



Influencia de jales mineros sobre el río Maconí, Querétaro, y evaluación del proceso de atenuación natural por dispersión

José E. Santos-Jallath^{1,*}, Jhonnatan Coria-Camarillo², José de Jesús Huezco-Casillas¹,
Geovanni Rodríguez-Cruz²

¹Departamento de Explotación de Minas y Metalurgia, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito escolar, Ciudad Universitaria, México D.F. 04510.

²Licenciatura en Ingeniería de Minas y Metalurgia, Facultad de Ingeniería, UNAM, Circuito escolar, Ciudad Universitaria, México, D.F. 04510.

*jesantos@dictfi.unam.mx

Resumen

La mina La Negra se ubica en el estado de Querétaro (México), y durante su operación los jales producidos se han almacenado en cinco depósitos construidos en cauces que descargan al río Maconí, el cual a su vez, desemboca sobre el río Moctezuma a 5 km aguas abajo. El presente estudio tuvo como objetivo evaluar la dispersión física de los jales a partir de los depósitos y su influencia sobre el río Maconí, así como identificar la existencia de un fenómeno físico de atenuación natural por arrastre hídrico. Se tomaron muestras de los jales almacenados para determinar la concentración total de arsénico (As), plomo (Pb), cadmio (Cd), cobre (Cu) y zinc (Zn), así como la concentración en la fracción soluble en agua de estos elementos. Se tomaron muestras de sedimentos sobre los cauces donde se ubican los depósitos de jales y sobre el río Maconí; también se tomaron sedimentos en cauces ubicados fuera del área de influencia de los jales para considerarlos como referencia. A estas muestras se les hizo un análisis granulométrico, se les midió el pH y se les determinó la concentración total de As, Pb, Cd, Cu y Zn; asimismo se practicaron extracciones con agua y bicarbonato de sodio para determinar la concentración de estos elementos en fracción soluble e intercambiable, respectivamente. Muestras seleccionadas se estudiaron mediante microscopía óptica y difracción de rayos X. Las concentraciones totales que se encontraron en los jales son: As (1643 a 13459 mg/kg), Cd (5 a 64 mg/kg), Pb (469 a 4583 mg/kg), Cu (439 a 745 mg/kg) y Zn (1937 a 4316 mg/kg). La concentración de la fracción soluble en agua de As, Pb y Cd está por debajo de los límites de la normatividad ambiental mexicana (NOM-141), por lo que los jales no son peligrosos por la movilidad de estos elementos. Se observó que ha ocurrido la dispersión de los jales, ya que se identificó la acumulación de estos cerca de los depósitos; en el depósito 3 la influencia de los jales llega hasta 437 m, mientras que en el depósito 5 es hasta los 956 m. Sobre el río las concentraciones totales en los sedimentos fueron en promedio de 461 mg/kg para As, 140 mg/kg para Pb, 66 mg/kg para Cu, 290 mg/kg para Zn y menor al límite de detección para Cd; estos valores son del mismo orden que los determinados en las muestras de referencia: As (434 mg/kg), Pb (122 mg/kg), Cu (77 mg/kg), Zn (288 mg/kg) y Cd menor al límite de detección. Estos resultados muestran que hay un aporte natural de arsénico y metales pesados provenientes de los afloramientos de los yacimientos en la zona (dados los resultados en las muestras de referencia) y, por otro lado, hay un fenómeno natural de dispersión por arrastre hídrico sobre el río Maconí, ya que la concentración de los elementos analizados disminuye considerablemente respecto a las muestras cercanas a los depósitos. La concentración de As en la fracción soluble en agua está por arriba de 0.5 mg/L (valor indicado en la NOM-147 aplicable a suelos contaminados con metales) sólo en los sedimentos cercanos al depósito 3; sobre el cauce del depósito 5 y sobre el río Maconí las concentraciones solubles están por debajo de dicho valor. La fracción intercambiable en los sedimentos, extraída con bicarbonato de sodio, muestra que la concentración de As se incrementa respecto a la fracción soluble en agua.

Palabras clave: residuos mineros, dispersión de jales, atenuación natural, sedimentos de río, afectación ambiental.

