

Artículo publicado en el Repositorio Institucional del IMTA

<i>Título</i>	Simulación de los procesos geoquímicos en jales mineros.
<i>Autor / Adscripción</i>	Yann René Ramos Arroyo Universidad de Guanajuato, México  Anne M. Hansen Instituto Mexicano de Tecnología del Agua  Christina Siebe Grabach Universidad Nacional Autónoma de México
<i>Publicación</i>	Ingeniería Hidráulica en México, 21(3): 87-100
<i>Fecha de publicación</i>	2006
<i>Resumen</i>	Para conocer el comportamiento de drenajes ácidos de residuos mineros se modelaron los procesos geoquímicos que controlan la solubilidad de elementos potencialmente tóxicos (EPT): As, Cu, Pb y Zn en depósitos de jales. Se utilizó el programa de equilibrio hidrogeoquímico PHREEQC2, utilizando datos de la composición de un yacimiento epitermal del distrito minero de Guanajuato, México. Los drenajes ácidos de minas podrían controlarse añadiendo las cantidades adecuadas de calcita y metano para lograr la neutralización y un pH adecuado que permita la adsorción y/o precipitación de EPT
<i>Identificador</i>	<a href="http://hdl.handle.net/123456789/806">http://hdl.handle.net/123456789/806</a>

# Simulación de los procesos geoquímicos en jales mineros

Yann René Ramos-Arroyo

Universidad de Guanajuato, México

Anne M. Hansen

Instituto Mexicano de Tecnología del Agua

Christina Siebe-Grabach

Universidad Nacional Autónoma de México

*Para conocer el comportamiento de drenajes ácidos de residuos mineros se modelaron los procesos geoquímicos que controlan la solubilidad de elementos potencialmente tóxicos (EPT): As, Cu, Pb y Zn en depósitos de jales. Se utilizó el programa de equilibrio hidrogeoquímico PHREEQC2, utilizando datos de la composición de un yacimiento epitermal del distrito minero de Guanajuato, México. Estas simulaciones describen el potencial de acidificación y liberación de EPT al oxidarse los sulfuros. Se simularon adiciones secuenciales de calcita para probar el efecto del pH en los procesos que controlan la solubilidad de los EPT (precipitación de fases secundarias y/o adsorción en la superficie de ferrihidrita). Los resultados indican que la solubilidad de arsénico es controlada por adsorción en ferrihidrita a pH ácido, y se desorbe a pH neutro y alcalino. El cobre es controlado por adsorción hasta pH 3.7 por precipitación de brocantita  $[Cu_4(OH)_6SO_4]$  entre valores de pH 3.7 y 7, y de malaquita  $[Cu_2(OH)_2CO_3]$  a pH mayor. El plomo es poco soluble, a pH ácido precipita como anglesita  $[PbSO_4]$ , arriba de pH 6.5 se adsorbe en ferrihidrita, mientras que a pH mayor a siete precipita como  $Pb(OH)_2$ . El zinc permanece disuelto a pH menor a 6.5 y precipita como  $Zn(OH)_2$  a pH superior a 6.5. La reacción de sulfato-reducción causa la precipitación de sulfuros como pirita, calcopirita, galena y esfalerita. Los drenajes ácidos de minas podrían controlarse añadiendo las cantidades adecuadas de calcita y metano para lograr la neutralización y un pH adecuado que permita la adsorción y/o precipitación de EPT.*

**Palabras clave:** procesos geoquímicos, "jales", drenajes ácidos de mina, elementos con potencial tóxico, adsorción, sulfato-reducción, simulación geoquímica.

## Introducción

La disposición final de los residuos mineros (jales) ocasiona muchos problemas ambientales (Plumlee, 1999). Uno de los más importantes es la producción de drenajes ácidos y la liberación de elementos potencialmente tóxicos (EPT) hacia los diversos compartimentos del ambiente (biota, agua subterránea, atmósfera). Los depósitos mineros pueden contener concentraciones de EPT por encima de los niveles de fondo regionales, dado que algunos de éstos se introducen durante el proceso de beneficio (en amalgamación se utiliza mercurio, sulfato de cobre y ácido sulfúrico), o bien, porque no es redituable extraer la totalidad de los metales contenidos en el mineral.

Al exponer a la intemperie minerales provenientes de yacimientos subterráneos, formados en condiciones reductoras, e incrementar sus áreas superficiales activas por medio de la molienda, se favorecen los procesos de intemperismo. La exposición a la atmósfera propicia la oxidación de sulfuros metálicos, generando acidez y liberando a los EPT a las fases acuosas, degradando la calidad del agua y del suelo local (Moore y Luoma, 1990; Dudka y Adriano, 1997; Gray, 1997; Larocque y Rasmussen, 1998).

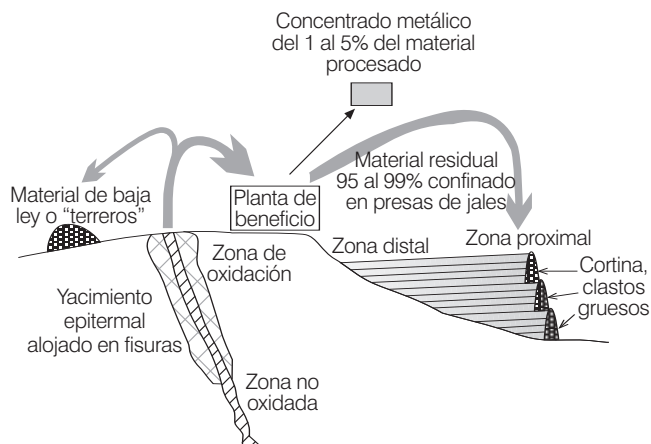
El distrito minero de Guanajuato ha tenido actividad desde 1550 y según la historia de extracción existen aproximadamente 95 millones de toneladas (Mt) de residuos de las actividades de extracción y beneficio (Ra-

mos-Arroyo *et al.*, 2004). Las concentraciones tanto de sulfuros metálicos (con capacidad para generar acidez y liberar EPT) como de calcita (con capacidad de neutralización) en los jales son reflejo de las condiciones geológicas de los yacimientos de origen. En el distrito hay tres sistemas de vetas epitermales: La Luz, La Sierra y la Veta Madre, cada uno con una geología característica. Los yacimientos más profundos tienen mayores concentraciones de sulfuros metálicos y, por lo tanto, mayor capacidad de generar acidez que los yacimientos someros, los que se encuentran oxidados (Randall-Roberts *et al.*, 1994).

En la ilustración 1 se esquematiza la generación de jales para yacimientos epitermales. La permeabilidad de las rocas encajonantes favorece la infiltración natural de agua y oxígeno a los yacimientos, formándose una zona de oxidación natural que se extiende a profundidad. En los yacimientos, los EPT se encuentran principalmente como sulfuros metálicos en las zonas no oxidadas a profundidad, y como óxidos, carbonatos y sulfatos en zonas someras oxidadas.

Las compañías mineras extraen materiales tanto de las zonas de oxidación como de las no oxidadas. Los materiales con bajas leyes (concentraciones) en los metales de interés (oro, plata, cobre, plomo o zinc en los yacimientos mexicanos) son segregados físicamente y depositados como terreros; los minerales con buenas leyes son beneficiados para extraer los metales económicos. En el beneficio se recupera un concentrado metálico menor al 5% del volumen procesado; el material residual es depositado en presas de jales. En sitios con relieve abrupto, como los distritos epitermales de México, los jales se depositan por el método aguas arriba, el cual consiste en la construcción de una cortina de re-

**Ilustración 1. Esquema de la generación de jales de yacimientos minerales (de Ramos-Arroyo *et al.*, 2004).**



tención con clastos gruesos para permitir el libre drenaje de los jales (AIMMGM, 1993). Al depositarse los jales, se desarrollan dos zonas con propiedades contrastantes: una zona próxima a la cortina de textura arenosa, bien aireada y drenada con condiciones oxidantes en la superficie, y la otra zona, conocida como zona distal a la cortina de retención, con textura arcillosa y donde se presentan condiciones reductoras.

Los objetivos de este trabajo fueron a) revisar los principales procesos geoquímicos que ocurren en los depósitos de jales mineros, así como las condiciones y factores que los controlan; b) simular estos procesos en función de la mineralogía de yacimientos epitermales del distrito minero de Guanajuato, y c) proponer medidas de control de drenajes ácidos de minas para disminuir los riesgos de liberación de acidez y EPT.

