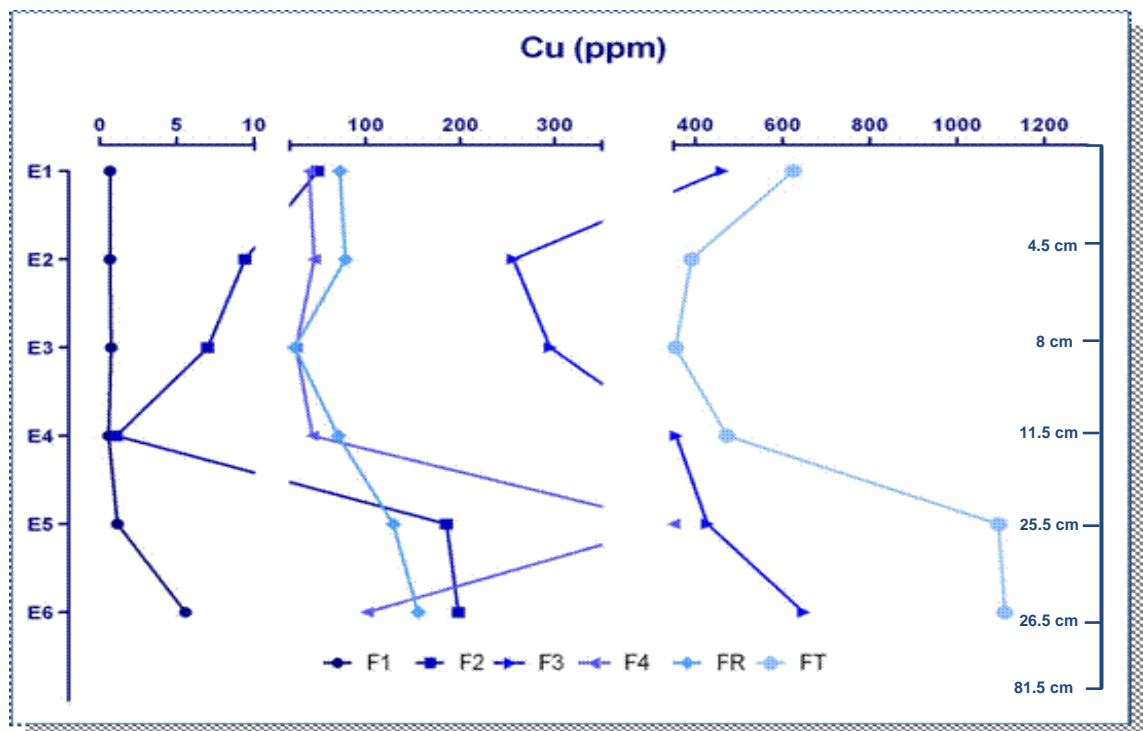


Figura 11. Concentración de Cu (superior) y Zn (inferior) a lo largo del perfil en  $t_0$ ; fracciones: F1: móvil (círculo oscuro), F2: ligada a carbonatos (cuadro), F3: ligada a oxihidróxidos de Fe y Mn (triángulo claro), F4: ligada a materia orgánica y sulfuros (triángulo oscuro), FR: residual (rombo) y FT, concentración total (círculo claro). Datos en ppm equivalente a mg/kg. Datos promedios

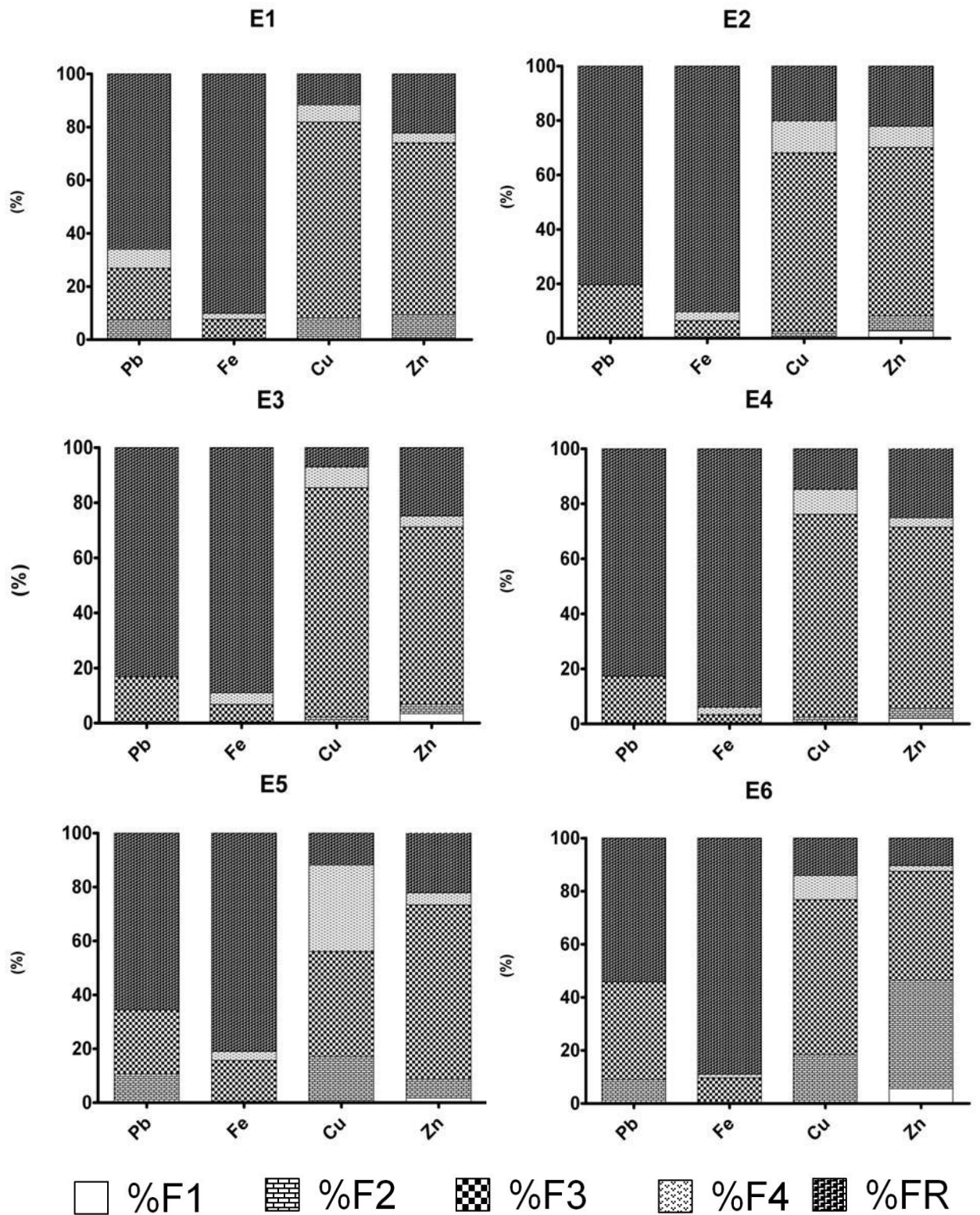


Figura 12. Abundancia relativa de metales extraídos por extracción secuencial de estratos E1 a E6 del perfil antes de iniciado el experimento ( $t_0$ ). Los porcentajes para cada fracción (F) están dados respecto a la concentración total (suma de todas las fracciones): %Fn = (promedio de la concentración del metal en la fracción n/promedio concentración total de cada estrato) x 100).

#### 5.4. DISCUSIÓN: CARACTERÍSTICAS INICIALES DEL JAL ( $t_0$ )

En términos generales, el perfil representativo de la presa de jales numero 2 (P2) de Concepción del Oro, muestra similitud en ciertos parámetros fisicoquímicos en la mayoría de los estratos; con un muy bajo contenido de materia orgánica (< 1%) y un alto contenido de carbonatos (>10%) (Ramos *et al.*, 1999). Los valores de CE tienden a incrementar conforme aumenta la profundidad del perfil. Las consecuencias del bajo contenido de arcillas y una textura franco-arenosa a arenosa son, elevada percolación hídrica, menor retención de humedad, los iones (nutrientes y metales solubles), los cuales no se retienen y son lavados hacia estratos inferiores, provocando una mayor salinidad en estratos profundos. Esto nos indica que las características texturales de los residuos no son aptas para la retención de nutrientes *per se*.

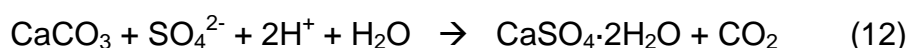
El estrato con diferencias más marcadas es el E5, con un color gris oscuro a diferencia de los otros cinco, que presentan un color café; el PN de E5 es el más alto (178.1 ton/eq  $\text{CaCO}_3$ ), esto a pesar de no tener el valor más elevado de carbonatos, lo que permite sugerir que esta diferencia la confiere una mayor cantidad de aluminosilicatos y silicatos, minerales que actúan como neutralizadores de acidez, como la andradita. Además, este estrato presenta el valor más alto de conductividad eléctrica (2000  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ), lo que indica su grado de salinidad. La salinidad puede ser indicativa de la movilidad de metales por reemplazo de los metales que se encuentren adsorbidos por los cationes de sodio y potasio asociados a las sales. Calmano *et al.* (1992) han demostrado el efecto de la salinidad en la movilización de metales pesados en sedimentos contaminados mediante la experimentación en laboratorio con muestras e incrementando la salinidad. Por lo tanto, se cree que si en E5 se presentan las condiciones ambientales propicias (disminución del pH) que movilicen metales desde las fases portadoras, los cationes de estas sales se sustituirían por los metales, ocasionando la movilidad de los metales (Fe, Cu y Zn). Lo anterior es de interés, dado el mayor contenido de metales en F1 en los estratos E3, E5 y E6, estratos con elevados valores de CE (Tabla 5).

La mineralogía de los estratos del jal es diferente respecto a la propia de los minerales correspondiente a la ganga del yacimiento; esto es, con contenido variado de aluminosilicatos, carbonatos y sulfuros metálicos provenientes del proceso de flotación. En el análisis de microscopía electrónica de barrido (MEB) se observaron varias asociaciones de minerales, como pirita ( $\text{FeS}_2$ ) presente en todos los estratos (Tabla 4), ésta puede ser la materia prima para la generación de DAR si se encuentra en contacto con agua y oxígeno y si los minerales como carbonatos y aluminosilicatos se “consumen” en reacciones de neutralización del DAR.

También se detectó calcopirita ( $\text{FeCuS}_2$ ), calcita ( $\text{CaCO}_3$ ), cuarzo ( $\text{SiO}_2$ ), covelita ( $\text{CuS}$ ), andradita [ $\text{Ca}_3\text{Fe}_2(\text{SiO}_4)_3$ ], elementos en forma elemental como

Cu, S, Zn y Bi; sulfatos de Pb como la anglesita ( $\text{PbSO}_4$ ) y óxidos de hierro ( $\text{Fe}_2\text{O}$  y  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ; Tabla 4); estos minerales no muestran una alteración evidente (ej. desgastes de los bordes), según las observaciones al MEB.

Caracterizaciones anteriores de estos jales (Figuroa, 2007; Tabla 3), concuerdan con la mineralogía encontrada en este trabajo a excepción del yeso ( $\text{CaSO}_4$ ), que no se detectó por ninguna de las herramientas empleadas (MEB y DRX). El yeso es el producto de una neutralización de acidez (ecuación 12), que surge cuando se oxidan los sulfuros y el sulfato interactúa con el carbonato. Entonces, la ausencia de yeso en las muestras del perfil analizado, indica que al momento de colecta no ha ocurrido la oxidación de sulfuros (Tabla 6).



El orden de abundancia de los metales,  $\text{Fe} > \text{Cu} > \text{Zn} > \text{Pb}$ , indica que la concentración de Fe y Cu es la más alta, lo cual concuerda con la mineralogía del yacimiento que se explotó: se trata de jales provenientes de la explotación de yacimientos ricos en minerales de Fe y Cu (Tabla 2).

El Pb se encuentra en los estratos E1, E5 y E6 con menos del 20% asociado a F2 (carbonatos); mientras que en los estratos E2, E3 y E4 este mismo elemento está presente con valores mayores al 20% en la fracción asociada a óxidos de Fe y Mn. Es importante mencionar que en análisis por MEB no se encontraron asociaciones mineralógicas del Pb como oxihidróxidos de Fe y Mn, lo que indica la necesidad de un análisis más detallado mediante la utilización de esta herramienta, para poder determinar cuál es la mineralogía presente en estos estratos con contenido de Pb.

Los óxidos de Fe y Mn (F3) desempeñan un papel importante en la adsorción de elementos como Pb, Cu, Zn (Yuan *et al.*, 2004); este es el caso en todos los estratos, pues como ya se ha mencionado, es la fracción mayoritaria después de fracción residual (FR), tal vez a causa de la precipitación de estos metales en formas de oxihidróxidos al tener valores de pH cercanos a la neutralidad (ver introducción, Ecuación 3).

La asociación del Zn con los óxidos Fe y Mn en suelos y sedimentos se ha reconocido extensamente (Kuo *et al.*, 1983; Comber *et al.*, 1995). Tal adsorción del Zn influye fuertemente en su movilidad en el ambiente; los iones de Fe y Mn, el contenido de arcillas, minerales carbonatados y en menor grado el contenido de materia orgánica; se ha observado que controlan el comportamiento del Zn en suelos y en sedimentos. Por otro lado, el Zn también puede estar relacionado con las F2 si se cuenta con la presencia de carbonatos, como es el caso de los jales en estudio, estos pueden formar

complejos con el Zn como una sal doble,  $\text{CaCO}_3\text{-ZnCO}_3$  (Li *et al.*, 2000). La asociación del Zn con la F2 en el E1 parece cumplir con esta relación, siendo E1 el estrato el que presentó el mayor porcentaje de carbonatos (17.1% w) así como el mayor pH (8.17) reportado; a su vez, el E1 registró el mayor contenido de Zn total en comparación con los demás estratos.

El Cu tiende a comportarse con cierta similitud que el Zn, pues al igual que éste es fuertemente adsorbido por los oxihidróxidos Fe-Mn. Debido a la alta afinidad del Cu para formar complejos, se clasifica como un elemento de baja movilidad, en suelos y sedimentos cercanos a la neutralidad (Kotoky *et al.*, 2003). La absorción es probablemente el mecanismo más importante que controla la movilidad del Cu bajo las condiciones fisicoquímicas existentes (asociado a la F3). La  $\Sigma\text{FT}$  de Cu y Zn resultó la más alta en los últimos dos estratos (E5 y E6; Tabla 6) muy probablemente debido a que en estos estratos se encontraron la mayor cantidad de minerales asociados a estos metales, tales como lautita, covelita, calcopirita, así como asociaciones de Cu-Zn (Tabla 4).

## 6. RESULTADOS DE LA SEGUNDA CARACTERIZACIÓN DE LOS ESTRATOS ( $t_1$ )

### 6.1. CARACTERÍSTICAS FISICOQUÍMICAS

Pasado tres meses desde el inicio del experimento, se realizaron las determinaciones, tanto como del contenido de metales en cada estrato por el método de extracción secuencial (ES), como la determinación de PN, pH, CE y concentración de metales en los lixiviados generados (reportados en  $t_2$ , Capítulo 7), así como humedad, MO y contenido de carbonatos en las muestras de jales de cada estrato. Lo anterior con el propósito de verificar los posibles cambios propiciados por la presencia de microorganismos en la superficie de la columna y después de tres meses.

Las características fisicoquímicas muestran algunos datos con variaciones en comparación del  $t_0$  (Tabla 7); éste es el caso del contenido de humedad ocasionado por irrigación periódica de las columnas, con valores que varían de 2% a 15%. El incremento es notable en los estratos E4 y E5, ambos con elevado contenido de limos (71 y 42%) y muy particularmente E4, único estrato con textura franco limosa, textura asociada a una mayor retención de humedad. No obstante, el estrato que contuvo la mayor cantidad de humedad para el  $t_1$  fue el próximo inferior (E5) con textura franca arenosa, probablemente debido a la retención de agua de E4 propiciando la percolación por la orilla de la columna experimental y humedeciendo al E5.

La CE muestra un considerable descenso en todos los estratos a excepción del E5 y E6, cuyos valores permanecieron prácticamente constantes (Tabla 7).

Es notorio el aumento del contenido de MO, sobre todo en los dos primeros estratos (E1 y E2; Tabla 7), que puede ser debido al crecimiento de microorganismos en la superficie, como ya se ha descrito en trabajos previos con muestras de residuos mineros de Guanajuato, en los cuales se encontró que la colonización de microorganismos a lo largo de 20 semanas, generó más de 2 % de incremento de la MO (García-Meza, 2003)

El PN, el contenido de  $\text{CaCO}_3$  y el pH, no mostraron ninguna variación significativa durante  $t_1$ , sugiriendo que no ha ocurrido en gran medida la oxidación de sulfuros ni consumo de carbonatos (Tabla 7).