Abstract

La Negra mine is located in the state of Querétaro, Mexico, and since mining operations started all wastes resulting from the mill process have been stored in five tailings dams that were built near the mine in riverbeds that converge with the Maconí River which, in turn, converges with the Moctezuma River, 5 km downstream. The study target was to evaluate physical dispersion of tailings from the dams and their influence over the Maconí River, and also to identify existence of a physical phenomenon of natural attenuation by water drag. Tailings samples were taken in order to determine total concentration of arsenic (As), lead (Pb), cadmium (Cd), copper (Cu) and zinc (Zn), and also their concentration in the water soluble fraction. Sediments were also sampled from the riverbed where the tailings dams are located and also from the Maconí River; sediments samples from riverbeds located outside of the dams' influence were also included to serve as reference values. A granulometric analysis was conducted on these samples, pH was measured and As, Cd, Pb, Cu and Zn total concentrations were determined; also water and sodium bicarbonate extraction tests were conducted in order to determine the soluble and interchangeable fraction concentration of these elements, respectively. Selected samples were studied by optical microscopy and X-ray diffraction. Total concentrations in tailings are: As (1643 to 13459 mg/kg), Cd (5 to 64 mg/kg), Pb (469 to 4583 mg/kg), Cu (439 to 745 mg/kg) and Zn (1937 to 4316 mg/kg). Concentrations of As, Cd and Pb in the water soluble fraction is below the Mexican environmental regulations criteria (NOM-141), indicating that the tailings are not dangerous due to toxic element mobility. It was observed that tailings dispersion has occurred and these accumulate near the dams; in tailings of dam number 3, the influence of the tailings is present at a distance of up to 437 meters, while in dam number 5 they reached 956 meters. In the river, total concentration averages were 461 mg/kg for As, 140 mg/kg for Pb, 66 mg/kg for Cu, and 290 mg/kg for Zn, whereas Cd was not detected. These concentrations are of the same order as the reference samples: As (434 mg/kg), Pb (122 mg/kg), Cu (77 mg/kg), Zn (288 mg/kg) and Cd below the detection limit. These results show that there is a natural contribution of As and heavy metals due to the orebody outcrop in the area (given the results of the reference samples), and that water drag causes natural dispersion in the Maconí River; since the total concentration of these elements decreases considerably downstream. The arsenic concentration in the water-soluble fraction exceeds 0.5 mg/L (permissible level indicated in NOM-147) only in sediments near dam number 3 and in the riverbed of dam number 5, whereas in the Maconí River soluble fraction concentrations are below the mentioned level. The interchangeable fraction in sediments, which was extracted with sodium bicarbonate, shows As solubility that increases relative to the water soluble fraction.

Keywords: mining waste, tailings dispersion, natural attenuation, river sediments, environmental impact.

1. Introducción

Los jales son el residuo que se produce en el proceso de concentración de minerales en una operación minera y, generalmente, se almacenan cerca de las instalaciones de la mina formando depósitos superficiales denominados presas de jales. Una de las principales características físicas de estos residuos es el tamaño de sus partículas, el cual puede variar desde 2 μm hasta 0.2 mm (Lottermoser, 2007). El tamaño de partícula de los jales depende del punto de liberación de los minerales de interés económico, es decir, el tamaño al cuál estos minerales se separan de la ganga.

Esta característica permite que los jales, al estar almacenados a la intemperie, puedan ser dispersados por la acción de agua (principalmente precipitación pluvial) y del viento. Estos mecanismos actúan depositando los jales en suelos cercanos al sitio de almacenamiento, o bien, integrándolos a cuerpos superficiales de agua, a partir de los cuales pueden ser transportados a varios kilómetros de su origen (Sengupta, 1993; UNEP-ICM, 1998; Lottermoser, 2007; Spitz y Trudinger, 2009).

En la operación de las minas los jales se manejan, en la mayoría de los casos, mezclados con agua (en una proporción de 30 a 40 % de sólidos) formando una pulpa, y en las presas de jales es donde se lleva a cabo la separación

del agua por medio de la decantación. La presencia de agua en las presas de jales, es la principal causa de que estos depósitos puedan sufrir una falla por inestabilidad y de esta manera permitir la liberación del residuo (US EPA, 1994; EPA, 1995).

Muchos casos a nivel mundial se han documentado sobre fallas en depósitos de jales que han tenido como consecuencia diversas afectaciones ambientales (UNEP-ICM, 1998; Tailings.info, 2012). Sin embargo, cuando la liberación de jales ocasionan la contaminación de suelos y cuerpos de agua, ocurren diversos procesos naturales que contribuyen a la atenuación de los contaminantes; por ejemplo Macklin *et al.* (2006) realiza un estudio sobre cómo deben entenderse los procesos de dispersión que ocurren en ríos afectados por metales de minas y Black *et al.* (2004) describe procesos naturales que contribuyen a la remediación en un río afectado por la descarga de jales.

La presencia de procesos naturales de dispersión no justifica la ausencia de medidas de seguridad en los depósitos de residuos mineros. De hecho, a nivel mundial se han establecido lineamientos de protección ambiental para evitar la liberación de jales durante la operación de las minas (Santos, 2009). En México también se ha legislado en materia ambiental para el manejo de estos residuos y como parte de las acciones que las normas oficiales mexicanas

señalan como obligatorias, están las medidas para evitar la dispersión, arrastre y transporte de los jales (Semarnat, 2004).

La aceptación de los procesos de atenuación natural, tiene como sustento el hecho que los ecosistemas tienden a recuperar su equilibrio natural una vez que se ha ocasionado la alteración de alguno de los elementos del medio abiótico o biótico. El concepto de atenuación natural se refiere a mecanismos naturales físicos, químicos y biológicos que, bajo condiciones favorables, actúan para transformar, reducir la concentración o inmovilizar los contaminantes presentes en un elemento del ambiente (US EPA, 1999). Estos procesos que se llevan a cabo *in-situ*, pueden ser la biodegradación, dispersión, dilución, sorción, volatilización y/o estabilización química o biológica de los contaminantes (US EPA, 1999; Sarkar *et al.*, 2005).

Los procesos de atenuación natural han sido estudiados en la degradación de hidrocarburos y compuestos orgánicos (Corona e Iturbe, 2005; Sarkar *et al.*, 2005) y se ha demostrado su conveniencia en la remediación de sitios contaminados. En zonas mineras también se han estudiado los procesos de atenuación natural que actúan en suelos o cuerpos de agua para controlar la movilidad de arsénico y metales pesados, principalmente asociada al drenaje ácido, y se ha visto que éstos constituyen una alternativa para el control de la contaminación (Berger *et al.*, 2000; Fukushi *et al.*, 2003; Casiot *et al.*, 2005; Vázquez *et al.*, 2011; Meck *et al.*, 2011; Simpson *et al.*, 2011; Drahota *et al.*, 2012).