### Procesos geoquímicos en jales

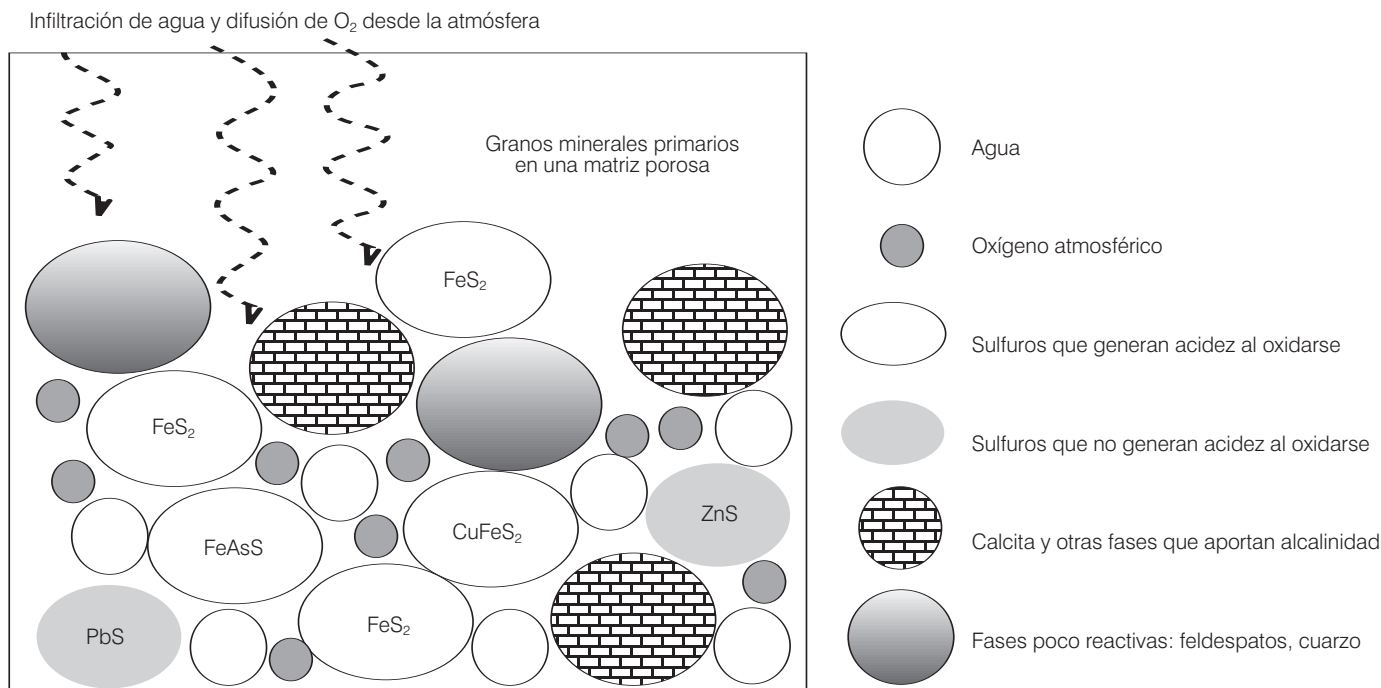
Las interacciones entre fases minerales que coexisten en un depósito de jales se representan en la ilustración 2. Estas fases pueden clasificarse según su origen y reactividad en:

- Sulfuros que generan acidez al oxidarse (pirita:  $\text{FeS}_2$ , calcopirita:  $\text{CuFeS}_2$  y arsenopirita:  $\text{FeAsS}$ ).
- Sulfuros que no generan acidez al oxidarse (galena:  $\text{PbS}$  y esfalerita:  $\text{ZnS}$ ).
- Minerales que neutralizan acidez (calcita:  $\text{CaCO}_3$  y plagioclasas).
- Minerales poco reactivos (feldespatos y cuarzo).
- Fases sólidas secundarias (carbonatos, oxihidróxidos y sulfatos).

Los procesos que ocurren en los depósitos de jales son:

1. Oxidación de sulfuros. Puede liberar acidez, altas concentraciones de sulfatos y EPT a la fase acuosa.
2. Sulfato reducción. Controla la solubilidad de los EPT al precipitarlos como sulfuros secundarios; además, consume protones incrementando el pH.
3. Neutralización de acidez por calcita. El equilibrio entre protones, y los carbonatos y bicarbonatos es el más importante, ya que regula el pH y tiene influencia directa sobre la precipitación y la adsorción de EPT (Walton-Day, 1999).
4. Precipitación de EPT como sulfatos o carbonatos a pH alcalino. Esta reacción puede ser reversible bajo condiciones ácidas.
5. Adsorción de EPT en la superficie de ferrihidrita y otros oxihidróxidos. Esta reacción puede ser reversible bajo condiciones reductoras.

**Ilustración 2. Interacciones entre fases minerales que coexisten en un depósito de jales con el agua y el oxígeno atmosféricos.**



### 1. Oxidación de sulfuros y generación de acidez

En la zona superficial de los jales, la fase gaseosa de los poros tiene un porcentaje de oxígeno similar al atmosférico (21%); a mayor profundidad disminuye este porcentaje. El flujo de oxígeno en los jales es controlado por el tamaño de las partículas y por el grado de saturación de agua en los poros. Otro factor que limita el aporte de oxígeno es el metabolismo microbiano. Al consumirse todo el oxígeno empiezan a dominar otros microorganismos

que utilizan diferentes agentes oxidantes. En el cuadro 1 se muestra la secuencia de consumo de agentes oxidantes por el metabolismo microbiano en jales mineros (Walton-Day, 1999; Froehlich *et al.*, 1979), así como las reacciones químicas (ecuaciones 1 a 6) y la energía libre de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ) correspondientes.

La generación de acidez en depósitos de jales es controlada por la oxidación de pirita, que es el sulfuro que se encuentra en mayores concentraciones en las vetas (Plumlee, 1999). Es un proceso muy complejo, en el

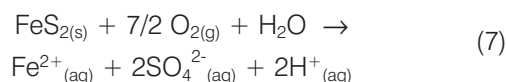
**Cuadro 1. Procesos de oxidación de materia orgánica, adaptados de Walton-Day (1999) y Froehlich *et al.* (1979).**

	Proceso	Reacción	$\Delta G^\circ$ (kJ/mol glucosa)
Ecuación (1)	Reducción de oxígeno	$\text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	- 3190
Ecuación (2)	Reducción de manganeso	$\text{CH}_2\text{O} + 2\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ \rightarrow 2\text{Mn}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$	-3090 Birnessita -3050 Nstutita -2920 Pirolusita
Ecuación (3)	Reducción del nitrato	$2\text{CH}_2\text{O} + \text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} + 2\text{CO}_2$	-2750
Ecuación (4)	Reducción del hierro	$\text{CH}_2\text{O} + 4\text{FeOOH}(\text{s}) + 8\text{H}^+ \rightarrow 4\text{Fe}^{2+} + 7\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$	- 1410 hematita - 1330 FeOOH
Ecuación (5)	Sulfato reducción	$\text{CH}_2\text{O} + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+ \rightarrow \text{HS}^- + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{CO}_2$	-380
Ecuación (6)	Fermentación de metano	$\text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}_2$	-350

\*  $\Delta G^\circ$ : energías libres de formación.

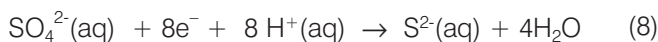
que intervienen factores mineralógicos (abióticos) y microbiológicos (bióticos). El agente oxidante de la oxidación abiótica es el oxígeno y el de la biótica, el ión férrico disuelto (Baker y Banfield, 2003).

La oxidación biótica se produce a pH menor a cuatro y es realizada por comunidades bacterianas, siendo predominante la especie *Acidithiobacillus ferrooxidans* (Baker y Banfield, 2003). La tasa de oxidación biótica es de uno a cinco órdenes de magnitud mayor que la abiótica (Singer y Stumm, 1970). La oxidación abiótica de pirita, que ocurre a pH mayor a cuatro, se favorece con un balance adecuado de agua y oxígeno, según se aprecia en la ecuación (7) (Plumlee, 1999):



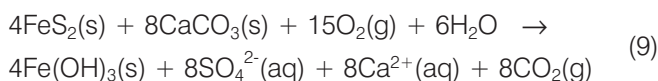
## 2. Sulfato-reducción

En ausencia de oxígeno en los jales (zonas profundas o con saturación de agua en los poros) puede revertirse el proceso de oxidación y producirse sulfato-reducción; ésta se favorece por la presencia de altas concentraciones de sulfato en los jales y por la acumulación de materia orgánica (Langmuir, 1997). En condiciones reductoras, la bacteria *Desulfovibrio desulfuricans* juega un papel muy importante en la sulfato-reducción (Fortin et al., 1996). La reducción bacteriana de sulfatos consume protones, según se aprecia en la ecuación (8):