Tabla 7. Características fisicoquímicas de los estratos del perfil antes ( $t_0$ ) y después de 3 meses de experimento ( $t_1$ ). Claves: Humedad (H), conductividad eléctrica (CE), potencial de neutralización (PN), materia orgánica (MO), carbonatos ( $\text{CaCO}_3$ ). Datos:  $n=3 \pm$  desviación estándar para  $t_1$

	Tiempo	E1	E2	E3	E4	E5	E6
H (%)	$t_0$	0.51	0.27	0.18	0.19	0.66	0.03
	$t_1$	2.3±0.70	4.1±0.90	6.4±0.75	9.54±0.8	15±1.5	1.5±0.4
CE ( $\mu\text{S/cm}$ )	$t_0$	476	1570±37	1659±89	1915	2000	1895±69
	$t_1$	201.36±38	875.33±95	798.33±89	940.7±72	1960±97	1319±70
PN (eq/kg)	$t_0$	104.8±14	71.3±8	102.7±4	90.0±8	178.1±6	173.3±10
	$t_1$	100.53±12	68.89±4	100.45±7	92.95±4	179±10	172±3
MO (%w)	$t_0$	0.09	0.11	0.13	0.16	0.12	0.14
	$t_1$	3.03±0.03	3.01±0.04	0.5±0.1	0.18±0.02	0.16±0.02	0.14±0.01
$\text{CaCO}_3$ (%w)	$t_0$	17.1	15	17.1	16.5	15.5	16.9
	$t_1$	18.93±2	14.91±1.5	18.25±3	16.0±1.2	16.95±1.9	18.02±0.2
pH	$t_0$	8.17	7.77	7.86	7.98	7.98	7.84
	$t_1$	8.58±0.30	8.44±0.1	8.26±0.09	8.14±0.1	7.95±0.02	8.26±0.10

## 6.2. EXTRACCIÓN SECUENCIAL: CONCENTRACIÓN DE METALES, ESTRATOS Y FRACCIONES

Los resultados obtenidos de la extracción secuencial para cada uno de los estratos del perfil de la presa 2 de los jales de Concepción del Oro se muestran en la Tabla 8, en donde se aprecian cambios en el fraccionamiento químico de los metales en estudio (Pb, Fe, Cu y Zn), respecto a los valores determinados al inicio del experimento ( $t_0$ ).

### Pb

El cambio más notorio en el comportamiento de Pb fue la disminución de concentración en las fracciones F2 y F4 a valores cercanos a cero en todos los estratos. Respecto a la F3 (oxihidróxidos de Fe y Mn), se aprecia un ligero incremento en los estratos E1, E2, E4 y E5, a su vez un descenso en la concentración en los estratos E3 y E6. La Fracción residual (FR) sigue siendo la mayoritaria respecto al porcentaje en la concentración relativa, con valores de 60% (E4) a 80% (E3); estos datos indican la poca movilidad que muestra el Pb durante  $t_1$  (Tabla 8, Figs. 13 y 15).

### Fe

La concentración de Fe en la F1 (intercambiable) continúa siendo la fracción minoritaria y mostró variaciones poco significativas respecto a  $t_0$ . Por otra parte la F2 tiende a disminuir en todos los estratos con excepción del E2, que permanece constante respecto a  $t_0$ . La F3 de Fe muestra un considerable

aumento en todos los estratos, con porcentajes de abundancia relativa del 15% (E1) al 35% (E2) (Fig. 15). Respecto al comportamiento del Fe en la F4 (MO y sulfuros) para el  $t_1$ , muestra un aumento en todos los estratos, dicho aumento es más notorio en el E6, donde la concentración inicial ( $t_0$ ) era de 1192 ppm y para  $t_1$  presentó valores de 4922 ppm (Tabla 8, Fig. 13). En  $t_0$ , el Fe se reportó mayoritariamente en la FR, con máxima concentración en E4, sin embargo en  $t_1$  sigue siendo la fracción que contiene la mayor concentración del metal.

## **Cu**

El Cu en la F1 después de tres meses de iniciado el experimento, disminuyó en todos los estratos a valores cercanos a cero, mientras que la F2 mostró un marcado incremento en E1 a E4, y una disminución en su concentración en E5 y E6, respecto a los valores obtenidos al iniciar el experimento. La F3 sigue como predominante para el Cu a lo largo del perfil, con abundancia relativa en rangos de 48% (E1) al 70% (E3), (Tabla 8, Figs. 14 y 15). Sin embargo, esta fracción disminuye en E1 y E6, éste último con la mayor concentración de Cu asociado a F3 durante el  $t_0$ . Se observa también que la concentración de Cu en la F4 aumenta considerablemente en E1 y E2, y a su vez se ve acompañado de un descenso en los valores para el resto de los estratos (E3 a E6).

## **Zn**

La concentración de Zn en la F1 disminuyó en todos los estratos a valores cercanos a cero. Por otra parte la F2 aumentó considerablemente en los primeros cuatro estratos (E1 a E4) y a su vez se aprecia el descenso de la concentración de Zn asociado a la F2 (carbonatos) en los estratos inferiores, E5 y E6, cuyo descenso más notorio se presenta en E6; en E6 el Zn en el  $t_0$  presentaba valores de 102 ppm y para el  $t_1$  disminuye considerablemente, hasta 8.6 ppm. Al igual que el Cu, para el Zn la F3 sigue siendo la fracción predominante a lo largo del perfil, con abundancia relativa de 63% (E3) a 75% (E5) (Fig. 15). Para el  $t_1$  el Zn asociado a la F3 presentó ligero aumento en la concentración en E1 y E2, mientras que en los estratos restantes (E3 a E6) se observa un ligero descenso en dicha concentración. Por su parte, las concentraciones de este metal asociado a F4, permanecieron prácticamente igual a las presentadas en el  $t_0$ .



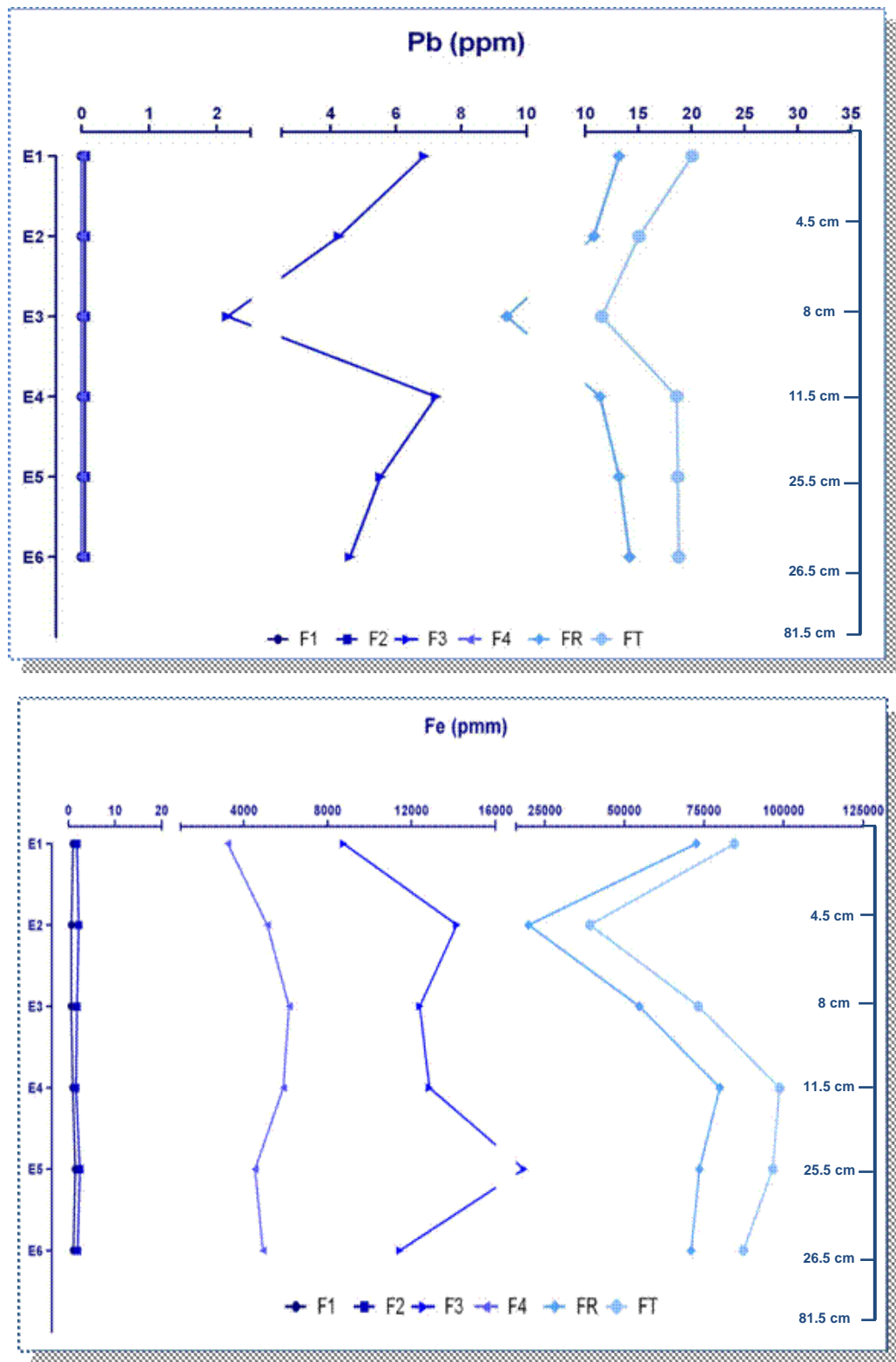


Figura 13. Concentración de Pb (superior) y Fe (inferior) a lo largo del perfil en  $t_1$ , fracciones: F1: móvil (círculo oscuro), F2: ligada a carbonatos (cuadro), F3: ligada a oxihidróxidos de Fe y Mn (triángulo claro), F4: ligada a materia orgánica y sulfuros (triángulo oscuro), FR: residual (rombo) y FT, concentración total (círculo claro). Datos en ppm equivalente a mg/kg. Datos promedios

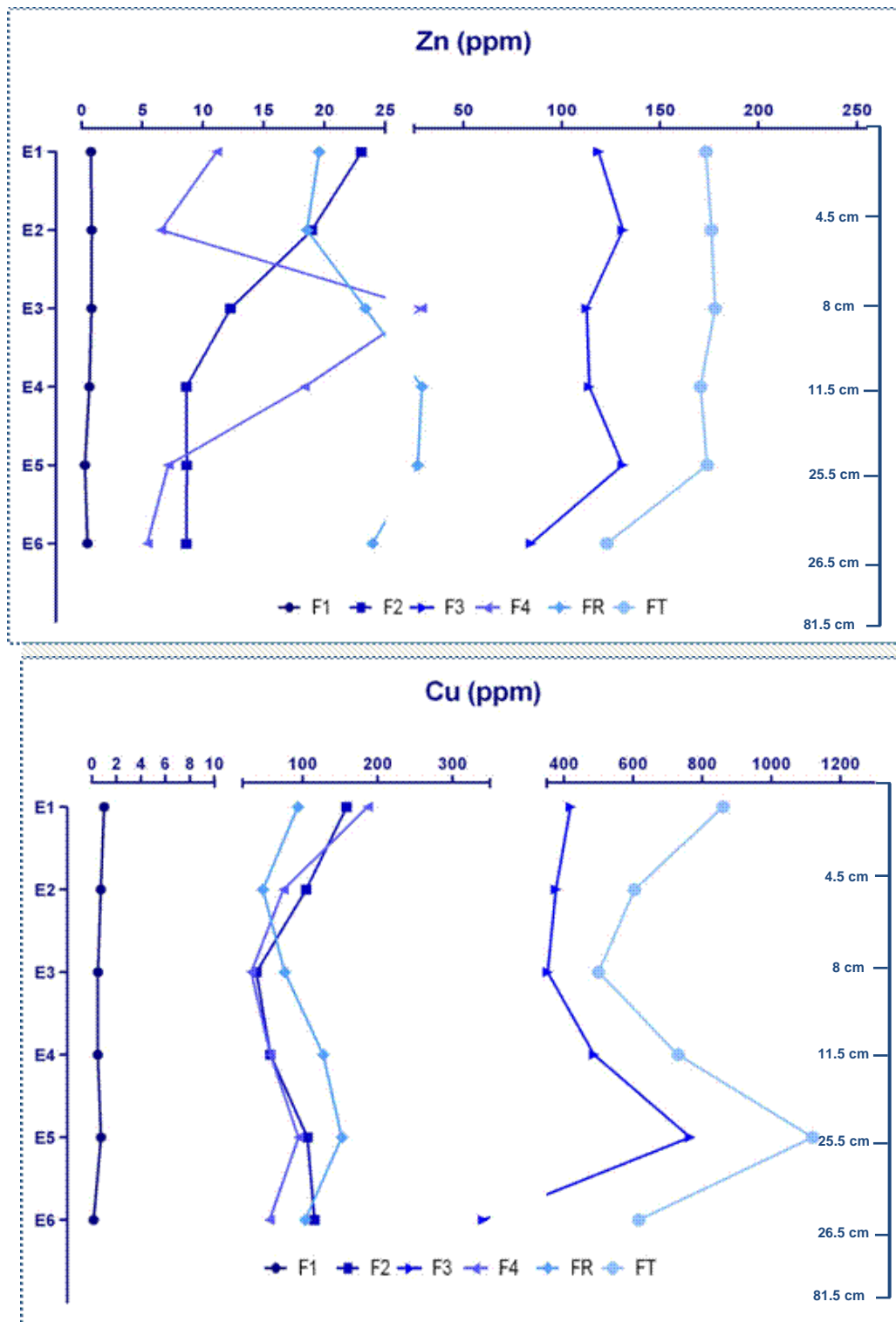


Figura 14. Concentración de Zn (superior) y Cu (inferior) a lo largo del perfil en  $t_1$ , fracciones: F1: móvil (círculo oscuro), F2: ligada a carbonatos (cuadro), F3: ligada a oxihidróxidos de Fe y Mn (triángulo claro), F4: ligada a materia orgánica y sulfuros (triángulo oscuro), FR: residual (rombo) y FT, concentración total (círculo claro). Datos en ppm equivalente a mg/kg. Datos promedios

Tabla 8. Concentraciones dadas en ppm de los metales en cada estrato y para  $t_1$  (después de 3 meses de iniciado el experimento,  $n=3 \pm$  desviación estándar; -: no detectado;  $\Sigma FT$ : suma de todas las fracciones (F1 a FR))

<b>E1</b>	<b>Pb</b>	<b>Fe</b>	<b>Cu</b>	<b>Zn</b>	<b>E4</b>	<b>Pb</b>	<b>Fe</b>	<b>Cu</b>	<b>Zn</b>
F1	-	1.05±0.18	1.01±0.93	0.78±0.18	F1	-	0.98±1.38	0.49±0.42	0.66±0.08
F2	-	1.86±0.77	159±50.6	23.08±16.6	F2	-	1.66±0.42	57.25±12.8	8.64±4.53
F3	6.87±4.54	8768	419.5±12	118.7±9.8	F3	7.23±9.28	12860±763.6	488±111.9	114±13.7
F4	-	3242±217	187.4±167.1	7±3.1	F4	-	5894±879.6	57.23±57.1	7.6±4
FR	13.2±0.52	72600±848.5	93.8±17.25	19.6±1.13	FR	11.4±3.11	80000±1131	127.8±21.7	29±2.54
$\Sigma FT$	20.07	84612±2098	860.7±103	169.16±45	$\Sigma FT$	18.6±4	98756±2102	730±158	159±23
<b>E2</b>	<b>Pb</b>	<b>Fe</b>	<b>Cu</b>	<b>Zn</b>	<b>E5</b>	<b>Pb</b>	<b>Fe</b>	<b>Cu</b>	<b>Zn</b>
F1	-	0.69±0.66	0.74±0.65	0.86±0.23	F1	-	1.49±0.38	0.77±0.78	0.92±0.24
F2	-	2.25±0.04	104.93±33.04	10.4±1.3	F2	-	2.48±0.64	106.73±5.02	8.69±2.99
F3	4.27±2.74	14165±869.7	377±118.06	131.13±23.6	F3	5.53	18455±968.7	765.66±293.1	131±7
F4	-	5122±1886.5	74.38±10.3	6.57±2.07	F4	-	4548±492.1	94.93±115.3	7.17±2.12
FR	10.8±4.25	19900±14	47.4±37.05	18.6±17.25	FR	13.2±5.6	73600±32800	152.6±106	26.8±0.5
$\Sigma FT$	15.07±2.6	39189±21	604.5±103	167.5±14	$\Sigma FT$	18.7±4	96606±14000	1120±18	174.5±26
<b>E3</b>	<b>Pb</b>	<b>Fe</b>	<b>Cu</b>	<b>Zn</b>	<b>E6</b>	<b>Pb</b>	<b>Fe</b>	<b>Cu</b>	<b>Zn</b>
F1	-	0.64±0.55	0.52±0.47	0.84±0.34	F1	-	1.10±0.49	0.16±0.27	0.50±0.28
F2	-	1.88±0.60	38.46±1.72	6.3±1.1	F2	-	2.01±0.19	116.26±5.44	8.66±2.33
F3	2.16±1.98	12395±714.1	353.2±194.6	112.73±21	F3	4.66	11450±1060.6	340.96±296.8	84.43±11.7
F4	-	6166±732.5	31.6±22.9	28.84±31.2	F4	-	4922±257.3	56.03±49.3	5.42±1.04
FR	9.4±2.5	54680±17366	76.4±15.2	9.21±2.8	FR	14.2±0.28	71000±11596	103.6±7.35	24±1.13
$\Sigma FT$	11.5±7	73243±7010	500±141	157.9±34	$\Sigma FT$	18.8±2	87375±1375	617±109	123±8.4