La mina La Negra se ubica en la localidad de Maconí, municipio de Cadereyta en el Estado de Querétaro, México. Aquí se han explotado yacimientos metálicos con sulfuros de plata, plomo, cobre y zinc desde 1970 (Souza *et al.*, 1986), y los jales producidos se han almacenado en cinco diferentes depósitos. En un trabajo previo de Santos y González (2009) se hizo una caracterización de los jales almacenados en los depósitos 1, 2 y 3, y de una muestra de jales frescos del depósito 5. Se determinó la concentración total de arsénico, plomo, cadmio, cobre y zinc. De acuerdo con los criterios establecidos en la NOM-141-SEMARNAT-2003 (Semarnat, 2004) estos jales no son peligrosos por la movilidad de sus constituyentes tóxicos (As, Pb y Cd). También con base en esta norma se determinó que los jales del depósito 1 ya han generado ácido, mientras que los jales de los depósitos 2, 3 y 5 no son generadores potenciales de ácido, debido a la abundancia de calcita. En el depósito 1 están presentes minerales secundarios producto de la oxidación de los sulfuros, como yeso, hematita y goethita. En los depósitos 2, 3 y 5 se encuentran en mayor abundancia calcita, cuarzo, yeso, hematita, jarosita, montmorillonita, ortoclasa, pirita, marcasita y clinocloro.

Durante la primera época de operación de la mina (1970 al 2000) se registraron en tres ocasiones derrames de jales sobre los cauces donde se ubican los depósitos 2, 3 y 5, según registros de las autoridades ambientales mexicanas (Cofemer, 2012). Estos cauces descargan su escurrimiento en el río Maconí, que corre al sur de la mina, y el cual a su

vez desemboca en el río Moctezuma que divide los estados de Querétaro e Hidalgo. Dadas las condiciones hidrológicas y topográficas del lugar, se plantea como hipótesis que los jales derramados han sido arrastrados por las fuertes corrientes de agua del río Maconí de tal forma que se presenta un fenómeno natural de dispersión que minimiza la afectación de los jales en los sedimentos del río.

De lo anterior, el presente estudio, tiene como objetivo evaluar la afectación ocasionada en el río Maconí por la dispersión de los jales y si se puede considerar que existe un fenómeno de atenuación natural que mitigue el efecto de los jales sobre los elementos del ambiente dadas las condiciones del lugar.

2. Descripción del sitio de estudio

2.1. Localización

La unidad minera La Negra se ubica en la comunidad de Maconí, en el municipio de Cadereyta de Montes, estado de Querétaro, México, en las coordenadas UTM 2304026m N y 445660m E, y a una elevación de 1805 msnm (Figura 1).

Fisiográficamente la minera se encuentra en la Provincia de la Sierra Madre Occidental en la porción occidental y pertenece a la subprovincia de Sierras Altas. Localmente la mina está enclavada en la Sierra Gorda de Querétaro.

El acceso a la mina partiendo de la Ciudad de México, es por la carretera número 57D hacia la ciudad de Querétaro; en la población de San Juan del Río se toma la carretera número 120, pasando por las poblaciones de Tequisquiapan, Ezequiel Montes, Cadereyta de Montes, y Vizarrón. Después de esta última, a 6 km se encuentra la desviación a San Joaquín, sobre esa carretera se recorren 26 km hasta el puente Maconí, a partir de este punto y a 17 km está el poblado de Maconí; de aquí un camino de terracería de 3 km lleva a la mina La Negra.

2.2. Características ambientales

El clima que predomina en el lugar va de templado subhúmedo a cálido subhúmedo con lluvias en verano. La temperatura anual promedio es de 12.9 °C, con una máxima promedio de 28.3 °C y una mínima -3.8 °C, siendo los meses más cálidos de marzo a junio y los más fríos de noviembre a enero (Wunderground, 2012). La precipitación pluvial media anual es de 773 mm siendo los meses de más lluvia de junio a octubre, con una máxima mensual de 527 mm (Wunderground, 2012).

La vegetación varía de acuerdo con la elevación; en las partes altas predominan las coníferas como el pino, enebro, encino y cedro; en las partes bajas, hay mayores temperaturas y menor humedad, el terreno es árido y el suelo es escaso; la vegetación que predomina consiste en órganos, cardenches, ocotillo, lechuguilla, maguey y nopal (Souza *et al.*, 1986).