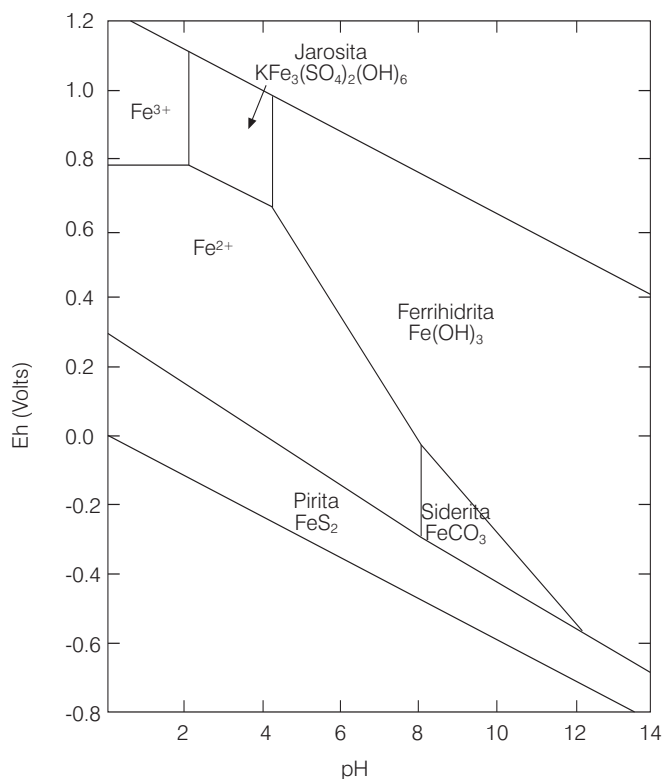
## 3. Neutralización de acidez

En muchos depósitos minerales, los sulfuros se encuentran junto con carbonatos y/o aluminosilicatos, que tienen capacidad de neutralizar la acidez liberada por la oxidación. Para simplificar los cálculos en la modelación geoquímica, se considera que sólo la pirita genera acidez y sólo la calcita la neutraliza. La reacción total es la siguiente (Plumlee, 1999):



La calcita tiene una tasa de disolución promedio de  $1 \times 10^{-5} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$  (Chou et al., 1989), que es cuatro órdenes de magnitud mayor que la de pirita ( $5.3 \times 10^{-9} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ), por lo que la primera se intertemperiza mucho más rápido que la segunda.

Ilustración 3. Diagrama de pH-Eh para mostrar los campos de estabilidad de fases de hierro ( $a\text{Fe}^{2+}=a\text{K}^+=10^{-4}\text{M}$ ;  $a\text{SO}_4^{2-}=10^{-2}\text{M}$ ). Adaptada de Deutsch (1997).



La evolución de la mineralogía en un depósito de jales depende del pH, del potencial redox y de las concentraciones de sustancias disueltas. En la ilustración 3 se muestra un diagrama de la estabilidad de fases de hierro en función del pH y el potencial redox.

Se aprecia que la pirita es estable bajo condiciones reductoras. La ferrihidrita es el principal producto de la oxidación de la pirita (junto con el yeso si hay neutralización por carbonatos). La presencia de altas concentraciones de sulfato en condiciones ácidas favorece la formación de jarosita.

## 4. Precipitación de EPT como sulfatos o carbonatos

Uno de los procesos geoquímicos que controla la concentración de elementos traza en solución es la precipitación de fases sólidas que los contienen. La factibilidad de que precipite una fase sólida desde una disolución puede estimarse a través del producto de actividad iónica (PAI), el cual se define como:

$$\text{PAI} = \log_{10} [\text{anión}] [\text{catión}] / \text{Kps}_{\text{fase sólida}} \quad (10)$$

Como criterios de precipitación se utiliza:

- Si  $PAI < 0$ , el mineral se encuentra subsaturado y puede disolverse.
- Si  $PAI = 0$ , se encuentra en equilibrio con la solución.
- Si  $PAI > 0$ , el mineral puede precipitarse, ya que se encuentra sobresaturado.

Existen en la literatura numerosas bases de datos sobre productos de solubilidad. Los códigos de especiación geoquímica tienen compilaciones de esas bases de datos y proporcionan la opción de mostrar las fases sólidas y las cantidades que podrían precipitar.

#### 5. Adsorción de EPT en la superficie de ferrihidrita y otros oxihidróxidos

La adsorción es la acumulación neta de materia en la interfase entre una fase sólida y una acuosa; difiere de la precipitación en que no se desarrolla una estructura molecular tridimensional (Stumm y Morgan, 1981). La adsorción ocurre cuando un ión o molécula disueltos son fijados en un sustrato sólido. La coprecipitación se da cuando una especie disuelta se incorpora como un componente menor al precipitar una fase sólida (Spósito, 1989).

Los procesos de adsorción son debidos en gran parte a las propiedades fisicoquímicas de las superficies de oxihidróxidos de hierro y manganeso. Los óxidos hidratados de hierro y de manganeso son comunes en suelos y sedimentos; donde las condiciones no son fuertemente reductoras se presentan como costras y agregados alrededor de granos de silicatos y como partículas

de óxidos con elevadas áreas superficiales (del orden de 200 a 600  $m^2 g^{-1}$ ) (Stumm y Morgan, 1981).

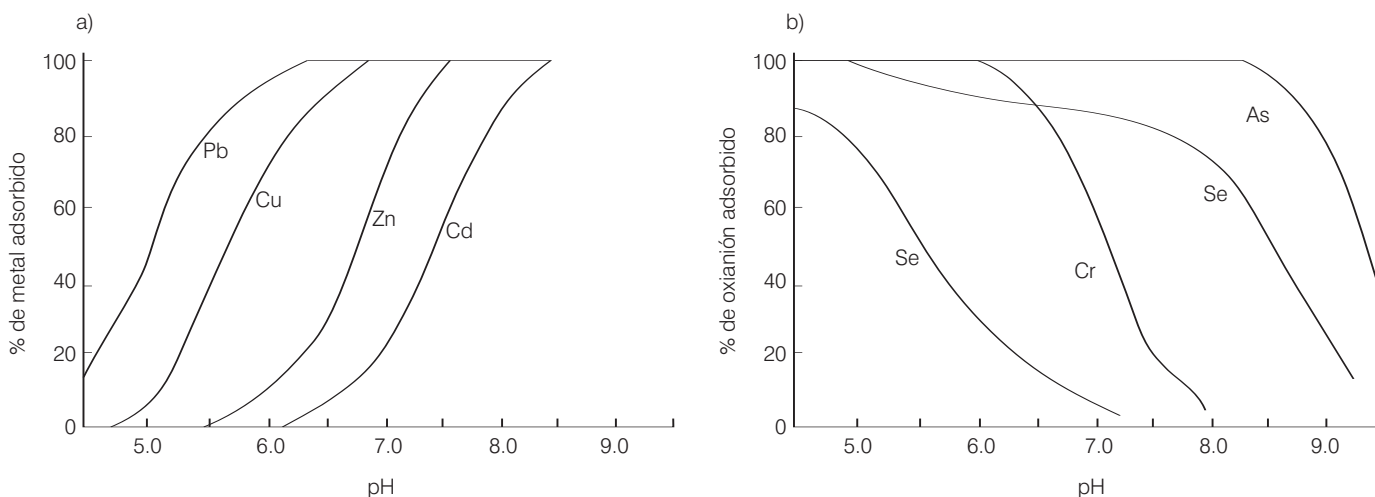
Las superficies de los óxidos y arcillas desarrollan carga eléctrica por dos vías principales: por sustituciones isomórficas de iones con valencia diferente o por reacciones de los grupos funcionales de la superficie con iones en la solución con la que están en contacto. Todas las superficies de los óxidos minerales presentan una variación de la carga en función del pH; estas variaciones se producen por la protonación o desprotonación de los grupos funcionales; cuando una superficie tiene igual porcentaje de grupos funcionales tanto protonados como desprotonados, no hay carga. El pH al que se produce esta ausencia de carga y en el que cambian de carga las superficies se le conoce como punto de carga cero.

La concentración de metales y oxianiones de As y Se es controlada por procesos de adsorción. Si los óxidos se disuelven debido al cambio de condiciones redox, los metales adsorbidos son liberados y posteriormente permanecen en solución, o son precipitados si es que las concentraciones disueltas exceden las que determina el producto de solubilidad de alguna fase secundaria.

En la ilustración 4 se muestran las tendencias de adsorción tanto para a) cationes, como para b) oxianiones. A pH ácido, los cationes no se adsorben, debido a que las superficies se encuentran protonadas y, por lo tanto, tienen carga positiva; a pH alcalino, la carga en la superficie es negativa y se adsorben los cationes. El comportamiento de los oxianiones es inverso, debido a la existencia de cargas en superficie anteriormente descrita.

Existen diversos modelos de adsorción que consideran las interacciones entre fases acuosas y superficies

**Ilustración 4. Tendencias de adsorción en superficie de ferrihidrita para a) cationes ( $5 \times 10^{-5} M$ ) y b) oxianiones ( $5 \times 10^{-5} M$ ) (adaptada de Smith, 1999).**



sólidas, además de iones en solución tanto libres como en forma de complejos, pares iónicos e hidratados. Dzombak y Morel (1990) publicaron una compilación de las constantes de adsorción en ferrihidrita  $[\text{Fe}(\text{OH})_3]$ .