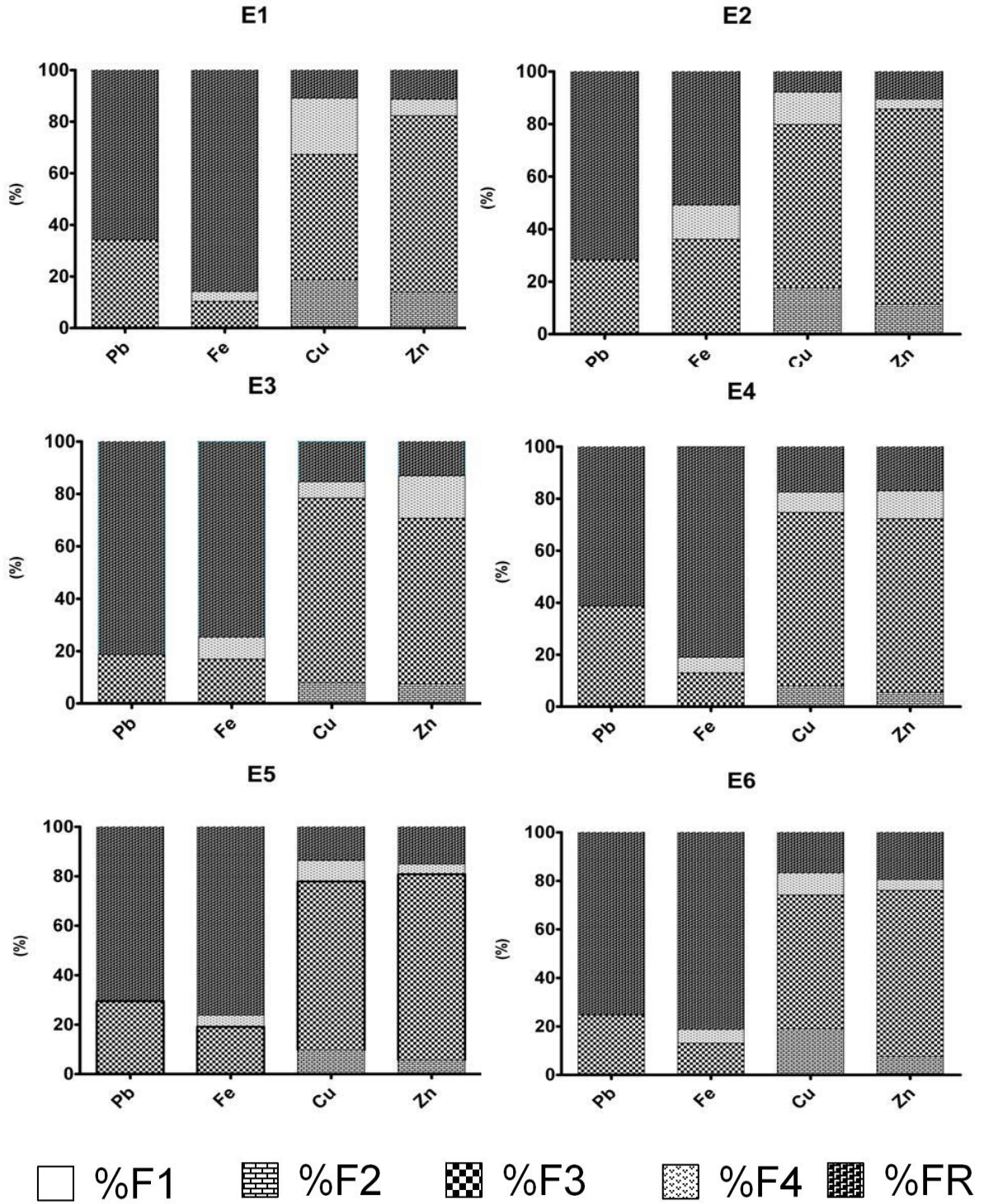


Figura 15. Abundancia relativa de metales extraídos por extracción secuencial de estratos E1 a E6 después de tres meses de iniciado el experimento ( $t_1$ ).

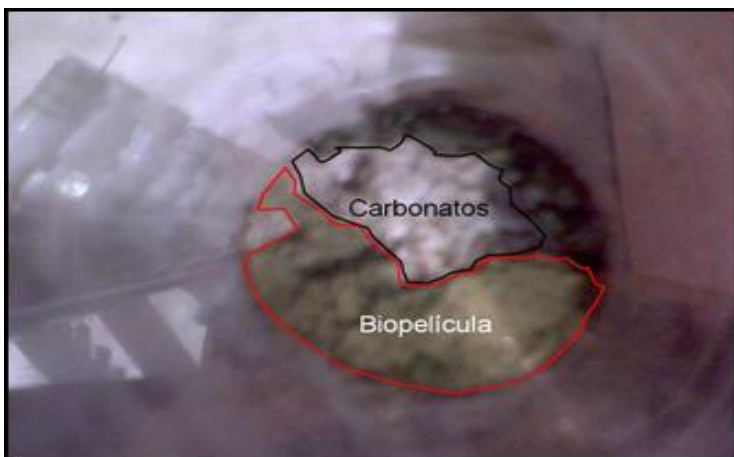
### 6.3. DISCUSIÓN: CARACTERÍSTICAS DESPUÉS DE 3 MESES DE BIOENSAYOS, $t_1$

Las variaciones más significativas en  $t_1$  se dan en todos los metales (Pb, Fe, Cu y Zn). En términos generales se infiere que ocurrió una redistribución de los metales en las fracciones, particularmente en los primeros 3 estratos de las columnas. Lo anterior probablemente debido al pobre desarrollo de la biopelícula para  $t_1$  (Fig. 16) que permitió el paso de agua y oxígeno; pese a lo anterior, no hay cambios notables en el contenido de carbonatos en los estratos.

Es notorio el incremento en la concentración de la F3 para Pb (en todos los estratos), Cu (E3 a E5) y Zn (E1 a E5), lo cual puede estar relacionado a que la irrigación (Tabla 7) y el pobre crecimiento de la biopelícula (Fig. 16); bajo estas condiciones, los oxihidróxidos de Fe y/o Mn se mantienen estables Fe (Alakangas y Öhlander, 2006) y estos funcionan como secuestradores, los metales son adsorbidos en su superficie reduciendo así su movilidad (Chapman *et al.*, 1983).

También se observó un notable aumento de la concentración de F2 de Cu y Zn en los estratos más superficiales (E1 a E4), que puede deberse a la ligera disminución de estos metales asociados a F1 (para Zn en E1 a E4), asociados a F3 (para Cu en E1 y E2) o asociados a F4 (Zn en E2 y E4); así, al estar en un ambiente neutro a alcalino y con alto contenido de carbonatos, estos metales pudieron precipitar como carbonatos tipo smithsonita ( $ZnCO_3$ ) y malaquita ( $Cu_2CO_3(OH)_2$ ) (Ranville *et al.*, 2003).

Finalmente, el aumento en F4 principalmente para Cu (E1 y E2) y Fe (en todos los estratos) pudo deberse al incremento de MO en los primeros dos estratos (Tabla 3). Se ha observado que la superficie de compuestos orgánicos contiene grupos funcionales (-OH, =ROH, R-COOH) con la capacidad de formar complejos estables con metales (Cu, Zn, Hg), manifestándose un aumento de la concentración de estos metales en la fracción ligada a MO y sulfuros (F4) (Alloway, 1990).



*Figura 16.* Estado de desarrollo de la cubierta biológica (biopelícula) en la superficie del residuo minero empacado en columna y después de tres meses de experimento.

## **7. RESULTADOS DE LA TERCERA CARACTERIZACIÓN DE LOS ESTRATOS, DESPUÉS DE FINALIZADO EL EXPERIMENTO (T<sub>2</sub>)**

Después de 6 meses de iniciado el experimento y al concluir el mismo, se realizaron las determinaciones correspondientes con el objetivo de determinar los cambios propiciados por la presencia de la biopelícula en la superficie de la columna del perfil representativo a la presa 2 de los residuos mineros de Concepción del Oro.

Las determinaciones realizadas correspondientes a la metodología ya antes descrita, comprendieron en determinar las condiciones fisicoquímicas (pH, PN, Humedad, CE, MO), así como las concentraciones de Pb, Fe, Cu y Zn en las diferentes fracciones por el método de Extracción Secuencial (ES) y la caracterización mineralógica por medio de análisis de microscopía electrónica de barrido (MEB).

### **7.1. CARACTERÍSTICAS FISICOQUÍMICAS**

Respecto a los cambios más notorios en las características fisicoquímicas, se aprecia que el pH de todo el perfil disminuyó ligeramente respecto a  $t_0$ , pero manteniéndose moderadamente alcalino. Sin embargo, el PN permaneció prácticamente igual a lo largo del experimento (Tabla 9 y Fig. 17).

La CE incrementó en E2, E3 y E4 respecto al  $t_1$ , mientras que los estratos restantes presentaron valores menores al de los tiempos anteriores. La cantidad

retenida de humedad en cada estrato no corresponde a su tipo de textura; un claro ejemplo es el E5, de textura franco arenosa y con mayor humedad registrada al término del experimento (16.1% w); lo anterior puede deberse a que la textura franco limosa del estrato superior (E4), con características impermeables por ser franco limoso, ocasionó la acumulación de agua, la cual escurrió por las cavidades del material, dado el alto contenido de arenas en las muestras del jal.

Finalmente, el contenido de materia orgánica (MO) aumentó en los tres primeros estratos del perfil (E1 a E2), debido a la presencia de la biopelícula y la actividad de microorganismos, quienes pudieron aprovechar C inorgánico del CO<sub>2</sub> de la atmósfera y/o el producido por la dilución de carbonatos contenidos en el jal mediante el proceso de fotosíntesis, que se vio reflejado en la producción de biomasa (ver 2.1).

**Tabla 9.** Comparación entre tiempos de las características fisicoquímicas, al término del experimento (t<sub>2</sub>). Claves: Humedad (H), conductividad eléctrica (CE), potencial de neutralización (PN), materia orgánica (MO) de los estratos antes (t<sub>0</sub>) y después de 3 meses (t<sub>1</sub>) y de 6 meses (t<sub>2</sub>) de inocular las biopelículas. Datos: n=3 para t<sub>1</sub> y t<sub>2</sub> ± desviación estándar

	Tiempo	E1	E2	E3	E4	E5	E6
<b>H (%)</b>	t <sub>0</sub>	0.51	0.27	0.18	0.19	0.66	0.03
	t <sub>1</sub>	2.3±0.70	4.1±0.90	6.4±0.75	9.54±0.8	15±1.5	1.5±0.4
	t <sub>2</sub>	2.6±0.9	4.6±0.85	6.8±1	10.2±1.5	16.2±2.1	2.2±1
<b>CE (µS/cm)</b>	t <sub>0</sub>	476	1570±37	1659±89	1915	2000	1895±69
	t <sub>1</sub>	201.36±38	875.33±95	798.33±89	940.7±72	1960±97	1319±70
	t <sub>2</sub>	111.7±17	920.6±30	1483±46	1525±95	1683±48	1228±86
<b>PN (eq/kg)</b>	t <sub>0</sub>	104.8±14	71.3±8	102.7±4	90.0±8	178.1±6	173.3±10
	t <sub>1</sub>	100.53±12	68.89±4	100.45±7	92.95±4	179±10	172±3
	t <sub>2</sub>	101.2±10	70.2±1	98.5±14	90.3±6	180±7	175±10
<b>MO (%w)</b>	t <sub>0</sub>	0.09	0.11	0.13	0.16	0.12	0.14
	t <sub>1</sub>	3.03±0.03	3.01±0.04	0.5±0.1	0.18±0.02	0.16±0.02	0.14±0.01
	t <sub>2</sub>	3.5±0.60	3.14±0.9	0.5±0.02	0.18±0.03	0.16±0.04	0.14±0.02
<b>CaCO<sub>3</sub> (%w)</b>	t <sub>0</sub>	17.1	15	17.1	16.5	15.5	16.9
	t <sub>1</sub>	18.93±2	14.91±1.5	18.25±3	16.0±1.2	16.95±1.9	18.02±0.2
	t <sub>2</sub>	19±1.5	15±0.85	19±1.90	16.4±0.95	17.1±1.2	18.5±1.3
<b>pH</b>	t <sub>0</sub>	8.17	7.77	7.86	7.98	7.98	7.84
	t <sub>1</sub>	8.58±0.30	8.44±0.1	8.26±0.09	8.14±0.1	7.95±0.02	8.26±0.10
	t <sub>2</sub>	7.55±0.21	7.58±0.15	7.46±0.02	7.36±0.01	7.43±0.03	7.5±0.04

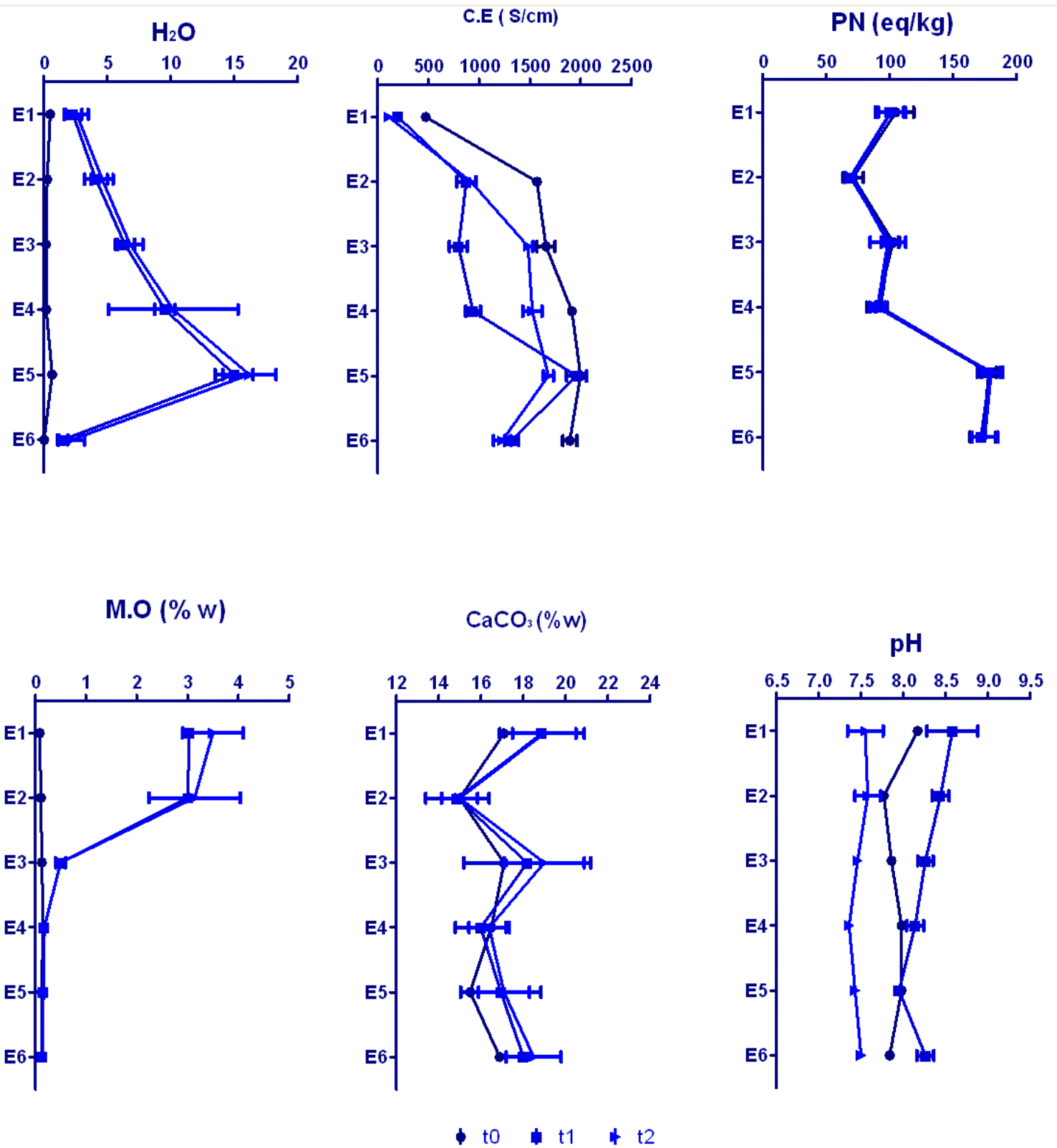


Figura 17. Características fisicoquímicas de cada estrato, durante el periodo experimental. t<sub>0</sub> (cuadro oscuro), t<sub>1</sub> (cuadro claro) y t<sub>2</sub> (triángulo). Claves: M.O: materia orgánica; CaCO<sub>3</sub>: contenido de carbonatos en % en peso; CE: conductividad eléctrica; PN: potencial de neutralización; H<sub>2</sub>O: humedad. Datos: n=3 para t<sub>1</sub> y t<sub>2</sub>; barras: desviación estándar

## 7.2. Análisis de lixiviados de columnas



Al término de tercer y el sexto mes experimental se recolectaron y analizaron los lixiviados de las columnas (Tabla 10), esto con el fin de discutir sobre la redistribución de metales entre las fracciones. Los datos encontrados muestran una muy pobre lixiviación. Podemos observar que en las columnas control (Cc), sin biopelícula en la superficie, muestran los valores más bajos de los metales analizados. Como era de esperarse, el Pb, al tener una concentración muy baja en las fracciones móviles (según datos de extracción secuencial), no fue detectado en los lixiviados. El metal que muestra mayor movilidad es el Fe, aunque sus valores son muy bajos respecto a su concentración total en las muestras.