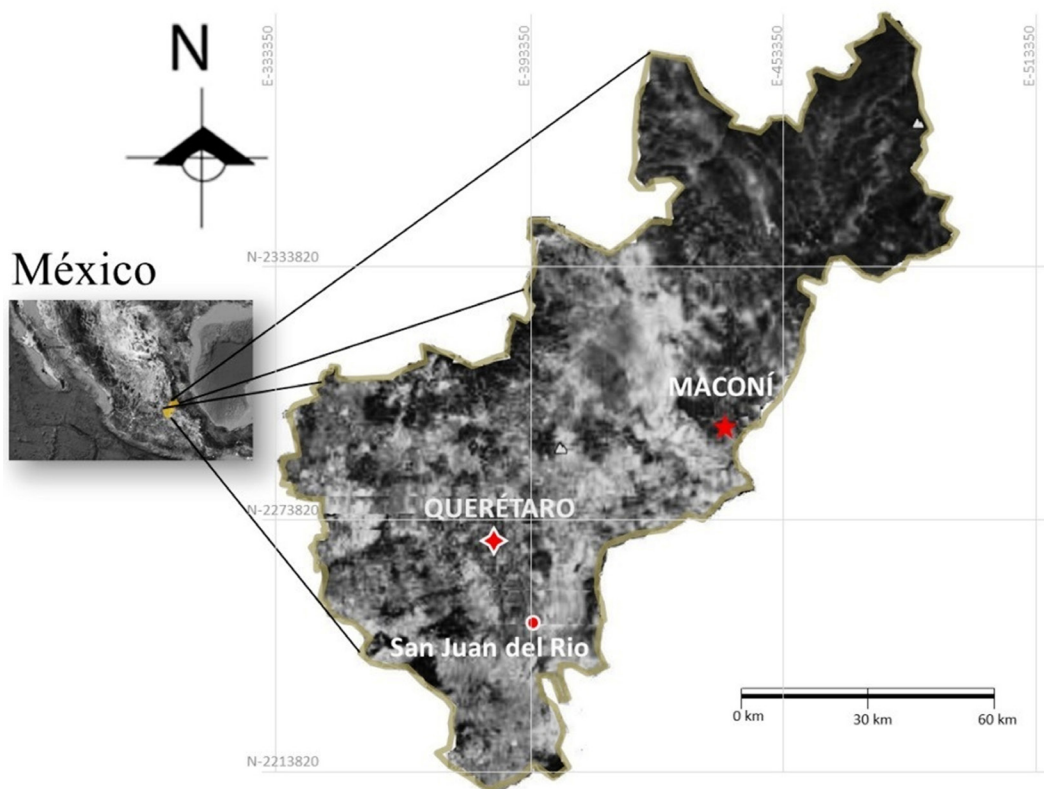


Figura 1. Ubicación de la mina La Negra.

El relieve es montañoso y extremadamente accidentado, está dominado por el valle del río Maconí tributario del río Moctezuma. En cuanto a la litología, en las partes bajas predominan las rocas arcillosas de la formación Soyatal que presentan un patrón de drenaje dendrítico y el relieve prominente, que además está modelado en las calizas de la formación El Doctor. Las características topográficas en la zona muestran inclinaciones superiores a los 50° lo que hace que el índice de escurrimiento sea elevado y la erosión de los suelos sea significativa (Figura 2).

El río Maconí es de flujo permanente y se le ha estimado un gasto medio anual de 1.5 m³/s; nace aguas arriba de la población de Maconí y a partir de esta localidad tiene una extensión de 8.5 km hasta su confluencia con el río Moctezuma. La cuenca del río Moctezuma abarca 6508 km² del área total del estado. Sus principales afluentes en el estado de Querétaro son los ríos Extóraz y San Juan, y los arroyos Seco y Galindo. La cuenca aporta un desplazamiento promedio de 444 millones de metros cúbicos al año.

2.3. Origen de los jales

Los depósitos de mineral explotados en La Negra, son mantos de bajo ángulo con espesores que van de los 3 m hasta los 25 m. Estos mantos están alojados en roca caliza laminar de color gris oscuro con intercalaciones de bandas de pedernal negro, la cual pertenece a la formación El



Figura 2. Rasgos topográficos de la zona; se observan las fuertes pendientes del terreno. En la primera imagen se puede ver el cauce donde está el depósito 3 y en la segunda imagen se ve el cauce del río Maconí.

Doctor (Souza *et al.*, 1986; Aurcana, 2007). La mineralogía está constituida por: pirita, pirrotita, arsenopirita, esfalerita (marmatita), calcopirita y galena con inclusiones de hessita. Los elementos de interés económico son cobre, plomo, zinc y plata (Souza *et al.*, 1986; Aurcana, 2007). La operación de la mina es subterránea y el mineral se explota mediante el método de barrenación larga con el uso de explosivos. El mineral se extrae de la mina en camiones que lo conducen hasta la planta de beneficio.

El proceso de beneficio utilizado en La Negra es el de

flotación y se ha aplicado desde el inicio de las operaciones de la mina en 1970. A partir de este año las operaciones continuaron hasta el 2000 (Aurcana, 2007), año en el que éstas se cerraron temporalmente por la baja en el precio de los metales. En el año 2006 una empresa canadiense realizó trabajos de preparación para abrir nuevamente la mina y a partir del año 2007 se reinician las operaciones. Actualmente la capacidad instalada en la planta es de 2000 toneladas por día. Como productos del proceso de flotación se obtienen dos concentrados, uno de plomo-cobre y otro de zinc; y como residuo se generan las colas (jales una vez que son almacenados).

Desde el inicio de las operaciones, los jales se han almacenado en cinco depósitos ubicados en cauces cercanos a la mina que descargan su escurrimiento sobre el río Maconí (Figura 3). El depósito 3 está a 530 m del río, el depósito 2 a 495 m y el depósito 5 a 2000 m. Actualmente los depósitos 1, 2, 3 y 4 están cerrados y el depósito 5 está en operación.