### Condiciones de sitio que influyen en los procesos geoquímicos

La oxidación es el factor limitante para la transformación de metales y oxianiones a especies móviles; la evolución de las especies químicas depende de las condiciones redox y del pH de los jales. De acuerdo con Ritchie (1994), el aporte de oxígeno puede ser por tres mecanismos: advección de oxígeno disuelto en agua de infiltración (concentración máxima en agua  $10 \text{ g L}^{-1}$  a  $25^\circ$ , APHA-AWWA-WPCF, 1975); difusión en gases de poro (cerca de la superficie existen los mismos niveles que en la atmósfera, es decir, 21% en el gas de poro); convección. Las texturas gruesas favorecen más los procesos de convección y en tamaños de grano fino es más favorable la difusión (LeFebvre *et al.*, 2001).

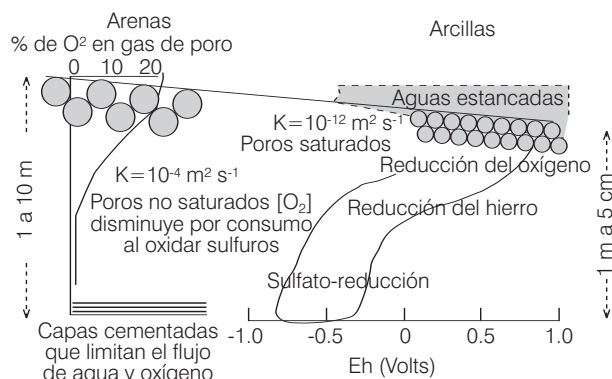
La infiltración de agua de lluvia, aparte de favorecer el aporte de agua y oxígeno, arrastra sustancias disueltas que pueden precipitarse y forma minerales secundarios, principalmente yeso ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), ferrihidrita  $[\text{Fe}(\text{OH})_3]$ , jarosita  $[\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_6\text{SO}_4]$  y schwertmanita  $[\text{KFe}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2]$ . Estos precipitados llegan a formar capas cementadas impermeables, impidiendo la difusión de oxígeno (McSweeney y Madison, 1988; Blowes *et al.*, 1991). La formación de estas capas cementadas es favorecida por estratos ricos en calcita, ya que favorecen la hidrólisis del ión férrico en solución (Dold y Fontboté, 2001).

En la superficie de los jales se encuentran dos zonas con condiciones redox contrastantes (ilustración 5). En la zona próxima a la cortina del depósito, la textura es arenosa con buena permeabilidad ( $K=10^{-4} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ) (Blowes y Jambor, 1990) y los poros se encuentran no saturados; las concentraciones de oxígeno en el gas de poro disminuyen desde los niveles atmosféricos (21%) hasta agotarse por la oxidación de pirita. La extensión del frente de oxidación depende del tiempo que llevan los residuos expuestos a la atmósfera y puede variar desde pocos metros hasta decenas de metros, según la profundidad a la que se forman las capas cementadas.

La zona distal a la cortina tiene textura arcillosa. Estas texturas se caracterizan por una muy baja permeabilidad (e.g.  $K=10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ) e inundaciones durante eventos de lluvia (Blowes y Jambor, 1990).

En ausencia de materia orgánica, el agua estancada se encuentra a nivel de saturación de oxígeno por el mezclado con aire o la presencia de algas, que liberan

**Ilustración 5. Contraste entre las zonas arenosas y arcillosas en los jales y perfiles representativos de oxígeno para zonas arenosas y del potencial redox en zonas arcillosas (adaptada de Walton-Day, 1999).**



oxígeno durante la fotosíntesis. En presencia de materia orgánica, el crecimiento microbiano causa el consumo de oxígeno disuelto, disminuyendo el potencial redox. En la ilustración 5 se aprecia un perfil teórico del potencial redox para esta zona, donde por el consumo de oxígeno dominan ambientes reductores a pocos centímetros de profundidad. Bajo estas condiciones se pueden formar sulfuros secundarios debido a la reducción de los oxihidróxidos de hierro y al proceso de sulfato-reducción.

### Delimitación de los escenarios de simulación con el código PHREEQC2

El código PHREEQC2 (Parkhurst y Appelo, 1999) permite conocer la especiación en fase acuosa y simular reacciones en condiciones de equilibrio para fases sólidas, acuosas y gaseosas. En las simulaciones pueden conocerse las cantidades de minerales que precipitan y la distribución de especies disueltas o adsorbidas en superficies de oxihidróxidos. En el cuadro 2 se muestran las reacciones que fueron simuladas bajo diferentes escenarios.

Como archivo de entrada para el programa PHREEQC2 se consideró una muestra con muy altas concentraciones de metales y arsénico (cuadro 3), tal como fue encontrada en una mina de la parte central de la Veta Madre en Guanajuato, Guanajuato, México (Ramos-Arroyo, 2004). Esta simulación representa condiciones extremas de acidificación y liberación de EPT en jales de distritos epitermales, y permite conocer el potencial de riesgo de contaminación en estas zonas. Los jales son en esencia el mismo material de la veta, pero empobrecidos en sulfuros y concentración de algunos metales. Sin embargo, algunos depósitos antiguos de jales del

**Cuadro 2. Reacciones utilizadas en las simulaciones de los procesos geoquímicos en jales mineros. Constantes de Eary (1999).**

Mineral	Reacción	Log K 25°C (Kcal mol <sup>-1</sup> )
Oxidación (Ox.) de pirita por O <sub>2</sub>	$\text{FeS}_{2(s)} + \text{H}_2\text{O} + 7/2 \text{O}_{2(aq)} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$	-18.47
Ox. de pirita por Fe <sup>3+</sup>	$14 \text{Fe}^{3+} + \text{FeS}_{2(s)} + 8\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{SO}_4^{2-} + 15\text{Fe}^{2+} + 16\text{H}^+$	96.78
Ox. esfalerita	$\text{ZnS}_{(s)} + 2\text{O}_{2(aq)} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{O}_4^{2-} \text{ (covelita)}$	-11.61
Ox. calcopirita	$\text{CuFeS}_{2(s)} + 4 \text{O}_{2(aq)} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{Cu}^{2+} + 2\text{SO}_4^{2-}$	-35.27
Ox. Galena PbS	$\text{PbS} + 2 \text{O}_2 \rightarrow \text{PbSO}_4$	-12.78
Ox. FeAsS	$\text{FeAsS} + 3.5 \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{HAsO}_4^{2-} + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+$	-36.49
Anglesita	$\text{PbSO}_4 = \text{Pb}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$	-7.79
Brocantita	$\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4 + 6 \text{H}^+ = 4 \text{Cu}^{2+} + 6\text{H}_2\text{O} + \text{SO}_4^{2-}$	15.34
CaCO <sub>3</sub> pH<6	$\text{CaCO}_3 + 2 \text{H}^+ = \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_{2(g)} + \text{H}_2\text{O}$	9.69
CaCO <sub>3</sub> 6-9	$\text{CaCO}_3 + \text{H}^+ = \text{Ca}^{2+} + \text{HCO}_3^-$	1.855
Cd(OH) <sub>2</sub>	$\text{Cd}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ = \text{Cd}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O}$	13.65
Cerussita	$\text{PbCO}_3 = \text{Pb}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	-13.13
Ferrihidrita	$\text{Fe}(\text{OH})_3 + 3 \text{H}^+ = \text{Fe}^{3+} + 3 \text{H}_2\text{O}$	4.89
Goethita	$\text{FeOOH} + 3 \text{H}^+ = \text{Fe}^{3+} + 2 \text{H}_2\text{O}$	0.5
Yeso	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = \text{Ca}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 2 \text{H}_2\text{O}$	-4.58
Jarosita - K	$\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 + 6 \text{H}^+ = \text{K}^+ + 3 \text{Fe}^{3+} + 2 \text{SO}_4^{2-} + 6 \text{H}_2\text{O}$	9.21
Malaquita	$\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3 + 2 \text{H}^+ = 2 \text{Cu}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_3^{2-}$	-5.18
Otavita	$\text{CdCO}_3 = \text{Cd}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	-13.74
Smithsonita	$\text{ZnCO}_3 = \text{Zn}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	-10.0
Zn(OH) <sub>2</sub>	$\text{Zn}(\text{OH})_2 + 2 \text{H}^+ = \text{Zn}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O}$	12.2
Pirita	$\text{FeS}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{Fe}^{2+} + 2\text{HS}^-$	-18.48
Esfalerita	$\text{ZnS} + \text{H}^+ = \text{Zn}^{2+} + \text{HS}^-$	-11.62
Calcopirita	$\text{CuFeS}_2 + 2\text{H}^+ = \text{Cu}^{2+} + \text{Fe}^{2+} + 2\text{HS}^-$	-35.27
Galena	$\text{PbS} + \text{H}^+ = \text{Pb}^{2+} + \text{HS}^-$	-12.78
Arsenopirita	$\text{FeAsS} + 3\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+ + \text{e}^- = \text{H}_3\text{AsO}_3 + \text{HS}^- + 2\text{H}^2 + \text{Fe}^{2+}$	-36.52 <sup>1</sup>
Ads AsO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	$\text{Hfo\_wOH}^0 + \text{AsO}_4^{3-} + 3\text{H}^+ = \text{Hfo\_wH}_2\text{AsO}_4^0 + \text{H}_2\text{O}$	29.31
Ads HAsO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	$\text{Hfo\_wOH}^0 + \text{HAsO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ = \text{Hfo\_wHAsO}_4^- + \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$	23.51
Ads H <sub>2</sub> AsO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	$\text{Hfo\_wOH}^0 + \text{AsO}_4^{3-} = \text{Hfo\_wAsO}_4^{3-}$	10.58
Ads Cu - d <sup>2</sup>	$\text{Hfo\_wOH}^0 + \text{Cu}^{2+} = \text{Hfo\_wOCu}^+ + \text{H}^+$	0.6
Ads Cu - f <sup>2</sup>	$\text{Hfo\_sOH}^0 + \text{Cu}^{2+} = \text{Hfo\_sOCu}^+ + \text{H}^+$	2.85
Ads Pb-d <sup>2</sup>	$\text{Hfo\_wOH}^0 + \text{Pb}^{2+} = \text{Hfo\_wOPb}^+ + \text{H}^+$	0.3
Ads Pb-f <sup>2</sup>	$\text{Hfo\_sOH}^0 + \text{Pb}^{2+} = \text{Hfo\_sOPb}^+ + \text{H}^+$	4.71
Ads Zn -d <sup>2</sup>	$\text{Hfo\_wOH}^0 + \text{Zn}^{2+} = \text{Hfo\_wOZn}^+ + \text{H}^+$	-1.99
Ads Zn -f <sup>2</sup>	$\text{Hfo\_sOH}^0 + \text{Zn}^{2+} = \text{Hfo\_sOZn}^+ + \text{H}^+$	0.97