*Tabla 10.* Análisis de lixiviados en las columnas después de 3 meses del experimento. CE: conductividad eléctrica; Cpt<sub>1</sub>: columnas problema para t<sub>1</sub>; Cpt<sub>2</sub>: columnas problema para t<sub>2</sub>; Cct<sub>1</sub>: columna control para t<sub>1</sub>; Cct<sub>2</sub>: columna control para t<sub>2</sub>. Datos: n =3 ± desviación estándar, - no detectado; metales en ppm determinados por EAA.

<b>Columna</b>	<b>CE (μS/cm)</b>	<b>Pb</b>	<b>Fe</b>	<b>Cu</b>	<b>Zn</b>
<b>Cpt<sub>1</sub></b>	4970	-	0.38±0.007	0.17	0.12±0.01
<b>Cpt<sub>2</sub></b>	4200	-	1.93±0.02	0.17	0.12±0.014
<b>Cct<sub>1</sub></b>	3270	-	1.11	0.11	0.9
<b>Cct<sub>2</sub></b>	3250	-	-	-	0.035±0.007

### **7.3. EXTRACCIÓN SECUENCIAL: CONCENTRACIÓN DE METALES, POR ESTRATOS, FRACCIONES Y TIEMPOS**

En la Tabla 11 y las Figuras 18 a 20 se presentan los resultados obtenidos de la extracción secuencial para t<sub>2</sub>, en donde se aprecian cambios en la concentración de metales en las fracciones correspondientes a cada estrato, como se indican en las Figuras 21 y 22 (sección 7.4).

**Pb**

Para el  $t_2$ , el Pb solo se encontró en la fracción residual (FR) (Tabla 11 y Fig. 18), la concentración registrada en la F3 para los  $t_0$  y  $t_1$ , disminuyó a valores indetectables por el método de EAA (con límites de detección de 0.19 ppm), muy probablemente como consecuencia de la redistribución del metal en otras fracciones, con valores inferiores al límite de detección.

## **Fe**

La concentración de Fe en la F2 respecto a  $t_0$  y  $t_1$  mostró un ligero aumento en todos los estratos; a su vez, en la F3 se indica un marcado descenso de su concentración en contraste con el  $t_1$  particularmente en E2 y E5, donde su concentración resultó con valores menores respecto al  $t_0$ . Por otra parte, el Fe asociado a F4 disminuye notablemente en todos los estratos respecto al  $t_1$ , mientras que en E1, E4, E5 y E6, resultó mayor a la obtenida en el  $t_0$ .

## **Cu**

Resulta evidente el aumento de la concentración de este metal asociado a la F2 en todos los estratos a excepción del E6, cuyo valor prevaleció similar respecto a la concentración obtenida para el  $t_0$ , mientras que respecto a  $t_1$ , también se aprecia este incremento con excepción de los estratos cercanos a la superficie (E1 y E2), en los cuales la concentración fue menor. Además, es indiscutible el marcado descenso de este metal asociado a la F3 (oxihidróxidos de Fe y Mn) en comparación con  $t_0$  y  $t_1$ , excepto en E5 respecto a  $t_0$  y en E6 para  $t_1$ . Al igual que la concentración de Cu en la F3, en la F4 el Cu resultó en un claro aumento para todos los estratos respecto al  $t_1$ , mientras que en comparación con el  $t_0$ , este aumento también se aprecia en todos los estratos, con excepción del E5.

## **Zn**

El Zn asociado a la F2 evidencia un claro aumento en todos los estratos del perfil respecto al  $t_1$ , mientras que en comparación al  $t_0$  se podría decir que esta concentración permaneció prácticamente igual en los estratos inferiores (E5 y E6), y con un aumento en los estratos restantes (E1 a E4). También se observa un notorio aumento en la concentración de Zn asociado a la F4 en todos los estratos del perfil y en comparación con los tiempos inicial e intermedio del experimento.

**Tabla 11.** Concentración dada en ppm de los metales en cada estrato y por fracción, después de 6 meses de experimento ( $t_2$ ); datos  $n=3 \pm$  desviación estándar, -: no detectado

<b>E1</b>	<b>Pb</b>	<b>Fe</b>	<b>Cu</b>	<b>Zn</b>	<b>E4</b>	<b>Pb</b>	<b>Fe</b>	<b>Cu</b>	<b>Zn</b>
<b>F1</b>	-	3.16±1.5	1±0.31	0.68±0.14	<b>F1</b>	-	3.37±0.5	1,3±0.48	1.04±0.36
<b>F2</b>	-	13.6±12.4	150.9±19	19.5667±5.3	<b>F2</b>	-	13,1±1.9	72.2±10.7	10.7±0.8
<b>F3</b>	-	6780±608	4.33±2	96.4667±9.5	<b>F3</b>	-	11100±100	208.4±8.2	83,6±1.44
<b>F4</b>	-	2044.3±1796	300.3±93	8.07667±0.64	<b>F4</b>	-	3422±733	177±62.5	10.5±4.16
<b>FR</b>	12±0.84	76300±20788	110±25	40.6±10.7	<b>FR</b>	9	75400±1414	168.6±18.6	33.4±0.8
<b>ΣFT</b>	12±0.84	85140±23205	566±139.3	165±26.28	<b>ΣFT</b>	9	89938±2249	627±100.4	139.2±7.5
<b>E2</b>	<b>Pb</b>	<b>Fe</b>	<b>Cu</b>	<b>Zn</b>	<b>E5</b>	<b>Pb</b>	<b>Fe</b>	<b>Cu</b>	<b>Zn</b>
<b>F1</b>	-	1.48±0.39	0.8±0.16	0.5±0.1	<b>F1</b>	-	3±1.9	1.8±0.4	0.92±0.6
<b>F2</b>	-	15±0.5	89.9±55	17.5±7.7	<b>F2</b>	-	5.8±1.3	193.8±72	13.1±1.6
<b>F3</b>	-	9573.3±288	6.5±1.8	88.6±2.4	<b>F3</b>	0.12	12413±209	590±168.8	98±7.8
<b>F4</b>	-	3226±393	219.3±20.1	10.4±2.7	<b>F4</b>	-	4540±1016	251.1±40	10.5±0.6
<b>FR</b>	10.2±3.11	62700±17394	96.8±24.8	27.1±7.5	<b>FR</b>	7.7±1.2	46600±2262	124.3±4.9	28.5±1.8
<b>ΣFT</b>	10.2±3.11	75515±18075	413±101.8	144±20.4	<b>ΣFT</b>	7.82±1.2	63561±3490	1160±286	151±12.4
<b>E3</b>	<b>Pb</b>	<b>Fe</b>	<b>Cu</b>	<b>Zn</b>	<b>E6</b>	<b>Pb</b>	<b>Fe</b>	<b>Cu</b>	<b>Zn</b>
<b>F1</b>	-	2.16±0.05	0.9±0.2	0.7	<b>F1</b>	-	4±2.2	2.5±0.9	4.2±5.8
<b>F2</b>	-	13.8±0.5	53±3.6	11±1.5	<b>F2</b>	-	16.8±11	197.2±83.7	13.3±1.3
<b>F3</b>	-	6693.3±4971	7.9±6.4	64.6±3.0	<b>F3</b>	-	11000±1052	391.7±58.2	139±8.5
<b>F4</b>	-	9693±692	266.5±5.4	10.4±4.2	<b>F4</b>	-	3486±638	205.3±86.4	9.2±3.6
<b>FR</b>	9.8±0.28	71700±10300	155.7±14.5	37.2±6.2	<b>FR</b>	10.9±0.9	72400±12727	176.5±10.3	20.2±0.28
<b>ΣFT</b>	9.8±0.28	88101±15963	484±30.1	123.9±14.9	<b>ΣFT</b>	10.9±0.9	86906±14430	973.2±239	185.9±19.4

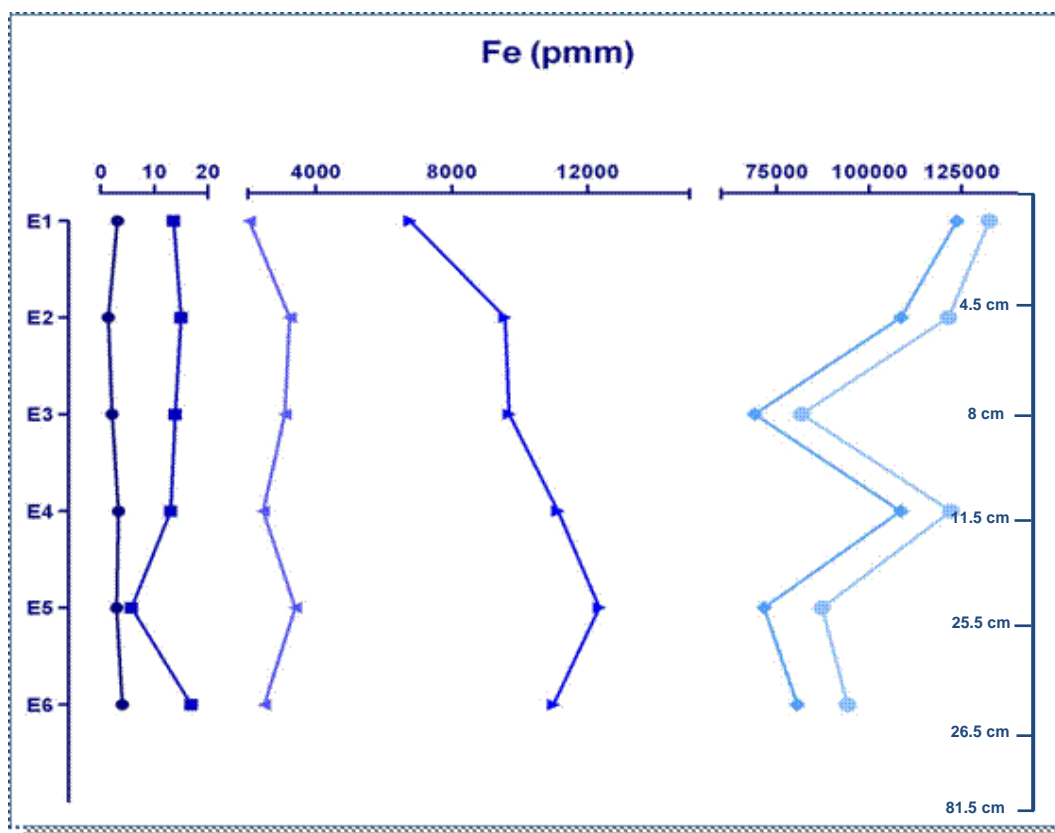
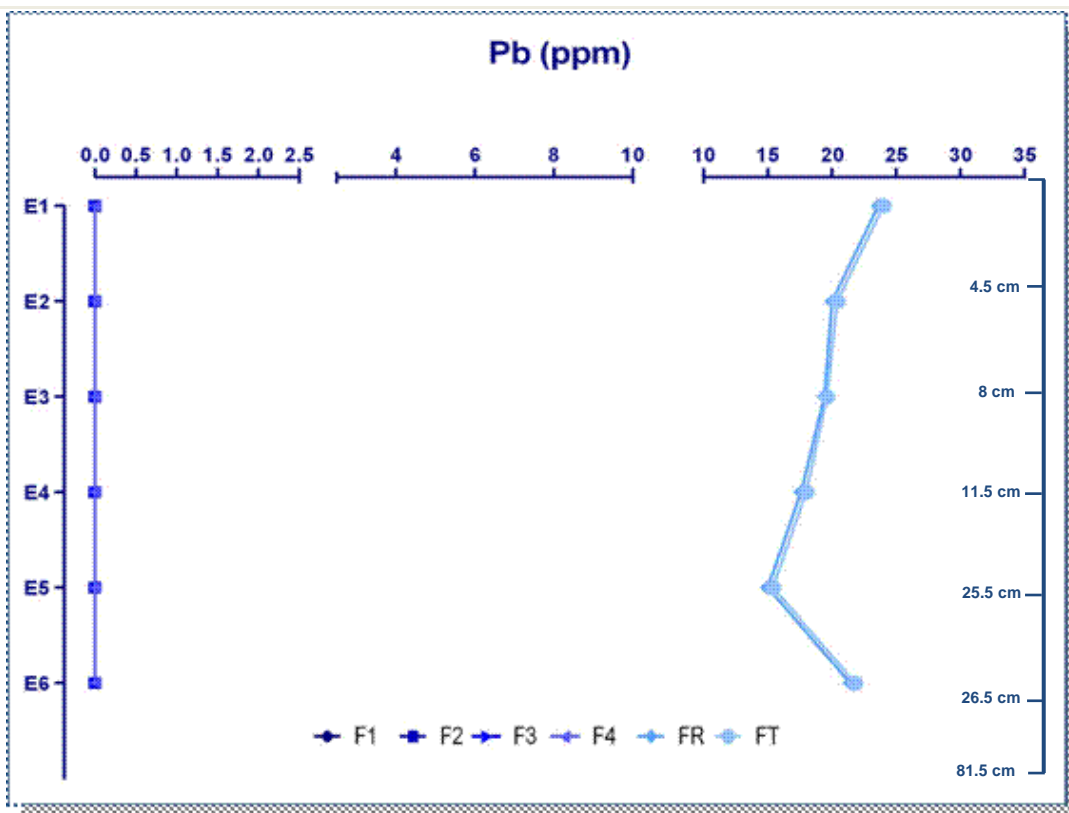


Figura 18. Concentración de Pb (superior) y Fe (inferior) a lo largo del perfil en  $t_2$ , fracciones: F1: móvil (círculo oscuro), F2: ligada a carbonatos (cuadro), F3: ligada a oxihidróxidos de Fe y Mn (triángulo claro), F4: ligada a materia orgánica y sulfuros (triángulo oscuro), FR: residual (rombo) y FT, concentración total (círculo claro). Datos en ppm equivalente a mg/kg. Datos promedios

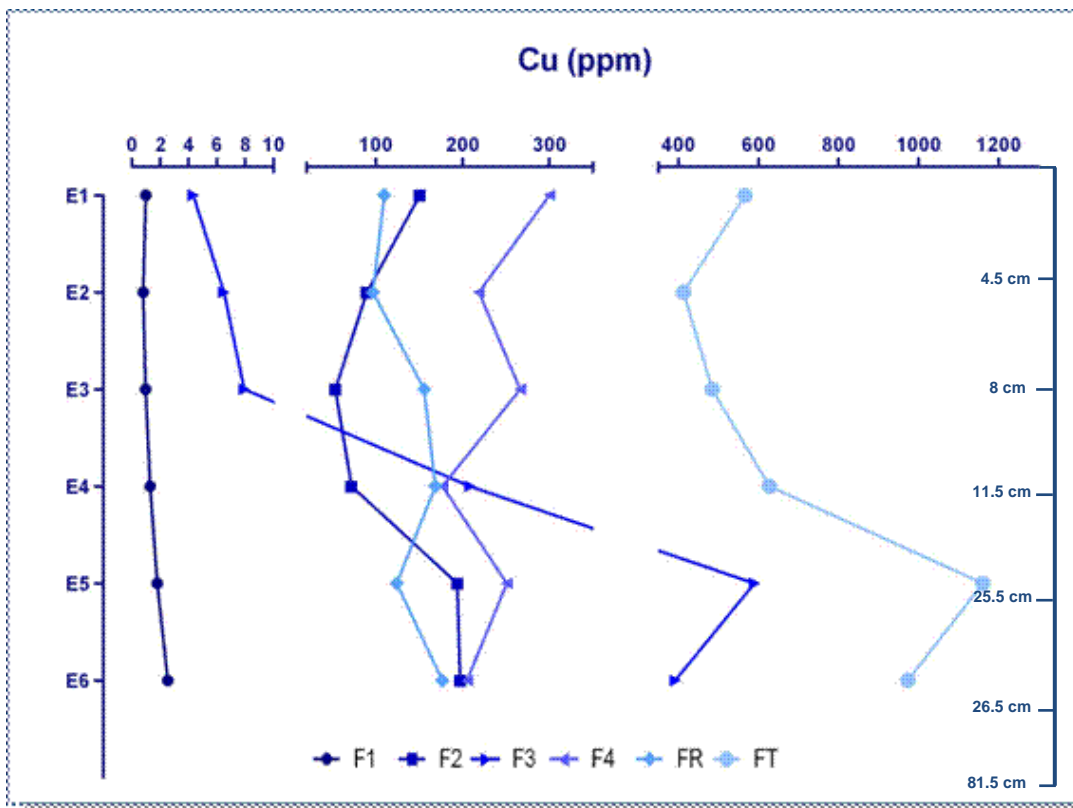
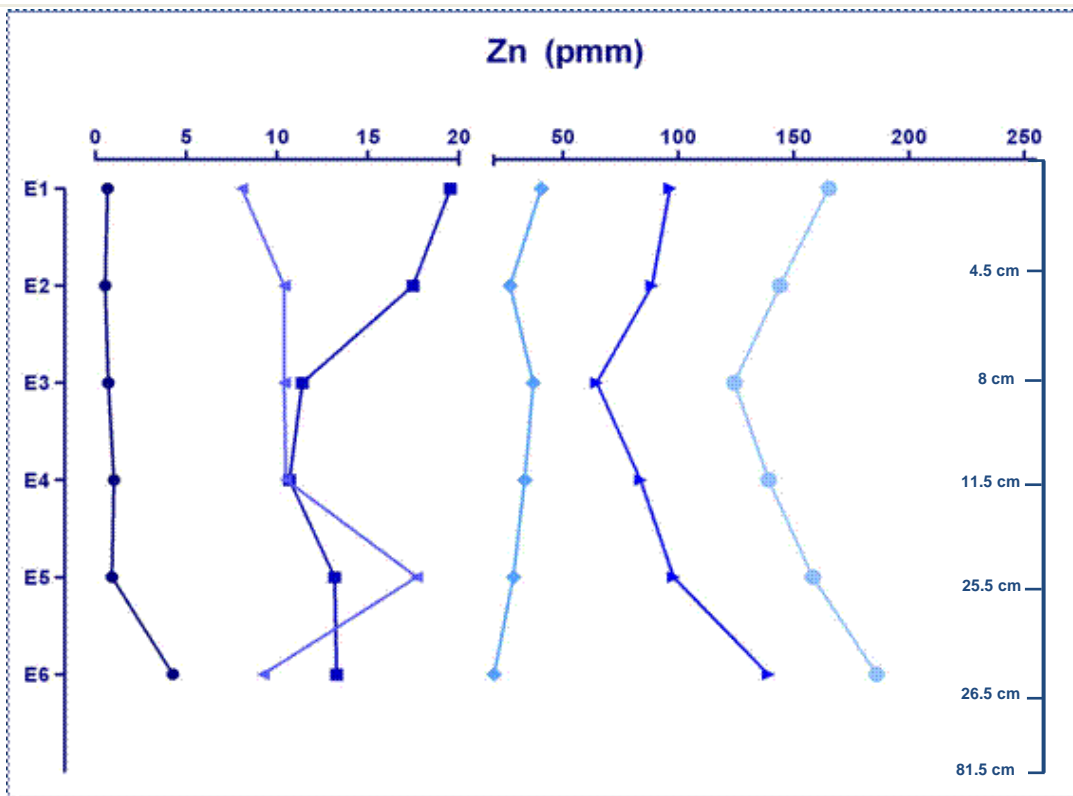