3. Metodología

3.1. Muestreo

3.1.1. Muestreo de jales

Se tomaron muestras de los jales almacenados en los

cinco depósitos para determinar su concentración total de arsénico, plomo, cadmio, cobre y zinc, así como la concentración de estos elementos en la fracción soluble en agua en equilibrio con CO_2 (Semarnat, 2004). Para tomar las muestras, primero se removió la capa de suelo que recubre al residuo; en el depósito 1 esta capa tiene un espesor de 5 a 20 cm, en el depósito 2 de 40 a 60 cm y en el depósito 3 de 20 a 40 cm; en el depósito 4 la muestra se tomó en los puntos que no tenían recubrimiento y en el depósito 5 se tomó en el vaso cerca de la cortina. El peso de cada muestra fue de 1 kg y con ellas se conformó una muestra compuesta por cada depósito. En el depósito 1 se tomaron cuatro muestras simples ubicadas sobre el talud, en el depósito 2 y en el depósito 3 se tomaron tres muestras simples en el vaso, y en los depósitos 4 y 5 fueron cuatro muestras simples en el vaso.

3.1.2. Muestreo de sedimentos

La estrategia general para el estudio consistió en determinar la presencia de jales a lo largo de los cauces donde se ubican los depósitos 2, 3 (que incluye al depósito 1) y 5 (que incluye al depósito 4); y posteriormente sobre el río Maconí (Figura 3). Se planeó tomar muestras de sedimento sobre el cauce de los arroyos y sobre el río a cada 250 m; sin embargo, el número de muestras se limitó considerablemente por las difíciles condiciones para acceder



Figura 3. Ubicación de los depósitos de jales; se observa los cinco depósitos y la ubicación de las muestras a lo largo de los cauces y sobre el río Maconí. También se presentan los puntos de las muestras de referencia, así como la localidad de Maconí.

al río Maconí y a los cauces donde se ubican los depósitos. Las muestras de sedimentos se tomaron en una sección transversal a la dirección del cauce de manera homogénea abarcando un espesor de 5 cm.

Para tener valores naturales de los metales en la zona, se tomaron muestras de referencia de sedimentos en cauces de aporte al río Maconí que están fuera de la influencia de los depósitos de jales, así como aguas arriba de dichos depósitos.

En total se tomaron 23 muestras de sedimentos. Tres muestras en el cauce del depósito 3 (SD3-1, SD3-2 y SD3-3); una muestra en el cauce del depósito 2 (SD2-1); ocho muestras en el cauce del depósito 5 (SD5-1, SD5-2, SD5-4, SD5-5, SD5-6, SD5-7, SD5-8 y SD5-9); seis muestras sobre el cauce del río Maconí (SD3-4, SD3-5, SD3-6, SD3-7, SD3-8 y SD3-13) y cinco muestras de referencia (SD-A, SD-B, SD-C, SD-D y SD-E) (Figura 3).

Las muestras se tomaron utilizando una pala de mano de acero inoxidable y se almacenaron en bolsas de polietileno. En una sección transversal a la dirección de cauce se tomaron varias submuestras del mismo peso y se colocaron dentro de la bolsa de polietileno donde se homogeneizó todo el material para formar la muestra compuesta. El muestreo se controló mediante un registro de la ubicación de cada punto de muestreo utilizando un geoposicionador satelital (GPS) marca Garmin modelo Etrex Vista CX. En la libreta de campo se anotó una descripción general de cada sitio y como evidencia se tomaron varias fotografías en cada punto señalando el número de muestra correspondiente. Las muestras se transportaron en hieleras de plástico a temperatura ambiente hasta el laboratorio.

3.2. Trabajo de laboratorio

3.2.1. Muestras de jales

Las muestras simples de jales se secaron expuestas directamente al Sol, después se homogeneizaron para conformar muestras compuestas tomando 200 g de cada muestra simple. Se les asignaron las claves T1, V2, V3, V4 y V5, donde el número corresponde a cada depósito.

La digestión de las muestras de jales para determinar la concentración total de metales y metaloides se hizo en un digestor de microondas, marca CEM modelo Marsxpress. Se pesaron 0.5 g de muestra y se agregaron 10 mL de agua desionizada, 5 mL de HNO₃, 1 mL de HCl y 4 mL de HF. La digestión se llevó a cabo durante 30 minutos a una temperatura de 130 °C (100 % de potencia y 100 psi de presión).

A las muestras de jales también se les practicaron extracciones con agua en equilibrio con CO₂ para determinar la fracción soluble de acuerdo con el método indicado en la NOM-141-SEMARNAT-2003. La solución extractante se preparó con agua desionizada, la cual se saturó con CO₂ inyectando aire hasta llegar a un pH de 5.5 ± 0.2. En un matraz de 250 mL de capacidad se colocaron 5 g de muestra y se adicionaron 100 mL de la solución extractante. Los

matraces se taparon con cinta de teflón y se pusieron en agitación en un agitador orbital durante 18 horas a 160 rpm. Después se dejaron sedimentar las muestras y se filtraron al vacío con papel Whatmann del No. 4, se midió el pH y finalmente el extracto se llevó a pH de 2 con HNO₃.

El análisis de metales y metaloides para determinar la concentración total como para la fracción soluble se hizo mediante espectrofotometría de absorción atómica de flama (AA-F) para Cu, Cd, Pb y Zn, y por generador de hidruros para As, en un equipo Thermo Scientific, modelo ICE 3000 Series.