<sup>1</sup> Pokroski et al. (2002).

<sup>2</sup> Hfo\_wOH<sup>0</sup> se refiere a la superficie de ferrihidrita.

distrito de Guanajuato tienen concentraciones de sulfuros metálicos muy similares a las que tiene el material de las vetas, por lo que las concentraciones de metales y acidez en los lixiviados son equivalentes.

Para conocer los procesos de acidificación, el potencial de neutralización y la distribución de los metales y el arsénico en los efluentes de residuos mineros, y de esta manera proponer un tratamiento de los mismos, se realizaron las siguientes simulaciones:

Escenario 1. Para observar el potencial de acidificación del sistema, se agregó oxígeno en forma secuencial, mismo que se fue consumiendo por la oxidación de los sulfuros del conjunto mineralógico. La oxidación completa requirió de un total de 8.15 moles de oxígeno y la simulación se realizó agregando hasta un total de 10 moles.

Escenario 2. Para simular la neutralización de la acidez generada por la oxidación, se simuló la adición secuencial de calcita hasta un máximo de cinco moles a la



**Cuadro 3. Composición mineralógica de la muestra simulada (moles kg<sup>-1</sup>).**

Mineral	Moles kg <sup>-1</sup>
Pirita (FeS <sub>2</sub> )	0.95
Calcopirita (CuFeS <sub>2</sub> )	0.74
Galena (PbS)	0.099
Esfalerita (ZnS)	0.593
Arsenopirita (FeAsS)	0.01

disolución, resultante del escenario 1, observándose la precipitación de fases secundarias (hidróxidos, oxihidróxidos, sulfatos y carbonatos).

Escenario 3. Para conocer el control de la solubilidad de los metales y el arsénico por adsorción en ferrihidrita, después de realizar la oxidación teórica descrita en el escenario 1, se incluyó este proceso en la simulación.

Escenario 4. Se incluyó la precipitación de metales y arsénico y su adsorción en ferrihidrita para conocer el grado de influencia de cada proceso.

Escenario 5. Finalmente, se incluyó el proceso de sulfato-reducción y precipitación de sulfuros secundarios a la disolución resultante del escenario 1.

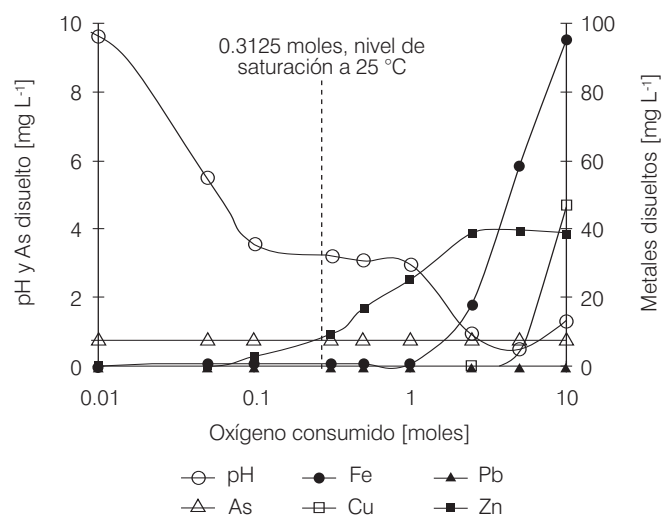
## Resultados y discusión

A continuación se presentan los resultados de las simulaciones de cada uno de los escenarios mencionados en la sección anterior y se discute su implicación en el riesgo de contaminar el agua por metales y arsénico. Posteriormente, se argumenta el riesgo ecológico relacionado con la lixiviación de estos contaminantes, contrastando las concentraciones resultantes de cada proceso con la NOM-001-ECOL-1996, que establece los límites máximos permisibles para la descarga de aguas residuales (DOF, 1997).

### Escenario 1. Oxidación secuencial por oxígeno disuelto

En la ilustración 6 se aprecian los resultados de la simulación 1 del conjunto mineralógico descrito en el cuadro 3. Se observa que, al oxidarse completamente el conjunto mineralógico, el pH baja a valores menores a uno. La liberación de los EPT comienza al haberse consumido 0.1 mol de oxígeno, aumentando sus concentraciones disueltas hasta que se disuelven totalmente los sulfuros metálicos. Las concentraciones máximas disueltas son de 382 mg L<sup>-1</sup> de sulfato, 95 mg L<sup>-1</sup> de Fe, 47 mg L<sup>-1</sup> de Cu, 39 mg L<sup>-1</sup> de Zn, 0.74 mg L<sup>-1</sup> de As y 7x10<sup>-4</sup> mg L<sup>-1</sup> de Pb, que precipita como anglesita desde pH muy ácido.

**Ilustración 6. Oxidación del conjunto mineralógico típico de yacimientos epitermales, por adición de oxígeno disuelto mostrando las variaciones en pH y concentraciones de metales y As disueltos.**



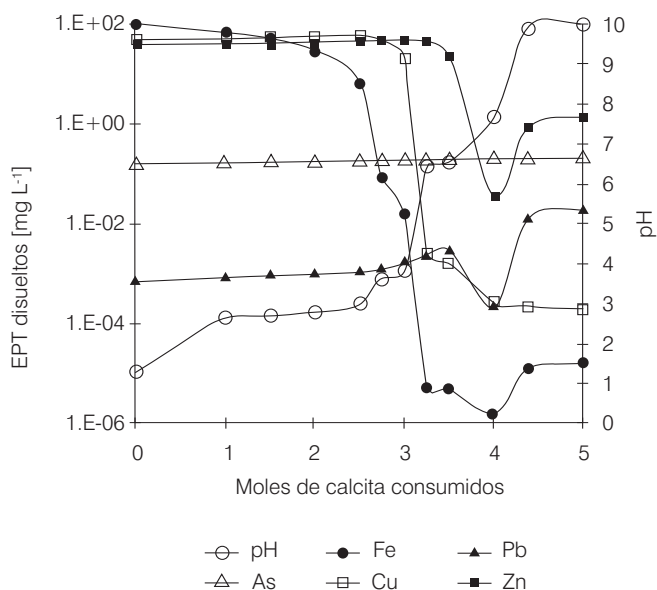
El pH inicial con bajas concentraciones de oxígeno fue simulado en 9.6. Después de la oxidación del conjunto mineralógico con 0.1 moles de oxígeno, el pH desciende a 3.6. En este intervalo se oxida la arsenopirita, liberando un total de 0.01 moles de arsénico, que equivalen a 0.74 mg L<sup>-1</sup>. Se observa un segundo descenso en pH al consumirse 2.5 moles de oxígeno, acompañado por la liberación de zinc, hierro y cobre. El hierro va incrementando hasta llegar a 1.69 moles, que equivale a la suma del hierro en pirita (0.95 moles) y calcopirita (0.74 moles). Los metales, con excepción de plomo, llegan a su máximo estequiométrico según la cantidad original de los sulfuros.

### Escenario 2. Neutralización con calcita y precipitación de fases secundarias

Al conjunto mineralógico oxidado se simuló la neutralización con calcita para observar su efecto en la regulación del pH. En la ilustración 7 se aprecia la variación en pH y las variaciones en las concentraciones de EPT.