Figura 19. Concentración de Zn (superior) y Cu (inferior) a lo largo del perfil en  $t_2$ , fracciones: F1: móvil (círculo oscuro), F2: ligada a carbonatos (cuadro), F3: ligada a oxihidróxidos de Fe y Mn (triángulo claro), F4: ligada a materia orgánica y sulfuros (triángulo oscuro), FR: residual (rombo) y FT, concentración total (círculo claro). Datos en ppm equivalente a mg/kg. Datos promedios

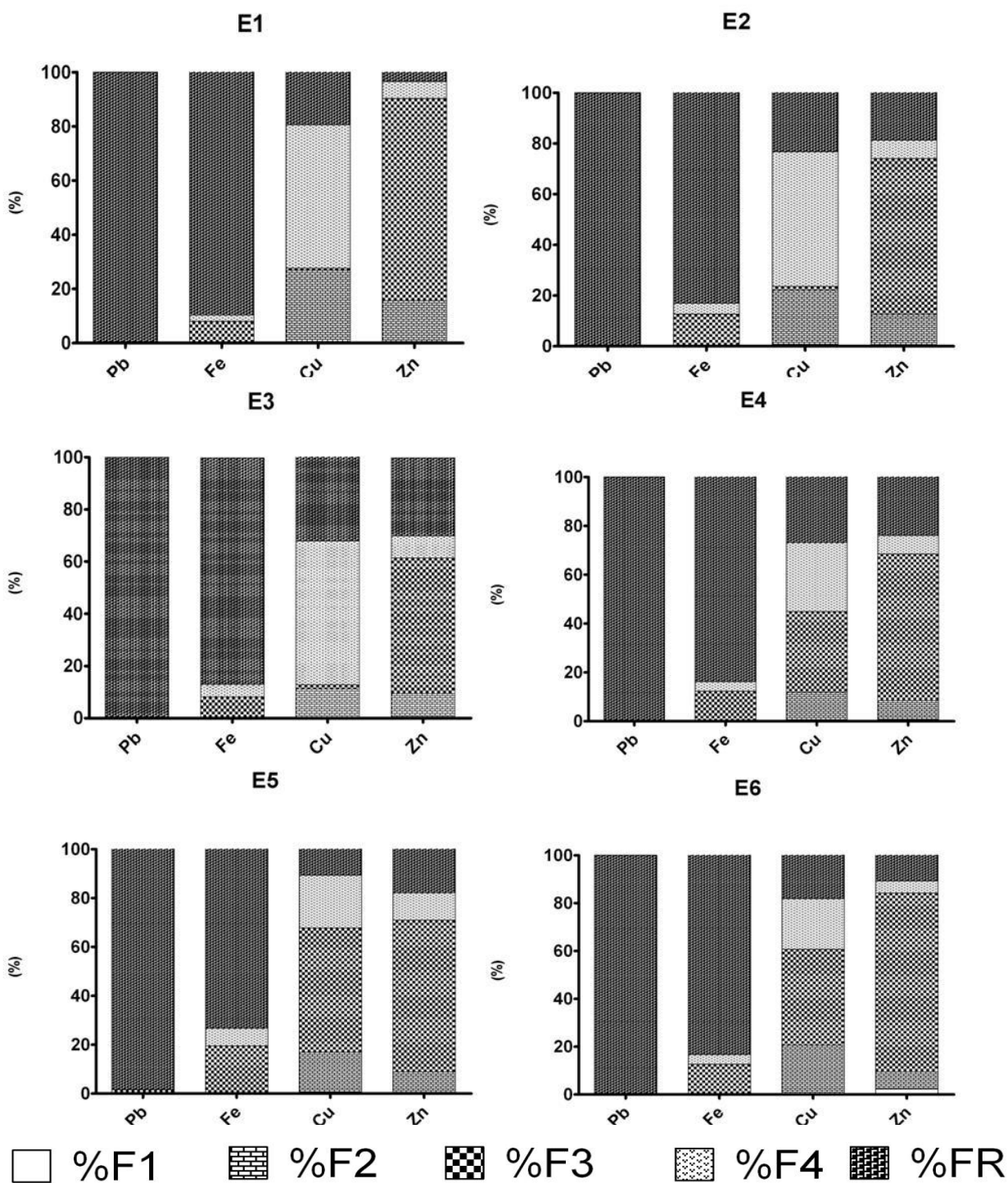


Figura 20. Abundancia relativa de metales extraídos por extracción secuencial de estratos E1 a E6 después de seis meses de iniciado el experimento ( $t_2$ )

#### **7.4. COLUMNAS PROBLEMA (INOCULADAS) VS. COLUMNAS CONTROL**

Respecto a las columnas problema (Cp) y los controles (Cc) se aprecian algunas diferencias a lo largo del periodo experimental (Tablas 12 a-e.). Entre las que destacan:

A lo largo del perfil, en las Cc la humedad de los estratos de E2 a E6 es mayor respecto a las Cp (tabla 12 e), tal vez debido a la capacidad de retención de agua de las biopelículas, la cual actuó como una barrera impidiendo la filtración de humedad a los estratos inferiores, el E1 presenta menor humedad en la columna Cc para el  $t_2$ , probablemente a la evaporación de la misma al estar directamente sometida a la acción solar, mientras que en la Cp la presencia de la cubierta biológica parece impedir dicha evaporación. De hecho, se sabe que los exopolímeros que conforman las biopelículas retienen la humedad y actúan como mecanismo en contra de la desecación de los microorganismos presentes (en García-Meza, 2003).

Como ya se ha mencionado anteriormente, el establecimiento de microorganismos en la superficie de las Cp provocó el aumento de la materia orgánica (MO) en los dos primeros estratos del perfil; obviamente en las Cc, al no ser inoculadas, su contenido de MO no mostró ninguna variación al igual que el contenido de carbonatos, pH y PN. (Tabla 9 y Tabla 12 e)

Las diferencias más notables respecto a la concentración de los metales en cada fracción, suceden para Cu y Zn. El Cu asociado a F2 en el  $t_1$  mostró un aumento en los primeros tres estratos del perfil respecto a su control (Cct<sub>1</sub>), mientras que en los estratos inferiores permaneció prácticamente igual en ambos tipos de columnas; la F3 resultó ligeramente menor en Cp respecto a su control y en todos los estratos. Por otra parte, la F4 aumentó a lo largo del perfil en Cp. Para el  $t_2$  contrasta la diferencia entre las Cp y Cc: la F2 aumentó considerablemente a lo largo del perfil en Cp en comparación a la Cct<sub>2</sub>. A la par, la F3 muestra diferencias respecto a la concentración en E3 a E6, en los cuales el Cu asociado a oxihidróxidos de Fe y Mn (F3) resultó mayor en la Cct<sub>2</sub>, mientras que la F4 fue menor en la Cct<sub>2</sub> en E1 a E4, pero en E5 y E6 permaneció prácticamente igual. Resumiendo, las principales diferencias entre las columnas con biopelículas en la superficie y las columnas control para el Cu son: mayor concentración de Cu asociado a F2 y a F4 así como menor concentración de Cu asociado a F3 en las Cp respecto a las Cc (Tablas 12 a-d).

Por su parte, la concentración del Zn asociado a la F2 mostró valores mayores en todos los estratos a excepción del E2, siendo menor en la Cct<sub>1</sub>. Mientras que la F3 presentó valores similares en las dos columnas (Cp y Cct<sub>1</sub>). El Zn asociado a la F4

se encontró prácticamente igual respecto a  $Cct_1$ , a excepción de E3 y E4, en donde la concentración fue mayor. Además, para el  $t_2$  destacan las siguientes diferencias entre las columnas: el Zn asociado a F2 tuvo una mayor concentración en los primeros cuatro estratos de la Cp, a diferencia de su respectivo control, mientras que en los estratos inferiores, E5 y E6, se encontró una concentración de Zn igual y menor, respectivamente. Por otra parte, la F3 resultó mucho mayor en la Cp para los estratos E1 a E5, mientras que el E6 esta abundancia fue menor a la de la  $Cct_2$ . El Zn asociado a la F4 se comportó prácticamente igual tanto en la Cp como en  $Cct_2$ . Resumiendo, al finalizar los ensayos, las columnas con biopelículas superficiales mostraron una mayor concentración de Zn asociado a F2, F3 (E1 a E5) y F4 (E3 y E4 para  $t_1$ ) (Tabla 12 c).

Para el  $t_1$  el Pb mostró diferencias entre las Cp y Cc, tiempo en el cual se aprecia un aumento en la concentración de este metal asociado a la F3 en el E2 de  $Cct_1$ , mientras que para el E1 resultó menor a la de Cp. Respecto al  $t_2$ , al igual que en las columnas problema, no se detectó Pb en ninguno de los estratos del perfil (Tabla 12 b y Tabla 12 c).



**Tabla 12.** Comparación de la concentración de metales en cada una de las fracciones obtenidas por extracción secuencial de los estratos en las columnas control al final del experimento (Cct<sub>2</sub>) y Columnas problema t<sub>1</sub> y t<sub>2</sub>. n=3 ± desviación estándar; CE: Conductividad eléctrica; H<sub>2</sub>O: humedad; MO: materia orgánica; PN: potencial de neutralización; Nota: No se detectó Pb en las primeras cuatro fracciones.

**a). Promedios de la concentración de columnas problemas para t<sub>0</sub> (caracterización previa)**

E1	Pb	Fe	Cu	Zn	E4	Pb	Fe	Cu	Zn
F1	-	-	0.68±0.06	1.08±0.67	F1	-	0.5±0.05	0.6±0.06	2.64±1.13
F2	2.24±0.1	3.2±0.6	49.8±5.09	11.04±2.37	F2	-	2.4±0.4	1.1±1.36	4.56
F3	5.9±0.42	10300±282.8	461±9.9	84.9±2.75	F3	3.53±0.74	3910±5393	356±39.2	85.4±10.1
F4	2.16±1.9	2980±1148	40.4±3.66	4.88±0.33	F4	0	3072±1018	44±9.85	4.48±0.23
FR	20±1.7	121500±6364	73±22.1	29.1±3.81	FR	16.8±1.41	108500±9192	71.3±38	32.5±7.78
ΣFT	30.3	134786±7229	624.88±3.45	131±2.81	ΣFT	20.3±2.16	115484±14689	483±12	130±0.9
E2	Pb	Fe	Cu	Zn	E5	Pb	Fe	Cu	Zn
F1	-	0.5±0.1	0.68±0.17	4.48±0.67	F1	-	0.72±0.11	1.16±0.28	3.64±1.4
F2	-	2.2±0.39	9.4±1.18	8.88±0.67	F2	2.1±0.57	5.9±2.7	186±2.8	13.68±0.45
F3	4.13±0.5	7507±0	256.5±6.36	100.8±0.54	F3	4.7±1.91	13,837±2068	428.3±45	129±18.1
F4	-	3732±209	45.96±23.14	12.68±11.82	F4	0	2948±118	351±6.22	8.96±0.33
FR	16.18±1.1	105500±15556	78.8±13.29	36.1±7.71	FR	12.8±4.9	71600±28708	129.3±49	48.7±17.39
ΣFT	20.31±2.3	116741±15867	391.3±24	163±18	ΣFT	20±4.9	88391±26524	1096±13	200±6.9
E3	Pb	Fe	Cu	Zn	E6	Pb	Fe	Cu	Zn
F1	-	0.9±0.45	0.76±0.29	4.34±2.4	F1	-	0.68±0.28	5.56±4.35	14±12.8
F2	-	2.32±0	7±0.62	4.24±0.6	F2	2.36±0.51	6.24±6.10	198.4±7.9	102±7.35
F3	3.7±0.5	7852±1092	295.5±17	81±8.7	F3	9.67±2.02	8737±159	648.8±18	103±4.14
F4	-	5040±961	26.8±5.7	5.10±0.62	F4	-	1192±927.7	101.6±1.1	5.36±0.34
FR	18.1±1.5	103500±6363	25±0.56	31.2	FR	14.2±2.54	80650±1909	155.8±4.2	25.9±5.23
ΣFT	22±0.04	116395±4309	355±24.2	126±12	ΣFT	26.2±0.02	90585±2290	1110±16.2	250±4.2

**b). Promedios de la concentración de columnas problemas para t<sub>1</sub>**

E1	Pb	Fe	Cu	Zn	E4	Pb	Fe	Cu	Zn
F1	-	1.05±0.18	1.01±0.93	0.78±0.18	F1	-	0.98±1.38	0.49±0.42	0.66±0.08
F2	-	1.86±0.77	159±50.6	23.08±16.6	F2	-	1.66±0.42	57.25±12	8.64±4.53
F3	6.87±4.54	8768	419.5±12	118.7±9.8	F3	7.23±9.28	12860±763.6	488±111	114±13.7
F4	-	3242±217	187.4±167	7±3.1	F4	-	5894±879.6	57.23±57	7.6±4
FR	13.2±0.52	72600±848.5	93.8±17.25	19.6±1.13	FR	11.4±3.11	80000±1131	127.8±21	29±2.54
ΣFT	20.07	84612±2098	860.7±103	169.16±45	ΣFT	18.6±4	98756±2102	730±158	159±23
E2	Pb	Fe	Cu	Zn	E5	Pb	Fe	Cu	Zn
F1	-	0.69±0.66	0.74±0.65	0.86±0.23	F1	-	1.49±0.38	0.77±0.78	0.92±0.24
F2	-	2.25±0.04	104.93±33	10.4±1.3	F2	-	2.48±0.64	106.73±5	8.69±2.99
F3	4.27±2.74	14165±869.7	377±118.06	131.13±23	F3	5.53	18455±968.7	765±293	131±7
F4	-	5122±1886.5	74.38±10.3	6.57±2.07	F4	-	4548±492.1	94.9±115	7.17±2.12
FR	10.8±4.25	19900±14	47.4±37.05	18.6±17.25	FR	13.2±5.6	73600±32800	152 ±106	26.8±0.5
ΣFT	15.07±2.6	39189±21	604.5±103	167.5±14	ΣFT	18.7±4	96606±14000	1120±18	174.5±26
E3	Pb	Fe	Cu	Zn	E6	Pb	Fe	Cu	Zn
F1	-	0.64±0.55	0.52±0.47	0.84±0.34	F1	-	1.10±0.49	0.16±0.27	0.50±0.28
F2	-	1.88±0.60	38.46±1.72	6.3±1.1	F2	-	2.01±0.19	116±5.44	8.66±2.33
F3	2.16±1.98	12395±714.1	353.2±194	112.73±21	F3	4.66	11450±1060	340±296	84.43±11.7
F4	-	6166±732.5	31.6±22.9	28.84±31.2	F4	-	4922±257.3	56.03±49	5.42±1.04
FR	9.4±2.5	54680±17366	76.4±15.2	9.21±2.8	FR	14.2±0.28	71000±11596	103±7.35	24±1.13
ΣFT	11.5±7	73243±7010	500±141	157.9±34	ΣFT	18.8±2	87375±1375	617±109	123±8.4