3.2.2. Muestras de sedimento

Las muestras de sedimentos se secaron al Sol durante 40 horas. Después se determinó la distribución granulométrica con 250 g de muestra usando tamices de los números 100 (0.149 mm), 140 (0.105 mm), 200 (0.074 mm) y 325 (0.044 mm). La medición de pH se hizo con un potenciómetro pH 100 Ecosense siguiendo el método señalado en la normatividad ambiental mexicana para la caracterización de suelos NOM-021-SEMARNAT-2000 (Semarnat, 2002).

La digestión de los sedimento se hizo en un digestor de microondas marca CEM modelo MDS-2000. Se utilizaron 0.5 g de muestra molida a -100 mallas y se siguió el mismo procedimiento que en el caso de los jales, ocupándose las mismas cantidades de ácido. Como control analítico, en cada lote de 10 muestras se colocó un blanco y un duplicado.

La determinación de la concentración total de Pb, Cd, Cu y Zn en los sedimentos se hizo por AA-F, mientras que la determinación de As se hizo por espectrofotometría de emisión de plasma acoplado por inducción (ICP-AS), en un equipo Thermo Jarrell Ash Iris AP/Duo. Al igual que para los jales, se utilizaron estándares certificados.

Para evaluar la fracción disponible de arsénico y de metales pesados bajo condiciones ambientales del sitio, se hizo una extracción secuencial en dos etapas. Se tomó como base la investigación hecha por Tessier *et al.* (1979) en la que define cinco fracciones: intercambiable, carbonatada, de óxidos e hidróxidos metálicos, ligada a la materia orgánica y la fracción residual. McLaren *et al.* (1998) utiliza un procedimiento particularmente para especiación de arsénico. Con base en estos autores, Méndez y Armienta (2003) aplicaron un método modificado para estudiar la distribución de fases del arsénico y metales en jales de Zimapán, Hidalgo, el cual considera cinco fracciones: soluble en agua, intercambiable, ligada a Fe y Al, ligada a carbonatos y la fracción residual.

Dada la similitud que existe entre los jales de La Negra y los de Zimapán, Hidalgo (pertenecen a eventos de mineralización similares), se aplicó el método descrito por Méndez y Armienta (2003) para determinar la fracción soluble en agua y la extraíble con bicarbonato de sodio, ya que estas fracciones pueden liberarse bajo condiciones ambientales naturales.

Inicialmente se determinó el pH de las muestras de sedimentos con el procedimiento de la NOM-021-

SEMARNAT-2000. La extracción de la fracción soluble en agua se hizo con el mismo procedimiento utilizado para los jales, en el caso de los sedimentos se ocuparon 10 g de muestra y 200 mL de solución extractante.

Para la segunda etapa de extracción, fracción intercambiable, al sedimento que quedó de la primera extracción, se le agregaron 75 mL de NaHCO₃ 0.5 mol a pH 7.81 y se puso en agitación por 18 hrs a 220 rpm. Después de la agitación las muestras se sedimentaron, centrifugaron y filtraron con el mismo procedimiento que en la etapa anterior. En el extracto se determinó Pb, Cd, Cu y Zn con AA-F, y As con ICP-AS.

3.2.3. Mineralogía

Finalmente se hizo una caracterización para conocer las especies minerales presentes en los sedimentos y corroborar la influencia de los jales. Se seleccionaron diez muestras, tres de las cercanas a los depósitos 3 y 5, dos en puntos intermedios sobre los cauces, tres sobre el río Maconí y dos fuera de la zona de influencia de los jales. Primero se hizo una microscopía óptica mediante la técnica de minerografía, aplicando luz reflejada (microscopio marca Carl Zeiss), y después una difracción de rayos x utilizando un difractor Philips Mod. 1130/96.

4. Resultados y discusión

4.1. Concentraciones totales y solubles en los jales

Las concentraciones totales de los elementos analizados en las muestras de jales se presentan en la Tabla 1. En los jales de los depósitos 1, 4 y 5, las concentraciones son altas para arsénico, mientras que en los depósitos 2, 3 y 4, son más elevadas las de cadmio y zinc. En general el cobre y plomo están en bajas concentraciones, a excepción del depósito 1 para el caso del plomo. Estos resultados son del mismo orden que los obtenidos anteriormente en el estudio de Santos y González (2009). El pH de los jales es prácticamente neutro en los depósitos 2, 3, 4 y 5, mientras que en el depósito 1 el pH es ácido (2.17).

La concentración en la fracción soluble de los jales es baja considerando los criterios de la NOM-141 (5 mg/L

para As y Pb, 1 mg/L para Cd, Cu y Zn no están normados) para considerar a un jale peligroso por la movilidad de sus constituyentes tóxicos. El cadmio, cobre y zinc prácticamente están insolubles, ya que su concentración está por debajo del límite de detección de la técnica analítica empleada, a excepción de la muestra T1. La solubilidad del arsénico y plomo, que son los constituyentes considerados como tóxicos, junto con el cadmio, es baja comparada con los valores de la norma (Tabla 1). Se observa que la solubilidad de todos los elementos es mayor en la muestra T1, que tiene pH ácido.