El pH y las concentraciones de EPT en solución no tienen modificaciones fuertes hasta que se agregan tres moles de calcita, con 3.25 moles, entonces el pH sube a 6.4. Según los cálculos estequiométricos y la normatividad que sugiere la EPA (Lawrence, 1990), se requieren al menos dos moles de calcita por mol de minerales generadores de acidez (1.69 moles de pirita y calcopirita) o sea 3.4 moles de calcita para mantener el pH cercano a la neutralidad. El código PHREEQC2 asume que la neu-

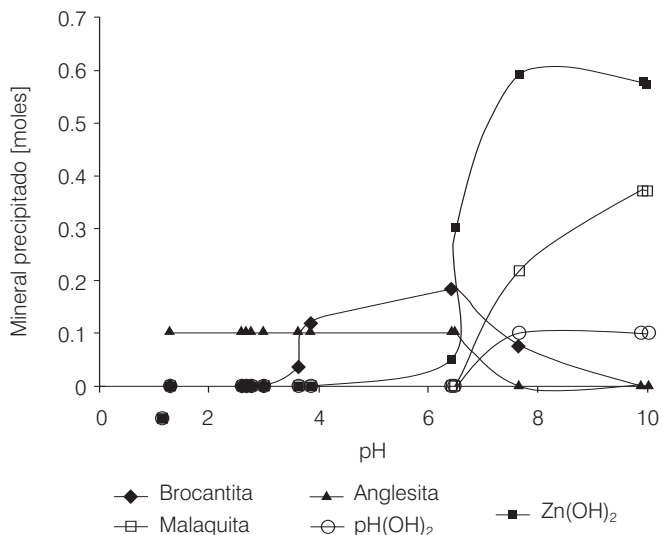
**Ilustración 7. Neutralización del conjunto mineralógico oxidado.**



neutralización de acidez se lleva a cabo a pH menor a 4.5 por acción del carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ ), que tiene capacidad de neutralizar dos protones. El hierro se precipita como ferrihidrita hasta que llega a su máximo estequiométrico (1.69 moles).

Las variaciones en el pH permiten evaluar qué fases secundarias y en qué cantidades precipitan. En la ilustración 8 se aprecian las fases secundarias que contienen Cu, Pb y Zn, y que se precipitan al incrementar el pH.

**Ilustración 8. Formación de fases secundarias al incrementar el pH por la adición de calcita al conjunto mineralógico oxidado.**



Bajo las condiciones simuladas no se apreció una fase sólida de arsénico que controle su solubilidad, por lo que permanece en solución. Al agregar calcita, el metal que precipita primero es el cobre (pH 3), después de que reaccionan 2.5 moles de calcita con los protones liberados por la oxidación, formando brocantita,  $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$ . Esta fase de cobre domina entre pH 3.8 y 7.5, donde empieza la precipitación de malaquita,  $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ .

Las fases que controlan la solubilidad del plomo dependen también del pH, siendo la anglesita,  $\text{PbSO}_4$ , la fase dominante hasta pH 6.5; al aumentar todavía más el pH, el hidróxido de plomo,  $\text{Pb}(\text{OH})_2$ , se vuelve la fase dominante. El zinc comienza a precipitar como hidróxido,  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ , a pH 3.8.

*Escenario 3. Oxidación, neutralización y adsorción sin precipitación de fases secundarias*

A la disolución ácida resultante de la oxidación del conjunto mineralógico se agregó calcita secuencialmente para neutralizar el pH y propiciar la precipitación de ferrihidrita y la adsorción de EPT en su superficie, sin considerar la precipitación de fases secundarias. Las constantes para las reacciones en la superficie de ferrihidrita se aprecian en el cuadro 2 y las propiedades relevantes de este mineral, en el cuadro 4.

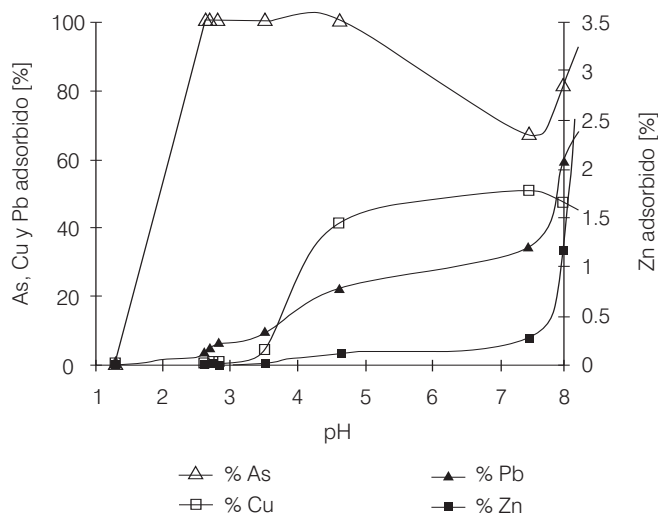
En la ilustración 9 se muestran los porcentajes de EPT adsorbidos en la superficie de ferrihidrita en función del pH.

De pH 3 a pH 4.5, el arsénico se encuentra adsorbido en un 100%; al incrementar el pH, el porcentaje de adsorción disminuye, ya que se libera en solución, y llega a un mínimo de 67% adsorbido a pH 7.4; este comportamiento es acorde con lo que se ha reportado para la adsorción de As en superficies de oxihidróxidos (Bowell, 1994). El cobre comienza a adsorberse a pH 3.5 y llega a un máximo de 50% adsorbido a pH 7.4. También el plomo adsorbido incrementa con el pH hasta un máximo de 67% a pH 8.2. El porcentaje de zinc adsorbido es menor a 3%, y el control de remoción por adsorción en ferrihidrita de este metal es mucho menor que para plomo, cobre y arsénico.

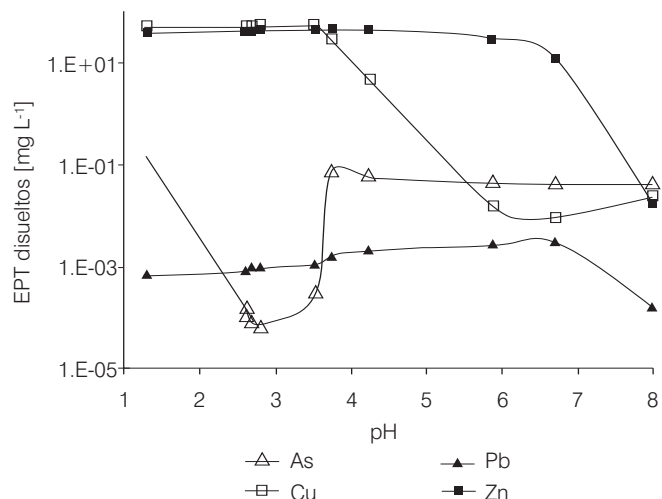
**Cuadro 4. Propiedades de la superficie de ferrihidrita (Dzombak y Morel, 1990).**

Peso molecular	89 g HFO por mol de Fe
Área superficial	5330 $\text{m}^2 \text{mol}^{-1}$
Punto de carga cero	8.1
Densidad de sitios alta afinidad	0.005 moles sitios por mol de Fe
Densidad de sitios baja afinidad	0.2 moles sitios por mol de Fe

**Ilustración 9. Adsorción de EPT en ferrihidrita en función de pH.**



**Ilustración 10. Variación de metales y As en solución, al simular adsorción y precipitación competitiva.**



*Escenario 4. Oxidación, neutralización con calcita, adsorción en ferrihidrita y precipitación de fases secundarias*

Se simuló la oxidación completa del conjunto mineralógico, agregando secuencialmente calcita para incrementar el pH y observando el control de la solubilidad de los EPT por adsorción y/o precipitación de fases secundarias. En la ilustración 10 se muestra la variación de EPT disueltos bajo estas condiciones.

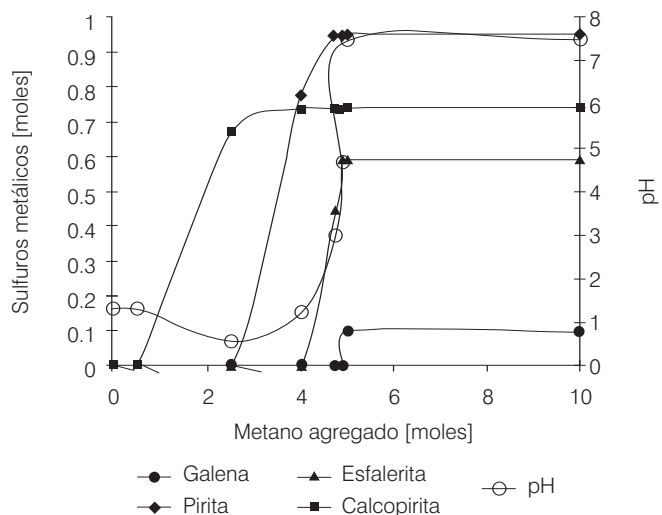
El comportamiento de los metales es muy similar a las simulaciones anteriores, donde sólo se considera la precipitación (escenario 2). Por otro lado, el arsénico tiene exactamente el mismo comportamiento que en el escenario 3, donde sólo se simula la adsorción.