**c). Promedios de la concentración de columnas problemas para t<sub>2</sub>**

E1	Pb	Fe	Cu	Zn	E4	Pb	Fe	Cu	Zn
F1	-	3.16±1.5	1±0.31	0.68±0.14	F1	-	3.37±0.5	1,3±0.48	1.04±0.36
F2	-	13.6±12.4	150.9±19	19.5667±5.3	F2	-	13,1±1.9	72.2±10.7	10.7±0.8
F3	-	6780±608	4.33±2	96.4667±9	F3	-	11100±100	208.4±8.2	83,6±1.44
F4	-	2044.3±1796	300.3±93	8.07667	F4	-	3422±733	177±62.5	10.5±4.16
FR	12±0.84	76300±20788	110±25	40.6±10.7	FR	9	75400±1414	168.6±18	33.4±0.8
∑FT	12±0.84	85140±23205	566±139.3	165±26.28	∑FT	9	89938±2249	627±100	139.2±7.5
E2	Pb	Fe	Cu	Zn	E5	Pb	Fe	Cu	Zn
F1	-	1.48±0.39	0.8±0.16	0.5±0.1	F1	-	3±1.9	1.8±0.4	0.92±0.6
F2	-	15±0.5	89.9±55	17.5±7.7	F2	-	5.8±1.3	193.8±72	13.1±1.6
F3	-	9573.3±288	6.5±1.8	88.6±2.4	F3	0.12	12413±209	590±168	98±7.8
F4	-	3226±393	219.3±20.1	10.4±2.7	F4	-	4540±1016	251.1±40	10.5±0.6
FR	10.2±3.11	62700±17394	96.8±24.8	27.1±7.5	FR	7.7±1.2	46600±2262	124.3±4.9	28.5±1.8
∑FT	10.2±3.11	75515±18075	413±101.8	144±20.4	∑FT	7.82±1.2	63561±3490	1160±286	151±12.4
E3	Pb	Fe	Cu	Zn	E6	Pb	Fe	Cu	Zn
F1	-	2.16±0.05	0.9±0.2	0.7	F1	-	4±2.2	2.5±0.9	4.2±5.8
F2	-	13.8±0.5	53±3.6	11±1.5	F2	-	16.8±11	197.2±83	13.3±1.3
F3	-	6693.3±4971	7.9±6.4	64.6±3.0	F3	-	11000±1052	391.7±58	139±8.5
F4	-	9693±692	266.5±5.4	10.4±4.2	F4	-	3486±638	205.3±86	9.2±3.6
FR	9.8±0.28	71700±10300	155.7±14.5	37.2±6.2	FR	10.9±0.9	72400±12727	176.5±10	20.2±0.28
∑FT	9.8±0.28	88101±15963	484±30.1	123.9±14.9	∑FT	10.9±0.9	86906±14430	973.2±239	185.9±19.4

**d). Promedios de la concentración de columna control para t<sub>2</sub>**

E1	Pb	Fe	Cu	Zn	E4	Pb	Fe	Cu	Zn
F1	-	20.4±19	1±0.05	0.68±0.16	F1	-	2.4±1	1.88±0.73	1.04±0.11
F2	-	10.72±1.3	42.9±1.5	11.8±15.7	F2	-	4.28±0.5	75±1.75	10.28±0.28
F3	-	9680±169	7.8±6.5	102±15	F3	-	11880±113	486±2.82	101±12.16
F4	-	2893±184	340.2±1.9	7.4±0.1	F4	-	3147±1053	99.2±38.2	7.28±2.7
FR	20±1	122000±7071	73±22	29±3.8	FR	16.8±1.41	103500±9192	71.3±38	32.5±7
∑FT	20±1	134604±7444	464±31.9	150±34.7	∑FT	16.8±1.41	118533±10359	733±5.4	152.1±22.2
E2	Pb	Fe	Cu	Zn	E5	Pb	Fe	Cu	Zn
F1	-	2.52±2.54	1.36±0.3	0.52±0.16	F1	-	6.44±3	1.7±0.6	1±0.4
F2	-	9.96±0.5	40.36±0.1	10.2±0.39	F2	-	5.76±0.2	138±6.2	11.9±0.9
F3	-	10840±226	95.8±12.8	98.4±1.1	F3	-	12360±169.7	554±14.1	93.8±4.2
F4	-	2926±59	309±5.9	7±0.79	F4	-	3696±1267.1	225.1±93	8.9±3.1
FR	16.8±1.13	105000±15000	78±13.2	36.1±7	FR	12.8±6.2	71600±28708	129.3±49	48.7±17
∑FT		118778±15288	524.5±32.3	152.2±9.44	∑FT	12.8±6.2	87668±30148	1048±151	164.3
E3	Pb	Fe	Cu	Zn	E6	Pb	Fe	Cu	Zn
F1	-	5.32±1.5	0.72±0.11	1.08±0.50	F1	-	1.52	1.7±0.6	1.56±0.05
F2	-	7.28±0.56	45.48±3.1	8.24±0.22	F2	-	20.16±8	138±6.2	41.3±38.2
F3	-	10440±339.4	233±0.84	93.4±8.2	F3	-	11160±56	554±14.1	86±14.1
F4	-	3836±554	254.6±79.3	9.24±0.79	F4	-	2884±198	225.1±93	7.84±0.39
FR	18.1±1.5	108000	25±5	31.2	FR	14.2±2.5	80650±1909	155.8±4.2	25.9±5.23
∑FT	18.1±1.5	122288±895	558±76.4	142.7±40.9	∑FT	14.2±2.5	94715±2171	1177±36	162.6±57.9

**e) Características fisicoquímicas de columna control (Cc) para t<sub>2</sub>**

	E1	E2	E3	E4	E5	E6
<b>pH</b>	7.64±0.4	7.85±0.05	7.53	7.58±0.3	7.52±0.2	7.7±0.04
<b>CE</b>	878±25	398±52	1694±120	1098±32	1689±100	890±20
<b>H (%)</b>	1.5±0.4	5±0.6	7.2±1	14.2±1.3	18.4±1.9	3.1±0.5
<b>MO (% w)</b>	0.10±0.01	0.10±0.02	0.13±0.02	0.15±0.01	0.12±0.08	0.14±0.08
<b>CaCO<sub>3</sub> (% w)</b>	17.1	15	17.1	16.5	15.5	1.9

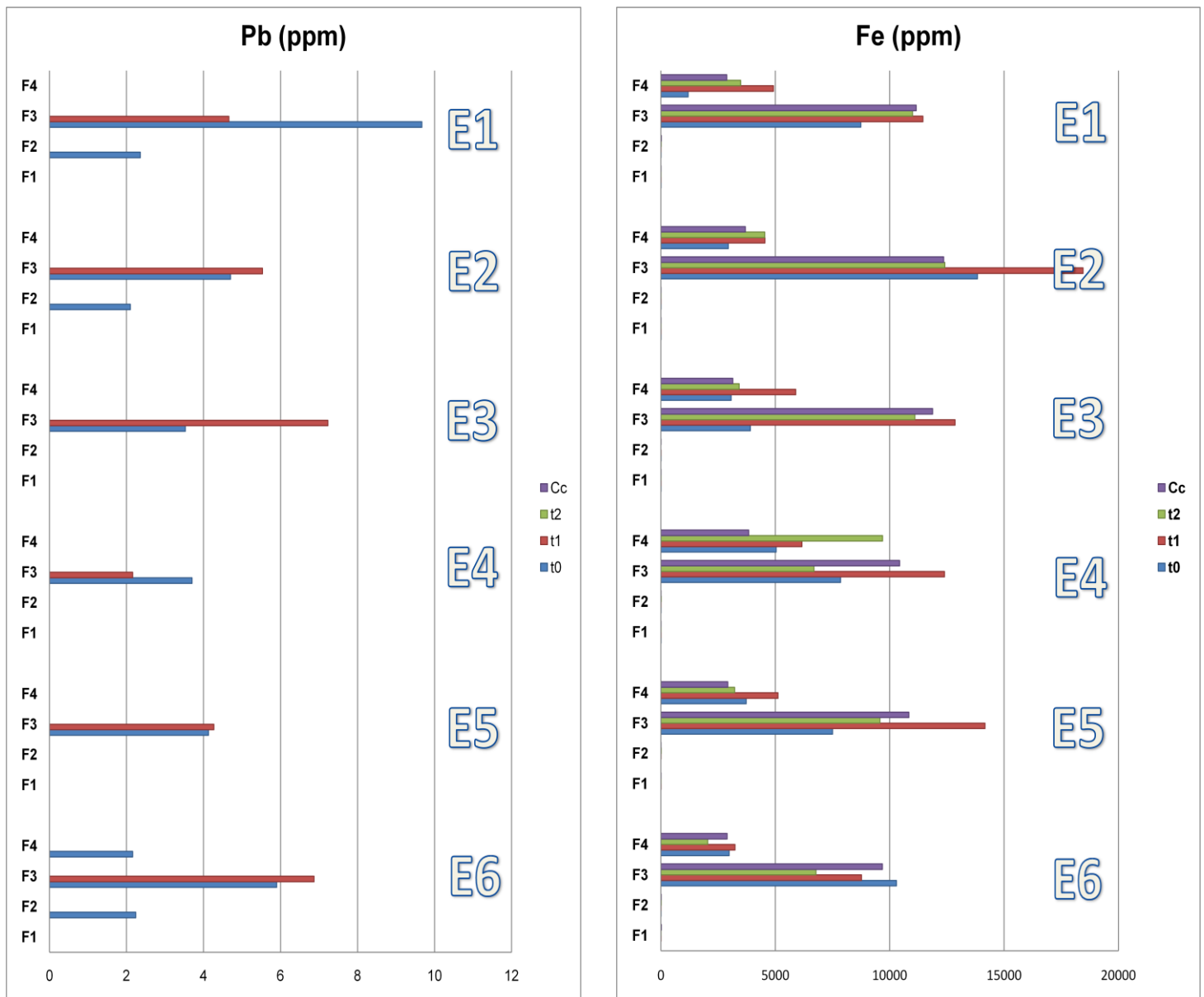


Figura 21. Comparación de la concentración de Pb y Fe en las fracciones y por estrato, entre columna problema ( $t_0$ ,  $t_1$ ,  $t_2$ ) y columna control (Cc).

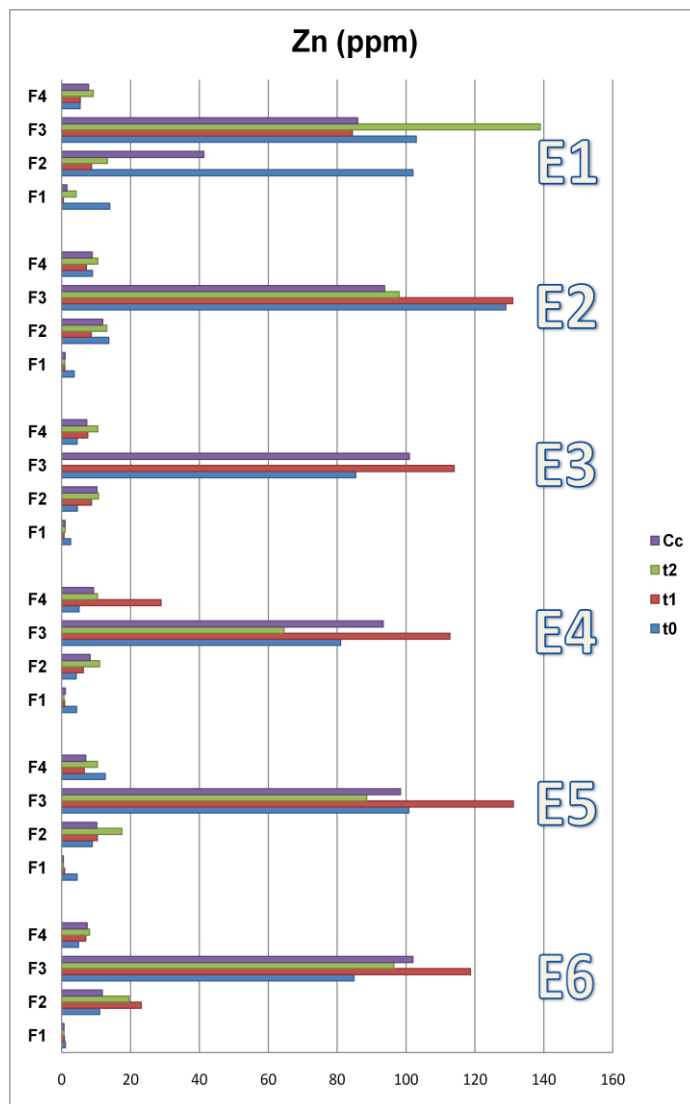
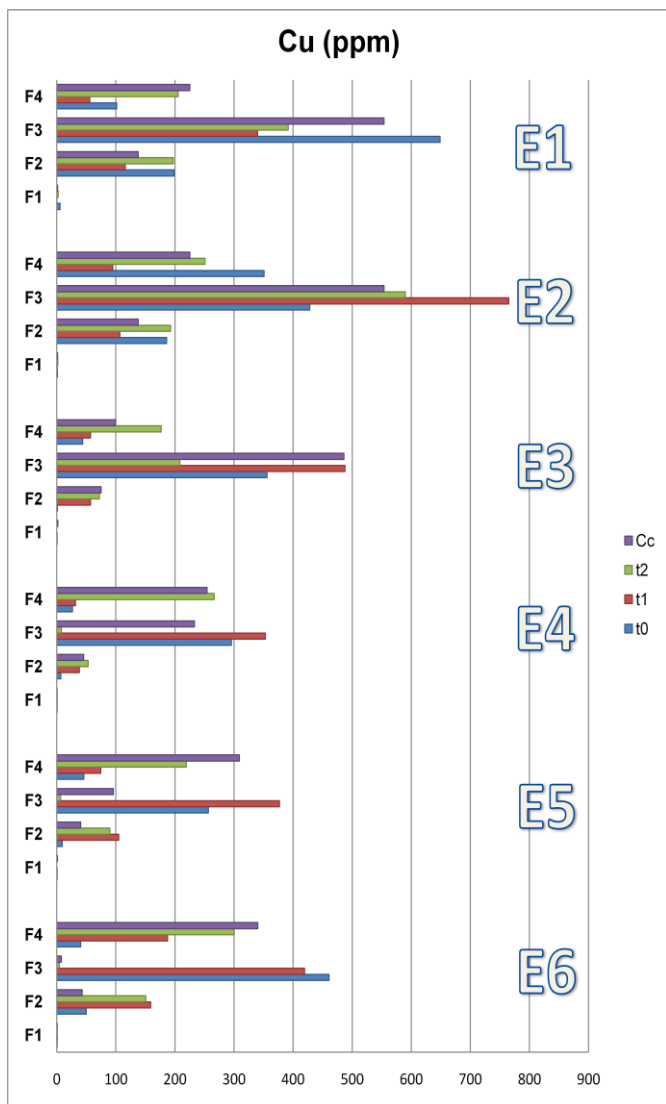


Figura 22. Comparación de la concentración de Cu y Zn en las fracciones y por estrato, entre columnas problema ( $t_0$ ,  $t_1$ ,  $t_2$ ) y columna control (Cc).

## 7.5. DISCUSIÓN: CARACTERÍSTICAS DESPUÉS DE 6 MESES DE BIOENSAYOS, $t_2$

Después de 3 ( $t_1$ ) y 6 ( $t_2$ ) meses de inoculadas las biopelículas en la superficie de las columnas problema (Cp), se observa, que continuó incrementando la humedad en los estratos, así como disminución de la CE (respecto a  $t_0$ ), mientras que los valores del PN y el contenido de carbonatos se mantienen prácticamente estables, pero disminuye el pH, manteniéndose en valores propios de sustratos ligeramente alcalinos. La MO sólo incrementó en el E1, respecto a  $t_1$ .

Para los metales se observó que:

1. El Fe y, particularmente, Cu y Zn asociados a la fracción F2 incrementan en  $t_2$  respecto a  $t_1$ , principalmente en los estratos E1-E5 (para Cu) y E1-E4 (Zn)
2. El Fe y, particularmente, Cu y Zn asociados a la fracción F3, disminuyen durante  $t_2$ , respecto a  $t_1$ , excepto para Cu y Zn en el estrato E6
3. El Fe asociados a la fracción F4 disminuye, mientras que para esta fracción Cu y Zn incrementan durante  $t_2$ , excepto para Cu asociado a F4 en E5

En general, los óxidos de Fe y Mn se mantienen estables bajo condiciones oxidantes (Davranche *et al.*, 2000), por lo que los metales asociados a la F3 podrían estarse movilizando al alcanzar condiciones reducidas por el consumo de  $O_2$  en la superficie por los microorganismos que forman las biopelículas o porque éstas limitan la difusión de este gas. Cabe destacar que, mientras en  $t_1$  F3 tendió a incrementar probablemente por la mayor irrigación a las columnas durante los primeros tres meses del experimento y por insipiente desarrollo de las biopelículas, mientras que para  $t_2$  esta fracción disminuyó, lo que puede explicarse como consecuencia de un evidente desarrollo de las biopelículas.

El incremento de Cu y Zn asociados a la F2, puede explicarse una vez más como consecuencia de la disminución de los mismos en F3 y su asociación a carbonatos, dada la abundancia de los mismos en las muestras (Ranville *et al.*, 2003; ver 6.3). Finalmente, el aumento en la F4 principalmente para Cu y Zn en la mayoría de los estratos se explica nuevamente como consecuencia del incremento de la MO en los primeros dos estratos (Alloway, 1990; ver 6.1), pero también por la presencia de sulfuros minerales secundarios, que se mantuvieron estables (sin oxidarse) y pueden adsorber metales (Holmström *et al.*, 1999; ver más adelante).