4.2. Granulometría de los sedimentos

La clasificación granulométrica de los sedimentos muestra que el mayor porcentaje se encuentra en un tamaño correspondiente al de arenas finas (0.05 a 0.2 mm), éste va del 81 al 93 %. En la Tabla 2 la fracción de arenas finas corresponde a la suma del material retenido en los tamices número 100, 140 y 200. En el río Maconí se tiene el mayor porcentaje de arenas con 93 % y sólo el 7 % corresponde a una fracción de limos (< 0.05 mm) y esto se debe a la fuerza con que corre el agua sobre el río. En el estudio de Santos y González (2009) se reporta que en los depósitos 2, 3 y 5, más del 50 % de los jales tienen un tamaño menor a 0.074 mm (tamiz 200) y en Aurcana (2007) también se menciona que el tamaño necesario para que el mineral entre al proceso de concentración es 50 % a menos 200 mallas (tamiz 200). Comparando la distribución granulométrica encontrada en los sedimentos (Tabla 2) con respecto al tamaño de partícula reportada para los jales, se observa que la mayor parte de las partículas finas son arrastradas por el agua en el río, lo cual muestra un fenómeno natural de dispersión física.

4.3. Concentraciones totales en los sedimentos

Los análisis de la concentración total de arsénico y metales pesados en los sedimentos del río muestran en general que existe una dispersión de los elementos a partir de los depósitos de jales y se acumulan en las zonas más cercanas a los mismos; sin embargo, después del punto donde confluyen los cauces en los que se ubican los depósitos y el río Maconí, ocurre un proceso de dispersión

Tabla 1. Concentración total (mg/kg) y concentración soluble (mg/L) en muestras de jales.

| Muestra | pH | As | | Pb | | Cd | | Cu | | Zn | |
|---------|------|--------|---------|-------|---------|-------|---------|-------|---------|-------|---------|
| | | Total | Soluble | Total | Soluble | Total | Soluble | Total | Soluble | Total | Soluble |
| T1 | 2.17 | 13,459 | 0.82 | 4,583 | 1.03 | 5 | 0.12 | 553 | 4.76 | 1,937 | 7.56 |
| V2 | 7.6 | 1,643 | 0.36 | 469 | < LD | 64 | < LD | 439 | < LD | 4,316 | 0.12 |
| V3 | 7.7 | 3,703 | 0.45 | 613 | < LD | 61 | < LD | 745 | < LD | 3,722 | 0.47 |
| V4 | 7.14 | 7,434 | 0.77 | 308 | 0.42 | 80 | < LD | 836 | < LD | 8,786 | < LD |
| V5 | 7.47 | 6,767 | 0.40 | 199 | 0.37 | 10 | < LD | 1,086 | < LD | 996 | < LD |

LD Cd (0.06 mg/L), Pb (0.11 mg/L), Zn (0.05 mg/L)

Tabla 2. Distribución porcentual promedio (%) del tamaño de partícula en muestras de sedimentos.

| No. Tamiz | Cauce Déposito 5 | Cauce Déposito 3 | Río Maconí | Muestras Referencia |
|-----------|---------------------|---------------------|------------|------------------------|
| + 100 | 76.1 | 60.3 | 79.8 | 75.4 |
| + 140 | 8.1 | 12.3 | 8.7 | 7.6 |
| + 200 | 5.1 | 8.8 | 4.5 | 5.1 |
| + 325 | 4.7 | 8.3 | 3.7 | 5.2 |
| - 325 | 6.0 | 10.3 | 3.3 | 6.6 |
| Total | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 |

ocasionado por arrastre hídrico, el cual, a su vez se debe a la velocidad con que el agua escurre dadas las condiciones topográficas del sitio (Figura 2).

En el cauce donde se ubica el depósito 3 (Figura 3), se encontraron concentraciones altas de arsénico y metales pesados en las muestras SD3-1, SD3-2 y SD3-3, esta última ubicada a 437 m a partir del depósito de residuos (Figura 4). Las concentraciones de estos elementos en los sedimentos muestran que en general hay una tendencia a disminuir, salvo para el caso del As en la muestra SD3-2 y para el Cu en la muestra SD3-3. En las muestras el contenido de As va de 8681 a 3771 mg/kg, de Pb va de 685 a 425 mg/kg, de Cd es de 79 a 39 mg/kg, de Cu de 715 a 928 mg/kg (aquí no se observa un decremento), y de Zn disminuye de 9121 a 4661 mg/kg. A partir de la muestra SD3-4, localizada a 785 m del depósito 3 y ya cerca de la confluencia con el río Maconí, las concentraciones se reducen significativamente y después de este punto se mantienen en el mismo orden a lo largo del río hasta la muestra SD3-13 (Figura 4). En las muestras sobre el río las concentraciones son las siguientes: As de 623 a 509 mg/kg, Pb de 177 a 138 mg/kg, Cd no se detectó, Cu de 108 a 69 mg/kg y Zn de 393 a 325 mg/kg.

En el cauce donde se ubica el depósito 2 (Figura 3), solo fue posible tomar una muestra por la dificultad de acceder al cauce del arroyo (SD2-1). Esta muestra se tomó a 465 m del depósito y ya cerca del punto donde confluye con el río Maconí. La concentración de As fue de 692 mg/kg, de Pb 60 mg/kg, de Cd 10 mg/kg, de Cu 89 mg/kg y de Zn 1259 mg/kg. Estas concentraciones son menores si se comparan con los valores en los sedimentos más cercanos al depósito 3 (SD3-1 y SD3-2), y son ligeramente superiores a las que se determinaron sobre el cauce del río Maconí por lo que se puede asumir que las concentraciones cerca del depósito 2 deben ser mayores, quizá similares a las del cauce del depósito 3.