*Escenario 5. Oxidación total y sulfato-reducción con metano*

Para conocer el efecto de materia orgánica acumulada sobre efluentes ácidos de jales, se simuló la reacción con metano, que es uno de los productos de la degradación anaerobia. Es importante mencionar que la simulación representa la situación de equilibrio sin considerar la velocidad con la que ocurre. Este proceso genera la formación de sulfuros secundarios y el incremento en pH (ilustración 11).

Se aprecia que conforme aumenta la concentración de metano, el pH baja ligeramente; sin embargo, con mayores concentraciones de este compuesto, el pH incrementa y el medio se vuelve ligeramente alcalino. Los sulfatos se reducen nuevamente a sulfuros, precipitando los metales mas no el arsénico.

**Ilustración 11. Reacción con metano y precipitación de sulfuros secundarios.**



*Cumplimiento para descargas en cuerpos de agua*

A través de las simulaciones de diferentes escenarios, que representan tratamientos de los lixiviados, se calcularon las concentraciones de metales y arsénico disueltos. A continuación se comparan las concentraciones en el lixiviado en contacto con el oxígeno atmosférico (escenario 1) con los escenarios para eliminación de arsénico (adsorción en los escenarios 3 y 4) y el proceso de sulfato-reducción para remoción de metales (escenario 5). Los resultados se comparan con los límites máximos permisibles (LMP, cuadro 5) en descargas a cuerpos de agua destinados a diferentes usos (DOF, 1997).

**Cuadro 5. Resumen de datos referentes a los límites máximos permisibles para As, Cu, Pb y Zn de las descargas de aguas residuales, según NOM-001-ECOL-1996 (DOF, 1997).**

Uso del agua	Cuerpo de agua receptor				
	Ríos		Protección de vida acuática	Embalses naturales y artificiales	
Contaminante	Riego agrícola	Público urbano		Riego agrícola	Público urbano
Arsénico	0.2	0.1	0.1	0.2	0.1
Cobre	4	4	4	4	4
Plomo	0.5	0.2	0.2	0.5	0.2
Zinc	10	10	10	10	10

**Cuadro 6. Resumen de las concentraciones de As, Cu, Pb y Zn disueltos resultantes después de cada tratamiento, considerando pH.**

Metales y As disueltos (mg L <sup>-1</sup> )	Escenario de tratamiento simulado				
	1 oxidación total	2 neutralización y precipitación	3 neutralización y adsorción	4 neutralización, precipitación y adsorción	5 sulfato-reducción
Arsénico	0.74	0.74	0.005 <sup>a</sup>	0.005 <sup>a</sup>	0.13
Cobre	47	3 x 10 <sup>-4</sup>	0.6 <sup>b</sup>	2 x 10 <sup>-5 b</sup>	4.2 x 10 <sup>-18</sup>
Plomo	0.001	1.2 x 10 <sup>-5</sup>	0.6 <sup>b</sup>	1.2 x 10 <sup>-5 b</sup>	5.6 x 10 <sup>-8</sup>
Zinc	39	0.034	38 <sup>b</sup>	0.02	6.2 x 10 <sup>-8</sup>

<sup>a</sup> pH 2.8 al agregar dos moles de calcita.

<sup>b</sup> pH 6.7 al agregar cuatro moles de calcita.

La concentración calculada de arsénico en el lixiviado es 0.74 mg L<sup>-1</sup> (cuadro 6), valor que se encuentra por arriba de los LMP para cualquier uso (cuadro 5). Después del tratamiento del lixiviado por adsorción en ferrihidrita, la concentración de arsénico disminuye a 0.005 mg L<sup>-1</sup>. Esta concentración cumple con la normatividad.

Con excepción de plomo, que precipita como anglepita en el lixiviado al oxidarse por contacto con oxígeno y, por lo tanto, no rebasa el LMP, los cálculos indican que los metales rebasan los límites por un orden de magnitud en el caso del cobre y un factor de dos para el zinc (cuadros 5 y 6). El proceso de sulfato reducción es muy efectivo en la disminución de estos contaminantes, aunque el tratamiento con calcita y control de pH resulta en la suficiente disminución de estos contaminantes para cumplir con la normatividad para descargas en cuerpos naturales de agua. La ventaja de este último tratamiento es que se forma ferrihidrita, que sirve como sustrato para la adsorción de arsénico. A diferencia de los sulfuros secundarios, que se generan durante la sulfato reducción, la ferrihidrita es estable bajo condiciones atmosféricas.

Aunque queda fuera de los alcances de este trabajo, la selección del tratamiento debe considerar el factor económico para garantizar la sustentabilidad a largo pla-

zo. Asimismo, se debe tener en cuenta el reúso de los lodos resultantes del tratamiento, ya que contendrían altas concentraciones de arsénico y metales. Finalmente, para proteger a los cuerpos de agua se requiere monitorear las concentraciones resultantes de los diferentes tratamientos.

## Conclusiones

Desde el punto vista ambiental, el proceso más importante que se presenta en los depósitos de jales es la oxidación de la pirita, que genera acidez. La granulometría de los residuos mineros determina la disponibilidad de agua y oxígeno en los sitios, y es fundamental para que se lleve a cabo el proceso de oxidación. Otros sulfuros que al oxidarse generan acidez son calcopirita y arsenopirita y, según sus cantidades, también pueden ser relevantes en cuanto a la acidificación. Las simulaciones realizadas se refieren a condiciones de equilibrio y no se consideran las cinéticas de reacción. Sin embargo, permiten evaluar el efecto de pH (controlado por la calcita) en las reacciones competitivas de precipitación y adsorción, así como las condiciones reductoras que se presentan en las zonas distales de los jales al simular la sulfato-reducción.

Las simulaciones realizadas de los diferentes procesos de tratamiento fueron evaluadas respecto al cumplimiento con la normatividad para descargas de drenajes de minas en cuerpos naturales de agua. Se encontró que el tratamiento más conveniente es la adición de calca a los lixiviados, favoreciendo la adsorción en ferrihidrita. Con un ajuste de pH a 2.8 se logra una remoción del 99.33% de arsénico disuelto y con un ajuste de pH a 6.7 se remueve el 99.99% de cobre, plomo y zinc; en este caso, los lodos formados serían estables bajo condiciones atmosféricas. El proceso de sulfato-reducción permite la remoción de los metales, mas no de arsénico. Los sulfuros metálicos resultantes deben confinarse adecuadamente para evitar una posterior oxidación. Estos lodos podrían tener un potencial económico para su futuro aprovechamiento.