En cuanto a los resultados obtenidos para las columnas con biopelículas en su superficie o problemas (Cp) y las columnas sin biopelículas o control (Cc), las diferencias más evidentes y en términos generales fueron: mayor concentración de Cu y Zn asociados a F2 (para Cu en E1 a E5) y a F4 (para Zn, en E3 y E4 y para Cu) así como menor concentración de ambos metales asociados a F3, en las

Cp respecto a las Cc. Lo que indica que la presencia de biopelículas provocó principalmente la movilización de Cu y Zn de la F3 hacia la F2 y la F4.

## 8. DISCUSIÓN GENERAL

Transcurridos 6 meses de inoculadas las biopelículas, los cambios más notables en las características fisicoquímicas se presentan en la Tabla 13:

*Tabla 13. Resumen de la variación de parámetros fisicoquímicos y concentración de metales durante el experimento*

	$t_0$	$t_1$	$t_2$
<b>Humedad</b>	Valores bajos en todos los estratos	Incremento en todos los estratos, principalmente E4 y E5	Incrementa más en todos los estratos prevalece valor máximo E5 y E4
<b>CE</b>	Valores bajos Tiende a incrementar hacia los estratos profundos	Descenso notable en E1 a E4	Incremento respecto a $t_1$ , excepto en E5 y E6 Valores menores a $t_0$
<b>pH</b>	Ligeramente alcalino	Más o menos constante	Leve reducción manteniéndose cercanos a la neutralidad
<b>PN</b>	Valores medios	Permanece constante en todos los estratos	Sin cambio significativo respecto a $t_0$
<b>Carbonatos</b>	Valores altos en rangos de 12 a 15 %	No muestra variación respecto al $t_0$	Prevalecen constantes respecto a $t_0$
<b>MO</b>	Escasa en todos los estratos	Aumenta en los estratos superiores (E1 y E2)	Ligero aumento respecto al $t_1$ ; prevalece los valores máximos en E1 y E2
<b>Pb</b>	Concentraciones bajas en las fracciones móviles (F1 y F2); FR y F3 segunda y tercera en orden abundancia	Principalmente en FR. Incremento de F3 en E1, E2, E4 y E5	Principalmente en FR, indetectable en las demás fracciones
<b>Fe</b>	Valores altos, predomina en la FR	Incremento de F3 en todos los estratos. ligero incremento de F4 en todos los estratos	Disminución de F3 en los primeros tres estratos
<b>Cu</b>	F3, fracción mayoritaria en todos los estratos	Incremento de F2 en los estratos E1 a E4	Incremento de F2 excepto en E6. Disminución de F3, excepto en E6. Incremento de la concentración en F4
<b>Zn</b>	F3, mayoritaria en todos los estratos	Incremento de la F2 en los estratos E1 a E4	Aumento de F2 en todos los estratos. Disminución de F3, excepto en E6

Los oxihidróxidos de Fe y Mn han sido reconocidos como importantes secuestradores de metales, especialmente a  $\text{pH} > 7$  (Li *et al.*, 1995) y que se mantienen estables bajo condiciones oxidantes (Fig. 23) (Davranche *et al.*, 2000). Así, pareciera que la presencia de biopelículas, mantenidas por irrigación periódica, redundaría en el establecimiento de condiciones microaerofílicas a reductoras que desestabilizan los oxihidróxidos, ya que Cu y Zn parecen movilizarse de la F3 a las fracciones F2 y F4 (Cu en estratos E1 a E4). Lo anterior se sustenta fuertemente considerando que en las columnas (Cc), la concentración de Cu y Zn asociados a F3 tiende a ser mayor para las Cc en  $t_2$ , respecto a las columnas problema (Cp).

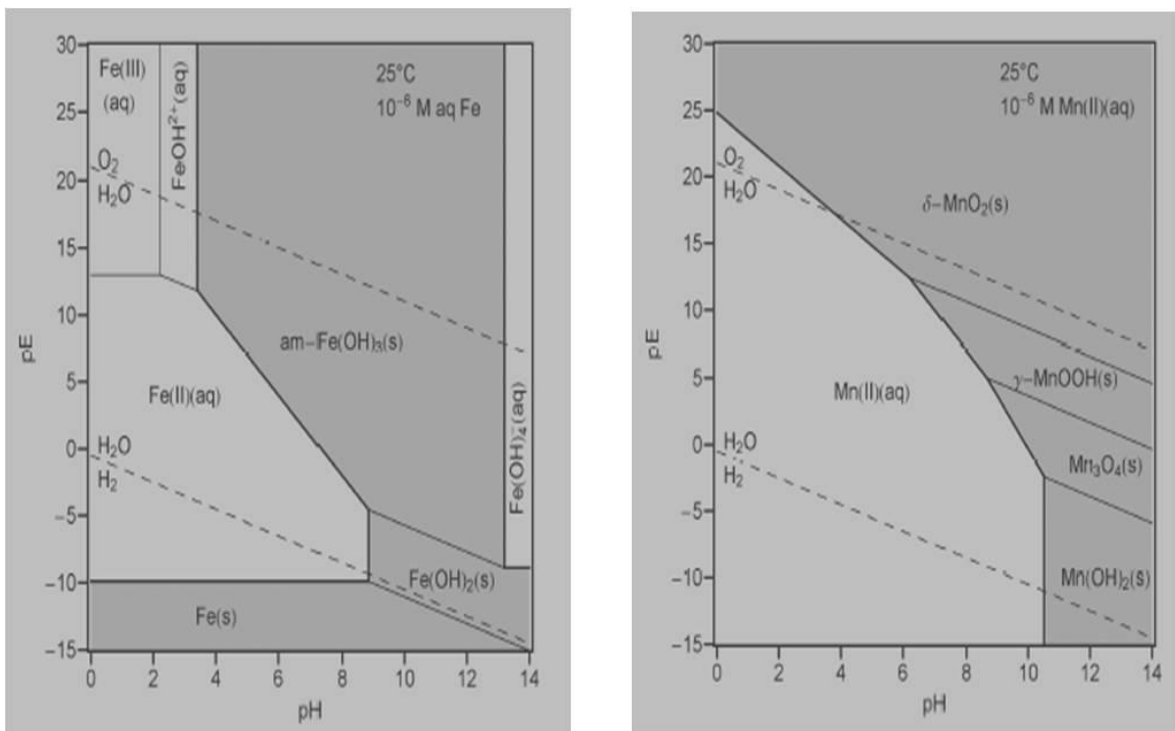
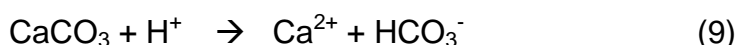


Figura 23. Diagramas pE-pH de oxihidróxidos de Fe y Mn (en Martin, 2003)

Solamente en los estratos E1 y E2, el Cu y el Zn podrían encontrarse asociados principalmente a materia orgánica (MO), por el incremento de ésta en los estratos superiores del perfil. Se ha observado que al incrementar (MO) del sustrato asciende la proporción de Cu en esta fracción (Abollino *et al.*, 2002), debido a la presencia de grupos funcionales que forman grupos de coordinación estables con el metal (Fig. 24) (Morgan y Stumm, 1995). Así, para el caso particular del Cu, la

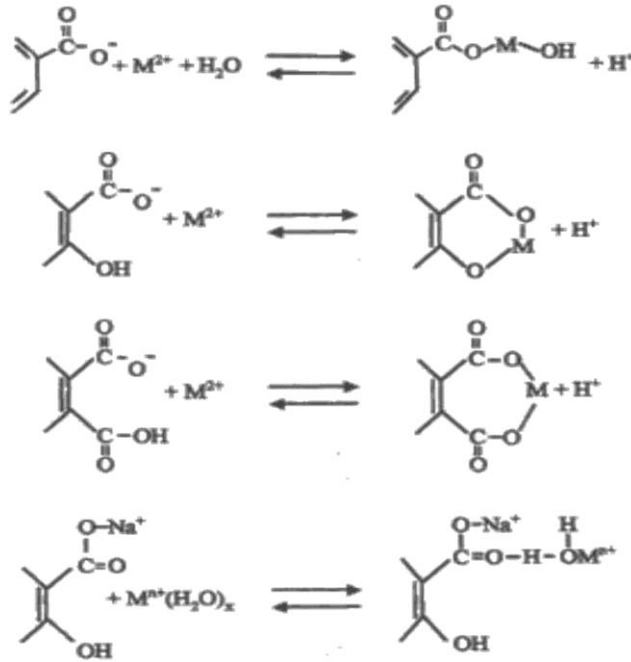
acumulación de MO en los estratos superficiales, parece favorecer la asociación del Cu a la F4. Sin embargo, el sulfuro secundario de Cu, la covelita, también juega un papel importante en el control de la fijación de Cu (Holmström *et al.*, 1999; Ljungberg y Öhlander, 2001). Ahora, en las columnas control también disminuyó el Cu en la fracción de óxidos (F3) incrementando la F4 en E1 a E4, esto en mayor proporción que en las columnas inoculadas. Es decir, la diferencia más notable entre éstas y las columnas control no es el incremento de Cu en la F4, sino el notable incremento de Cu asociado a carbonatos (F2) en presencia de biopelículas, respecto a los controles. Es decir, la presencia de biopelículas en la superficie de las columnas pareciera favorecer el establecimiento de condiciones microaerófilas que movilizan el Cu asociado a óxidos de Fe y Mn, incrementando la proporción de Cu asociado a carbonatos hasta 25 cm de profundidad (estratos 1 a 4). Lo mismo se observa para el Zn. Lo anterior se explica como consecuencia del elevado contenido de carbonatos en las muestras, ya que en medios de pH neutro, ricos en carbonatos ( $\text{CO}_3^{2-}$ ), la oxidación de pirita genera  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Pero, particularmente, la actividad fotosintética de las biopelículas genera bicarbonato,  $\text{HCO}_3^-$  (Lin, 1997):



El  $\text{HCO}_3^-$  puede propiciar la precipitación de ciertas fases, como la malaquita ( $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ ) (Ranville *et al.*, 2003) o la smithsonita ( $\text{ZnCO}_3$ ) (Berger *et al.*, 2000):







*Figura 24.* Mecanismos de complejación de metales con la materia orgánica, (extraído de *Basta et al., 2005*)

Se ha reportado que la presencia de una cubierta vegetal en la superficie de jales, disminuye el potencial rédox y causa la disolución de óxidos de Fe (Alakangas y Öhlander, 2006) así como la precipitación de metales en formas secundarias. Efectivamente, estudios previos en cuatro diferentes perfiles de la P2 de Concepción del Oro se observó que, a mayor cobertura vegetal, mayor es la proporción de Pb, Cu y Zn asociados a carbonatos. Por el contrario, la proporción de estos metales asociados a la F3 incrementa conforme disminuye la cobertura vegetal (Figueroa *et al.*, 2009). Así, los resultados del trabajo citado, al igual que los del presente, sugieren que la presencia de coberturas orgánicas (*vr. gr.*, biopelículas fototróficas) en la superficie de los jales mineros de la P2 de Concepción del Oro, inducen condiciones microaerófilicas a reductoras, mismas que contribuyen a la fijación de los metales estudiados, ya que, tan rápido como son liberados de la F3, son reabsorbidos en la superficie de minerales que permanecen estables bajo dichas condiciones, precipitando como carbonatos (Davranche *et al.*, 2000) o asociados a MO y en los estratos más profundos a sulfuros debido a las condiciones reducidas (Holmström, *et al.*, 1999).

## 9. CONCLUSIONES

La baja concentración de metales en la fracción intercambiable (F1), así como en los lixiviados generados durante el experimento nos indica su baja movilidad en las muestras de la presa 2 de los residuos de Concepción del Oro, Zacatecas.

El desarrollo de la biopelícula en la superficie del jal propició el incremento de materia orgánica en los estratos superiores (E1 y E2), mantuvo un pH ligeramente alcalino y provocó cambios en el fraccionamiento químico de los metales estudiados (Pb, Fe, Cu y Zn).

La presencia de microorganismo en la superficie del jal, impidió gradualmente (de  $t_1$  a  $t_2$ ) la difusión de oxígeno hacia los estratos inferiores del perfil evitando la oxidación de sulfuros presentes en las muestras; esto se vio reflejado en la permanencia del alto contenido de carbonatos para cada estrato y el PN, el cual no presentó un cambio relevante a lo largo del experimento.

Además, debido al alto contenido de carbonatos y las condiciones anóxicas creadas por la presencia de microorganismos, se provocó la movilidad de metales contenidos en las F1 y F3 (Fe, Cu y Zn) hacia la fracción asociada a carbonatos (F2). El aumento de materia orgánica en los estratos superiores ocasionó el incremento de la concentración de metales (Fe, Cu y Zn) asociados a la F4 (MO y sulfuros); se debe explicar el incremento de la concentración de Cu en la F4 y de los estratos inferiores, donde, se plantea, prevalecieron condiciones anóxicas a microaerófilicas, condiciones que evitan la disolución de sulfuros tales como la covelita (CuS) (Holmström, et al., 1999). Entre todos los metales, el Cu posee una gran capacidad de interaccionar químicamente con los compuestos orgánicos del suelo, debido a la elevada constante de formación de los complejos orgánicos de Cu (Morgan y Stumm 1995), los que tienden a acumularse en el horizonte superior (Kabata-Pendias y Pendias 1992). Algo similar podría estar sucediendo en los desechos colonizados por biopelículas. Cabe agregar que en suelos neutros y ricos en MO, se ha encontrado que el Cu tiende a estar asociado a MO y arcillas, mayoritariamente (>30%) (Schmitt y Sticher 1995).

Por otra parte, es importante señalar que los metales contenidos en la fracción asociada a carbonatos podrían ser movilizados a la F1 sí y sólo sí las condiciones ambientales cambian (pH, Eh) propiciando así la disponibilidad de metales potencialmente tóxicos al ambiente. Es decir, se favoreció la asociación de Fe, Cu y Zn a carbonatos, pero éstas son asociaciones que pueden disociarse si las condiciones ambientales cambian, particularmente pH. Lo anterior concuerda con la hipótesis planteada en el presente (ver 2.1: *la formación de coprecipitados de metales será favorecida por la presencia de carbonatos*).

Más aún, de acuerdo Davranche y Bollinger (2000) las fases carbonatadas pueden ser consideradas fases estables bajo condiciones alcalinas y de elevado contenido de carbonatos; por su parte, Ponizovsky *et al.* (2007) observaron que el principal mecanismo de retención de Cu en suelos calcáreos se debe a su precipitación como  $\text{CuCO}_3$ .

Entonces, bajo condiciones neutra a básicas y ligeramente anóxicas, la movilidad relativa de los metales es baja (Dorronsoro *et al.* 2002), ya que estos elementos pueden ser retenidos como carbonatos (Winderlund *et al.* 2005) o readsorbidos (Davranche y Bollinger 2000), mientras el pH se mantenga circumneutro (Gee *et al.* 2001), lo cual se espera que suceda, ya que las microalgas no secretan ácidos orgánicos y el proceso de fotosíntesis bajo condiciones calcáreas, produce alcalinidad (ver en sección. 2.1, ecuaciones 9 a 11).

Distintos estudios realizados en las presas de jales de Concepción del Oro han mostrado la presencia de una alta cantidad de metales (Pb, Cd, Cu, Zn y As). La cercanía de parcelas de cultivo, la población y el potencial riesgo de dispersión de metales, sugiere la pronta remediación de estos residuos. Los resultados del presente así como los obtenidos por Figueroa *et al.* (2009) sugieren que la fitoestabilización debe ser monitoreada en todo momento, pues al emplear coberturas orgánicas (biopelículas o coberturas vegetales como pasto), se debe asegurar que prevalezcan las condiciones fisicoquímicas que propicien que los metales sigan asociados a F2, previniéndose que pasen a una fase más móvil (F1); estas coberturas impedirán el acceso de oxígeno y de agua infiltrada, evitando así la oxidación de sulfuros y por lo tanto, la generación de DAR y cambios en el pH que pudieran consumir los carbonatos.

En el presente trabajo se concluye que la presencia de biopelículas influyó en la reducción de la concentración de metales (Fe, Cu y Zn) asociados a la F3, y se favorece la asociación de estos metales a la F2; este cambio puede ser debido a las condiciones microareofílicas que se establecieron por el crecimiento de la biopelícula.

Respecto a los metales como Fe, Pb y Cu, la biopelícula no indujo ningún cambio significativo en la asociación entre las distintas fracciones (en comparación a las columnas control), solo para el Zn estos cambios fueron más evidentes.