Recibido: 14/12/1004  
Aprobado: 24/10/2005

## Referencias

- ASOCIACIÓN DE INGENIEROS DE MINAS, METALURGISTAS Y GEÓLOGOS DE MÉXICO, A.C. (AIMMGM). *Manual de presas y depósitos de jales*. Boletín 45. México, D.F.: CIGB ICOLD, 1993, 80 pp.
- APHA-AWWA-WPCF. *Standard methods for the examination of water and wastewater*. Décimo catorce edición, Washington D.C.: APHA-AWWA-WPCF, 1975, 1193 pp.
- BAKER, B.J. y BANFIELD, J.F. Microbial communities in acid mine drainage. *FEMS microbiology ecology*. Vol. 44, 2003, pp. 139-152.
- BLOWES, D.W. y JAMBOR, J.L. The pore-water geochemistry and the mineralogy of the vadose zone of sulfide tailings, Waite Amulet, Quebec, Canada. *Applied geochemistry*. Vol. 5, 1990, pp. 327-346.
- BLOWES, D.W., REARDON, E.J., JAMBOR, J.L. y CHERRY, J.A. The formation and potential importance of cemented layers in inactive sulfide mine tailings. *Geochimica et cosmochimica acta*. Vol. 55, 1991, pp. 965-978.
- BOWELL, R.J. Sorption of arsenic by iron oxides and oxyhydroxides in soils. *Applied geochemistry*. Vol. 9, 1994, pp. 279-286.
- CONSEJO DE RECURSOS MINERALES (COREMI). *Monografía geológico-minera del estado de Guanajuato*. México D.F.; Subsecretaría de Minas e Industria Básica de la Secretaría de Energía, Minas e Industria Paraestatal, 1992, 136 pp.
- CHOU, L., GARRELS, R.M. y WOLLAST, R. Comparative study of the kinetics and mechanisms of dissolution of carbonate minerals. *Chemical geology*. Vol. 70, 1989, pp. 269-282.
- DEUTSCH, W.J. *Groundwater geochemistry. Fundamentals and applications to contamination*. Boca Raton: Lewis Publishers, 1997, 221 pp.
- DOF (DIARIO OFICIAL DE LA FEDERACION). *NORMA Oficial Mexicana NOM-001-ECOL-1996. Que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales*. Publicado el lunes 6 de enero de 1997, pp. 68-90.
- DOLD, B. *Mineralogical and geochemical changes of copper flotation tailings in relation to their original composition and climatic setting-implications for acid mine drainage and element mobility*. Vol. 18. Laussane, Suiza: Terre et Environment, 1999, XIII + 230 pp.
- DOLD, B. y FONTBOTÉ, L. Element cycling and secondary mineralogy in porphyry copper tailings as a function of climate, primary mineralogy, and mineral processing. *Journal of geochemical exploration*. Vol. 74, 2001, pp. 3-55.
- DUDKA, S. y ADRIANO, D.C. Environmental impacts of metal ore mining and processing: A review. *Journal of environment quality*. Vol. 26, 1997, pp. 590-602.
- DZOMBAK, D.A. y MOREL, F.M. *Surface complexation modelling. Hydrous ferric oxide*. New York: Wiley-Interscience, 1990, 393 pp.
- EARY, E. Geochemical and equilibrium trends in mine pit lakes. *Applied geochemistry*. Vol. 14, 1999, pp. 963-987.
- FORTIN, D., DAVIS, B. y BEVERIDGE, T.J. Role of *Thiobacillus* and sulfate-reducing bacteria in iron biocycling in oxic and acidic mine tailings. *FEMS-Microbiology-Ecology*. Vol. 21, 1996, pp. 11-24.
- FROELICH, P.N., KLINKHAMMER, G.P., BENDER, M.L., LUEDIKE, N.A., HEATH, G.R., CULLEN, D., DAUPHIN, P., HAMMOND, D., HARTMAN, B. y MAYNARD, V. Early oxidation of organic matter in pelagic sediments of the eastern equatorial Atlantic: suboxic diagenesis. *Geochimica et cosmochimica acta*. Vol. 43, 1979, pp. 1075-1090.
- GRAY, N.F. Environmental impact and remediation of acid mine drainage: a management problem. *Environmental geology*. Vol. 30, 1997, pp. 62-71.
- HELGEN, S. y MOORE, J. Natural background determination and impact quantification in trace metal-contaminated river sediments. *Environment science and technology*. Vol. 30, 1996, pp. 129-135.
- LANGMUIR, D. *Aqueous environmental geochemistry*. New York: Prentice Hall, 590 pp.
- LAROCQUE, A.L. y RASMUSEN, P.E. An overview of trace metals in the environment, from mobilization to remediation. *Environmental geology*. Vol. 33, 1998, pp. 85-91.
- LAWRENCE, R.W. Prediction of the behavior of mining and processing wastes in the environment. *Proceedings of the Western Regional Symposium of Mining and Mineral Processing Wastes*. Doyle, F. (editor). Littleton, EUA: Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc., 1990, pp. 115-121.
- LEFEBVRE, R., HOCKLEY, D., SMOLENSKY, J. y GÉLINAS, P. Multiphase transpher processes in waste rock piles producing acid mine drainage. 1: Conceptual model and system

- characterization. *Journal of contaminant hidrology*. Vol. 52, 2001, pp. 137-164.
- MCSWEENEY, K. y MADISON, F.W. Formation of a cemented subsurface horizon in sulfidic minewaste. *Journal of environmental quality*. Vol. 17, 1988, pp. 256-262.
- MOORE, J.N. y LUOMA, S.N. Hazardous wastes from large-scale metal extraction. *Environment science and technology*. Vol. 24, 1990, pp. 1278-1284.
- PARKHUST, D.L. y APPELO, C.A.J. *User's guide to PHREEQC (version 2) a computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations*. Denver: U.S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey, 1999, 326 pp.
- PLUMLEE, G.S. The environmental geology of mineral deposits. The environmental geochemistry of mineral deposits, part a: processes, techniques, and health issues. *Reviews in economic geology*. Vol. 6A, 1999, pp. 71-116.
- POKROSKI, G.S., KARA, S. y ROUX, J. Stability and solubility of arsenopyrite FeAsS, in crustal fluids, *Geochimica et cosmochimica acta*. Vol. 66, 2002, pp. 2361-2378.
- RAMOS-ARROYO, Y.R. *Caracterización geoquímica de depósitos de jales del distrito de Guanajuato*. Tesis pH D. Posgrado en Ciencias de la Tierra. México, D.F.: Instituto de Geología, UNAM, 2004, 221 pp.
- RAMOS-ARROYO, Y.R., PROL-LEDESMA, R.M. y SIEBE-GRABACH, C. Características geológicas y mineralógicas e historia de extracción del distrito de Guanajuato, México. Posibles escenarios geoquímicos para los residuos mineros. *Revista mexicana de ciencias geológicas*. Vol. 21, núm 2, 2004, pp. 268-284.
- RANDALL-ROBERTS, J.A., SALDAÑA, E. y CLARK, K.F. Exploration in a volcano-plutonic center at Guanajuato, México. *Economic geology*. Vol. 89, 1994, pp. 1722-1751.
- RITCHIE, A.I.M. *Sulfide oxidation mechanisms: controls and rates of oxygen transport, in short course handbook on environmental geochemistry of sulfide mine-wastes*. Jambor, J.L. y D.W. Blowes (editors). Waterloo, Canadá: Mineralogical Association of Canada, 1994, pp. 201-246.
- SINGER, P.C. y STUMM, W. Acid mine drainage: the rate-determining step. *Science*. Vol. 167, 1970, pp. 1121-1123.
- SMITH, K.S. Metals sorption on mineral surfaces: an overview with examples relating to mineral deposits. In the environmental geochemistry of mineral deposits, part a: processes, techniques, and health issues. *Reviews in economic geology*. Vol. 6A, 1999, pp. 161-182.
- SPOSITO, G. *The chemistry of soils*. Oxford: Oxford University Press, 1989, 277 pp.
- STUMM, W. y MORGAN, J.J. *Aquatic chemistry*. Segunda edición. New York: John Wiley & Sons, 1981, 796 pp.
- WALTON-DAY, C. Geochemistry of the processes that attenuate acid mine drainage in wetlands. In the environmental geochemistry of mineral deposits, part a: processes, techniques, and health issues. *Reviews in economic geology*. Vol. 6 A, 1999, pp. 215-228.

### Abstract

RAMOS-ARROYO, Y.R., HANSEN A.M. & SIEBE-GRABACH, C. *Simulation of geochemical processes in mine tailings*. Hydraulic engineering in Mexico (in Spanish). Vol. XXI, no. 3, July-September, 2006, pp. 87-100.

Knowledge of behavior of acid mine waste drainage may be attained by modeling of geochemical processes, which control the solubility of potentially hazardous elements (PHE): As, Cu, Pb and Zn in mine tailings. The chemical equilibrium program PHREEQC2 was applied, using as input file the mineralogy of an epithermal ore from the Guanajuato mining district. These simulations describe the acidification potential and liberation of PHE when sulphides are oxidized. Sequential additions of calcite were simulated, and pH influences was evaluated in processes that control PHE solubility (precipitation of secondary phases and/or adsorption on ferrihydrite surfaces). The results indicate that the arsenic solubility is controlled by adsorption on ferrihydrite at acid pH and that this PHE desorbs at neutral and alkaline pH. Copper mobility is controlled by adsorption up to pH 3.7, by precipitation of brochantite  $[\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4]$  between pH 3.7 and 7 and by precipitation of malachite  $[\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3]$  at higher pH. Lead has a low solubility, at acid pH it precipitates as anglesite  $[\text{PbSO}_4]$ , at pH above 6.5 it adsorbs on ferrihydrite, whereas at pH above 7, this metal precipitates as  $\text{Pb}(\text{OH})_2$ . Zn remains dissolved at pH below 6.5 due to its low affinity to ferrihydrite and it precipitates as  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  at higher pH. The sulphate-reduction reaction causes precipitation of sulphide minerals such as pyrite, chalcopyrite, galena, and sphalerite. Acid mine drainage can be controlled adding calcite and methane to adjust the pH at an adequate level to assure adsorption and precipitation of PHE.

**Keywords:** geochemical processes, mine tailings, acid mine drainage, potentially hazardous elements, adsorption, sulphate-reduction, geochemical simulation.

### Dirección institucional de los autores:

Yann René Ramos-Arroyo

Universidad de Guanajuato,  
Facultad de Ingeniería Geomática e Hidráulica,  
Av. Juárez 77, 36000 Guanajuato, Guanajuato,  
yannramos2004@yahoo.com.mx

Anne M. Hansen

Instituto Mexicano de Tecnología del Agua,  
Coordinación de Tecnología Hidrológica,  
Paseo Cuauhnáhuac 8532, 62550 Jiutepec, Morelos  
ahansen@tlaloc.imta.mx

Christina Siebe-Grabach

Universidad Nacional Autónoma de México,  
Instituto de Geología,  
Circuito Exterior, Ciudad Universitaria 04510, México, D.F.,  
siebe@servidor.unam.mx