## BIBLIOGRAFÍA

- Abollino O, Aceto M, Malandrino M, Mentasti E, Sarzanini C, Petrella F. 2002. Heavy metals in agricultural soil from Piedmont, Italy: distribution, speciation and chemometric data treatment. *Chemos.* 49:545-557
- Agnew M. 2000. Dry covers node: arid and semi-arid. Progress Report. INAP. February 20
- Alakangas L, Öhlander B. 2006. Formation and composition of cemented layers in low sulfide mine tailings, Lever, Sweden. *Environ Geol.* 50:809-819
- Alloway BJ. 1990. Heavy Metals in soils. Blackie and Son Ltd., Londres
- Apolkarpi J. 2004. Determination of carbonate and organic matter in Kigoma Bay and Luiche Platform Cores, Lake Tanganyika, East African Rift
- Basta NT, Ryan JA, Chaney RL. 2005. Trace element chemistry in residual-treated soil: key concepts and metal bioavailability. *J Environ Qual.* 34:49-63
- Benner SG, Gould WD, Blowes DW. 2000. Microbial populations associated with the generation and treatment of acid mine drainage. *Chem Geol.* 169:435-448
- Berger AC, Bethke CM, Krumhansl JL. 2000. A process model of natural attenuation in drainage from a historic mining. *Appl Geochem.* 15:655-666
- Blowes DW, Jambor JL, Hanton-Fonf CJ. 1998. Geochemical, mineralogical and microbiological characterization of a sulphide-bearing carbonate-rich gold mine tailings impoundment, Joutel, Québec. *Appl Geochem.* 13(6):687-705
- Calmano W, Ahlf W, Bening JC. 1992. Chemical mobility and bioavailability of sediment-bound heavy metals influence by salinity. *Hydrobiologia.* 235/236: 605-610
- Carrillo-Chávez A, Morton-Bermea O, González-Partida E, Rivas-Solórzano H, Oelsner G, García-Meza JV, Hernández E, Morales P, Cienfuegos. 2003. Environmental geochemistry of the Guanajuato mining district, Mexico. *Ores Geol Rev.* 23:277-297
- Castro-Larragoitia GJ. 2002. Efecto de la actividad minera sobre el medio ambiente en distritos mineros del centro-norte de México. Informe Técnico del proyecto CONACYT 25602-T. Instituto de Geología, UASLP
- Chapman BM, Jones DR, Jung RF. 1983. Processes controlling metal ion attenuation in acid mine drainage streams. *Geochimica et Cosmochimica Acta.* 47 (11):1957-1973
- Chlopecka A, Bacon JR, Wilson MJ, Kay J. 1996. Heavy metals in the environment: forms of Cd, Pb and Zn in contaminated soils from Southwest Poland. *J Environ Qual.* 25:69-79

- Comber SD, Gunn AM. and Whalley C. 1995 Comparison of the partitioning of trace metals in the Humber and Mersey estuary. *Marine Pollution Bull.* 30:851–860
- Davranche M, Bollinger JC, Bril H. 2000. Heavy metals desorption from synthesized and natural Fe and Mn oxyhydroxides: effect of reductive conditions. *J Coll Interface Sci.* 227:531-539
- Davranche M, Lacour S, Bordas F, Bollinger JC. 2003. An Easy Determination of the Surface Chemical Properties of Simple and Natural Solids. *J Chem Edu.* 80:76
- DOF (Diario Oficial de la Federación). 1993. Norma Oficial Mexicana NOM-053-ECO-1993. [www.ine.gob.mx/dgra/reglamentos](http://www.ine.gob.mx/dgra/reglamentos). Abril 20, 2006
- DOF (Diario Oficial de la Federación). 2000. Reglamento de la LGEEPA en Materia de Evaluación del Impacto Ambiental. [www.ine.gob.mx/dgra/reglamentos/iamb/reglamentoia.html](http://www.ine.gob.mx/dgra/reglamentos/iamb/reglamentoia.html). Abril 20, 2006
- DOF. 2004. NOM-141. Procedimiento para caracterizar los jales, así como las especificaciones y criterios para la caracterización y preparación del sitio; proyecto, construcción, operación y postoperación de presas de jales. México, DF.
- Doménech X. 1997. Química del suelo: el impacto de los contaminantes. Ed Miraguano, Madrid, 11-18, 29-52 y 119-122 pc
- Dorransoro C, Martin F, Ortiz I, García I, Simón M, Fernández E, Aguilar J, Fernández J. 2002. Migration of trace elements from pyrite tailings in carbonate soils. *J Environ Qual.* 31:829-835
- Douglas S, Beveridge TJ. 1998. Mineral formation by bacteria in natural microbial communities. *FEMS Microbiol Ecol.* 26(2):79-88
- DuMont M. 1988. New Mexico mine drainage treatment. In: Proceeding of the U.S EPAs, Forum on Remediation of CERCLA Mining Waste Sites, April 25, 1989, Ward, Colorado, p. 65-94
- Etchevers J. 1981. Interpretación de los análisis químicos del suelo. Centro de Edafología, Colegio de Postgraduados, Chapingo
- Figuroa CFE. 2007. Efecto de la superficie en la variabilidad mineralógica y fisicoquímica de tres presas de jales de Concepción del Oro, Zacatecas. Tesis de Maestría en Ingeniería de Minerales, Facultad de Ingeniería, Instituto de Metalurgia, UASLP, San Luis Potosí
- Figuroa CFE, Castro-Larragoitia J, Aragón-Piña A, García-Meza JV. 2009. Grass cover density and metal speciation in profiles of a tailings-pile from mining zones in Zacatecas, North-Central Mexico. *Environmental Geology*. En prensa/en línea

- Flores-Delgadillo L, Blas G, Hernández G, Alcalá R. 1998. Distribution and sequential extraction of some heavy metals from soils irrigated with wastewater from Mexico City. *Water Air Soil Pollut.* 98:105-117
- García-Meza JV. 1997. Diatomeas de una zona de jales mineros de Guanajuato. Tesis de Licenciatura. Facultad de Ciencias, UNAM. México DF
- García-Meza JV. 1999. Algas de jales mineros. Tesis de Maestría en Ciencias (Biología Vegetal). Facultad de Ciencias, UNAM. México DF
- García-Meza JV. 2003. Caracterización fisicoquímica de una muestra del desecho minero (jal) La Valenciana, Guanajuato, previa y posterior a bioensayos diagnósticos. Tesis de Doctorado en Ciencias (Ambiental). Facultad de Química, UNAM, México DF
- García-Meza JV. 2008. Autotrophic biofilm development on superficial samples of the gold-silver mine tailings: pioneers in mine tailings remediation? *Bull Environ Cont Toxicol.* 80(1):53-57
- García-Meza JV, Sosa L, Cano C, Ponce P, Ramos-Arroyo YR. 1995. Biotecnología ecológica para el tratamiento de residuos mineros. *Actas INAGEQ.* 1(1):175-180
- Gee C, Ramsey MH, Thornton I. 2000. Buffering from secondary minerals as a migration limiting factor in lead polluted soils at historical smelting sites. *Appl Geochem.* 16:1993-1199
- Hernández K, Castro-Larragoitia GJ. 2006. Caracterización Mineralógica y geoquímica de los residuos mineros de Concepción del Oro, Zacatecas. XV Congreso Nacional de Geoquímica (INAGEQ), San Luis Potosí
- Holmström H, Ljungberg J, Ekström M, Öhlander B. 1999. Secondary Cu enrichment in tailings at the Laver mine, Sweden. *Environ Geol.* 38:327-342
- INAP (Integrated National Adaptation Program). 2000. State of the Art review of dry covers applicable to arid/semiarid conditions
- INE (Instituto Nacional de Ecología). 2006. [www.ine.gob.mx](http://www.ine.gob.mx). Marzo, 2006
- INEGI (Instituto Nacional de Estadística, Geografía e Informática) 2005. Disco Compacto con cartas georeferenciadas del Distrito minero de Concepción del Oro, Zacatecas. México DF
- Kabata-Pendias A, Pendias H. 1992. Trace elements in soils and plants. 2nd edition. CRC Press. Boca Raton
- Kaplan Christiaen D, Arad S. 1987. Binding of heavy metals by algal polysaccharides. In Stadler T, Mollion J, Verdus MC, Karamanos Y, Moran H, Christiaen D (Eds.): *Algal Biotechnology*. Elsevier Applied Sciences, London, UK, pp 179-187

- Kimball BA, Broshears RE, McKnight DM, Bencala KE. 1994. Effects of in stream pH modification on transport of sulfide-oxidation products. En Berger AC, Bethke CM, Krumhanslb JL (ed.). A process model of natural attenuation in drainage from a historic mining district. *Appl Geochem*.15:655-666
- Kock D, Schippers A. 2006. Geomicrobiological investigation of two different mine waste tailings generating mine drainage. *Hidrometallurgy*. 83:167-175
- Kotoky P, Bora BJ, Baruah NK, Baruah J, Baruah P, Borah GC, 2003. Chemical fractionation of heavy metals in soils around oil installations. *Assam Chem Speciation Bioavailability*. 15:115-126
- Kuo S, Heilman PE, Baker AS. 1983. Distribution and form of copper, zinc, cadmium, iron and manganese in soils near a copper smelter. *Soil Sci*. 135:101–109
- Lara-Valenzuela C, Santana A, Monroy M. 2004. Desarrollo de cubiertas para presas de jales. Convención Nacional de la Asociación de Ingenieros de Minas, Metalurgistas y Geólogos de México, A.C. Distrito Sonora, Hermosillo. 22 p
- Lawrence JR, Swerhone GDW, Kwong YTJ. 1998. Natural attenuation of aqueous metal contamination by an algal mat. *Can J Microbiol*. 44:825-832
- Li XD, Coles BJ, Ramsey MH, Thornton I. 1995. Sequential extraction of soils for multielement analysis by ICP-AES. *Chem Geol*. 124:109-123
- Li XD, Wai OW, Li YS, Coles BJ, Ramsey MH, Thornton I. 2000. Heavy metal distribution in sediment profiles of the Pearl River estuary, South China. *Appl Geochem*. 15:567–581
- Liehr SK, Chen H-J, Lin S-H. 1995. Metal removal by algal biofilms. *Wat Sci Tech*. 30(11):59-68
- Lin Z. 1997. Mobilization and retention of heavy metals in mill-tailings from Garpenberg sulfide mines, Sweden. *Sci Tot Environ*. 198:13-31
- Ljungberg J, Öhlander B. 2001. The geochemical dynamics of oxidizing mine tailings at Laver, northern Sweden. *J Geochem Expl*. 74(1-3):57-72
- Martin ST. 2003. Precipitation and dissolution of iron and manganese oxides. Grassian VH (Ed), Chapter 4: Environmental Catalysis. Harvard University, Cambridge
- Martínez-Hernández K. 2005. Caracterización mineralógica y geoquímica de los residuos mineros de Concepción del Oro, Zacatecas. Tesis de Maestría en Geología Aplicada, Facultad de Ingeniería. UASLP, SLP
- Morgan JJ, Stumm W. 1995. Chemical processes in the environment, relevance of chemical speciation. In: Merian E (Ed) Metals and their compounds in the environment. VCH. Weinheim. Pp 68-101

- Munsell Color Soil Charts. 1980. Munsell Color Company Inc. Baltimore
- Ortiz-Monasterio P, Cortinas C, Maffey ML. 1987. Manejo de desechos industriales en México. Universo Siglo XXI. México DF
- Podda F, Zuddas P, Minacci A, Pepi M, Baldi F. 2000. Heavy metal co-precipitation with hidrozincita  $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$  from mine waters cause by photosynthetic microorganisms. *Appl Environ Microbiol.* 66(11):5092-5098
- Ponizovsky AA, Allen HE, Ackerman AJ. 2007. Copper activity in soil solutions of calcareous soils. *Environ Pollut.* 145:1-6
- Ramos L, González MJ, Hernandez ML. 1999. Sequential extraction of copper, lead, cadmium, and zinc in sediments from Ebro River (Spain): relationship with levels detected in earthworms. *Bull Environ Contam Toxicol.* 62:301-308
- Ramos-Arroyo YR. 1993. Algas resistentes a metales pesados con potencial en el tratamiento de desechos mineros. Tesis de Licenciatura. Facultad de Química. Universidad de Guanajuato. Guanajuato, México
- Ramos-Arroyo YR, Siebe-Grabach C. 2006. Estrategia para identificar jales con potencial de riesgo ambiental en un distrito minero: estudio de caso en el Distrito de Guanajuato, México. *Revista Mexicana Ciencias Geológicas* 23:54-74
- Ranville M, Rouge D, Flegel R. 2003. Metal attenuation at the abandoned Spenceville copper mine. *Appl Geochem.* 19:803–815
- Rodríguez ME, Cano C, Sosa L, Vega E, Obregón A, Amézquita F, Mendoza E. 1997. Silver resistance in fungi isolated from mine residues at Guanajuato, Mexico. 5th International Conference on Aquatic Ecosystem Health (abstracts). P:103
- Rodríguez RP, Morillo E, Madrid L, Undabeytia T, Maqueda C. 2003. Retention of copper by calcareous soil and its textural fraction: influence of amendment with two agroindustrial residues. *Eur J Soil Sci.* 54(2):401-409
- Sánchez BI. 2003. Determinación de Metales pesados en suelos de Medina del campo (Valladolid): contenido extraíbles, niveles de fondo y de referencia. Tesis Doctoral en química analítica. Facultad de Ciencias, Universidad de Valladolid, Valladolid
- Schippers A, Jozsa P, Kovacs ZM, Jelea M, Sand W. 2001. Large-scale experiments for microbiological evaluations of measures for safeguarding sulfidic mine waste. *Waste Manag.* 21:139-146
- Schmitt HW, Sitcher H. 1995. Heavy metal compounds in the soil. In: Merian, E. (Ed) Metals and their compounds in the environment. VCH. Pp 311-331



- SEDESOL-INE (Secretaría de Desarrollo Social e Instituto Nacional de Ecología). 1994. Informe de la situación general en materia de equilibrio ecológico y protección al ambiente 1993-1994. México DF
- Smith KS. 1991. Factors Influencing Metal Sorption onto Iron-rich Sediment in Acid-Mine Drainage, Tesis de Doctorado, Colorado School of Mines, Golden, Co.
- Soil Survey Manual. 1951. Unites United States Department of Agriculture
- Steffen RK. 1989. Draft acid rock drainage technical guide. En: Acid mine drainage prediction, Technical Document, US Environmental Protection Agency. December 1994
- Stein JR (Ed). 1973. Handbook of phycological methods: culture methods and growth measurements. Cambridge University Press, Cambridge. Pp 7-24
- Swanson T, Vighi M. 1998. Regulating chemical accumulation in the environment: the integration of toxicology and economics in environmental policy-making. Cambridge University Press. Cambridge
- Tessier A, Campbell PGC, Bisson M. 1979. Sequential extraction procedure for speciation of particulate trace metals. *Anal Chem.* 5(7):844-851
- Trzcińska M, Pawlik-Skowrońska B. 2008. Soil algal communities inhabiting zinc and lead mine spoils. *J App Phycol.* 20:341-348
- Ure AM, Quevauviller PH, Muntau H, Griepink B. 1992. Speciation of heavy metals in soils and sediments: an account of the improvement and harmonization of extraction techniques washing undertaken under the auspices of the BCR of the commission of the European Communities. *Intern J Environ Anal Chem.* 51:135-151
- Winderlund A, Shcherbakova E, Carlsson E, Holmström H, Öhlander B. 2005 Laboratory study of calcite-gypsum interactions in a flooded tailings impoundment at the Kristineberg Zn-Cu mine, northern Sweden. *Appl Geochem.* 20:973-987
- Yuan C, Jiang G, Liang L, Jin X, Shi J. 2004. Sequential extraction of Some Heavy Metals in Haihe River Sediments, People's Republic of China. *Bull Environ Contam Toxicol.* 73:59-66

## ANEXO: POTENCIAL DE NEUTRALIZACIÓN (PRESENCIA DE CARBONATOS POR EFERVESCENCIA)

El PN es la capacidad que tiene un mineral para neutralizar los ácidos y se determina por una titulación ácido–base. El PN sirve como referencia para predecir el DAR.

1. Agregar unas gotas de HCl al 25% a 1 o 2 g de muestra pulverizada sobre un vidrio de reloj o un pedazo de papel aluminio.
2. Observe el grado de reacción y asigne un grado de efervescencia como “nulo, poco, moderado o fuerte”
3. Pese aproximadamente 2 g de muestra pulverizada en un matraz erlenmeyer de 250 ml y agregue aproximadamente 90 ml de agua destilada
4. Al principio de la prueba (tiempo = 0 h.) agregue un volumen de HCl 1.0 N estandarizado según el grado de efervescencia como sigue:

Rango de efervescencia	Volumen de HCl 1.0 N (ml)	
	Tiempo = 0 h	Tiempo = 2 h
Nulo	1.0	1.0
Poco	2.0	1.0
Moderado	2.0	2.0
Fuerte	3.0	2.0

5. Coloque el matraz en un aparato de agitación, manteniendo temperatura ambiente. Después de aproximadamente 2 h, agregue la segunda cantidad de ácido según lo indicado en la tabla.
6. Después de aproximadamente 22 h, mida el pH de la pulpa. Si es mayor de 2.5, agregue un volumen medido de HCl 1.0 N para llevar el pH en el rango 2.0 a 2.5. Si el pH es menor de 2.0, demasiado ácido fue agregado en los pasos 2 y 3. en este caso repita la prueba agregando un volumen menor de HCl.
7. Después de 24 horas, detenga la prueba y agregue agua destilada al matraz hasta alcanzar un volumen de aproximadamente 125 ml. Mida y registre el pH, cerciorándose de que esta en el rango requerido de 2.0 a 2.5
8. Titule el contenido del frasco a un pH de 8.3 con NaOH 0.5 N o 0.1N estandarizado
9. Calcule el PN de la muestra como sigue:

$$PN(KgCaCO_{3eq}) = \frac{N \times ml \overline{HCl} \mp N \times ml \overline{NaOH}^-}{pesodemuestra \times 50}$$