Los sedimentos muestreados sobre el lecho del río Maconí, muestras SD3-4 a SD3-13, presentan concentraciones que van de 257 a 623 mg/kg de As, 109 a 177 mg/kg de Pb, el Cd está por debajo del límite de detección (5 mg/kg), el Cu va de 50 a 108 mg/kg y el Zn de 199 a 393 mg/kg (Figura 4). En promedio la concentración de As sobre el río es de 461 mg/kg, para Pb 140 mg/kg, para

Cd menor al límite de detección, para el Cu 66 mg/kg y para Zn 290 mg/kg. En general se observa que para todos los elementos, a excepción del cadmio, hay una tendencia en la concentración a disminuir en dirección aguas abajo del río.

En el cauce del depósito 5 el contenido de arsénico y metales pesados en los sedimentos presenta el mismo comportamiento que en el cauce del depósito 3, son mayores los contenidos en los puntos más cercanos al depósito y disminuyen hacia la confluencia con el río Maconí (Figura 5). Se tomaron ocho muestras a partir del depósito 5 y hasta 2065 m aguas abajo, cerca de la confluencia con el río. Las concentraciones de los elementos disminuyen gradualmente, para As van de 2719 a 880 mg/kg, para Pb de 231 a 177 mg/kg, para Cd de 10 mg/kg a valores menores al límite de detección (5 mg/kg), para Cu de 328 a 69 mg/kg, y finalmente para Zn de 1,178 a 374 mg/kg (Figura 5). En la muestra SD5-4 ubicada a 956 m del depósito 5, se presentaron concentraciones de Pb, Cd, Cu y Zn superiores a las dos muestras anteriores ubicadas a 241 m y 152 m; quizá porque en ese punto ha ocurrido una acumulación de los jales. Sin embargo, después de los 956 m las concentraciones siguen una tendencia a disminuir hasta llegar al río.

La variación que se observa en el comportamiento de las concentraciones del As para la muestras SD3-2, del Cu en la muestra SD3-3 y del Pb, Cd, Cu y Zn para la muestra SD5-4; se puede explicar por dos razones: a) con anterioridad se han presentado derrames no controlados de jales en los depósitos (Cofemer, 2012) y b) la composición de los jales no es homogénea, varía de acuerdo con la mineralogía del yacimiento y con las recuperaciones de los metales en el proceso de beneficio a lo largo de la operación de la mina.

Las muestras de referencia que se tomaron fuera de la influencia de los depósitos de jales, permitieron observar que hay una presencia natural de los elementos analizados, debido a los afloramientos de mineral que existen en la zona. En la Figura 6 se presentan las concentraciones en estas muestras; el As va de 314 a 533 mg/kg, el Pb de 80 a 159 mg/kg, el Cd está por debajo del límite de detección, el Cu va de 50 a 159 mg/kg y el Zn de 120 a 469 mg/kg.

Comparando los promedios (Tabla 3) de las concentraciones de las muestras de referencia (SD-A, SD-B, SD-C, SD-E y SD-F) contra los promedios de las muestras tomadas sobre el río Maconí (SD3-4 a SD3-13), se puede ver que prácticamente son del mismo orden, debido a que sobre el río hay una dispersión de los jales que llegan a su cauce y este fenómeno de dispersión permite que la concentraciones que permanecen en los sedimentos sean del mismo orden que la presencia natural de estos cinco elementos en la zona.

4.4. Concentraciones solubles en los sedimentos del río

4.4.1. Concentraciones solubles en agua

Los resultados de la extracción con agua muestran que el único elemento soluble es el arsénico, ya que en general la concentración soluble de Pb, Cd, Cu y Zn están por debajo

del límite de detección (0.11 mg/L, 0.06 mg/L, 0.05 mg/L, y 0.05 mg/L, respectivamente). Solo algunas muestras presentan un bajo contenido de estos metales (Tabla 4).

En el cauce del depósito 3 las concentraciones solubles de As van desde < 0.05 mg/L a 1.546 mg/L; siendo las más elevadas en las muestras cercanas al talud. Las concentraciones solubles de las muestras SD3-1, SD3-2 y SD3-3 son 1.546, 1.493 y 0.56 mg/L, y la solubilidad debe estar asociada al pH que en estas muestras prácticamente se mantiene, ya que de 7.76 en promedio al inicio de la prueba, cambia ligeramente a 7.64 al finalizar la extracción.

En las muestras siguientes (SD3-4 a SD3-8) la fracción

soluble baja a una concentración menor de 0.05 mg/L, en estos casos el pH inicial de las muestras en promedio es de 8.12 y después de la extracción disminuye a un valor promedio de 7.64, lo que nos indica que hay un incipiente proceso de acidificación, debido a las características mineralógicas de los jales de los depósitos 1 y 3. Sin embargo, en la última muestra SD3-13 se presentó un valor anómalo para arsénico con una concentración de 0.45 mg/L, el cual puede estar asociado a la disminución de pH alcanzado después de la agitación con agua (7.28) el cual es ligeramente menor al obtenido en las muestras anteriores.

En el cauce del depósito 5, se observa arsénico soluble

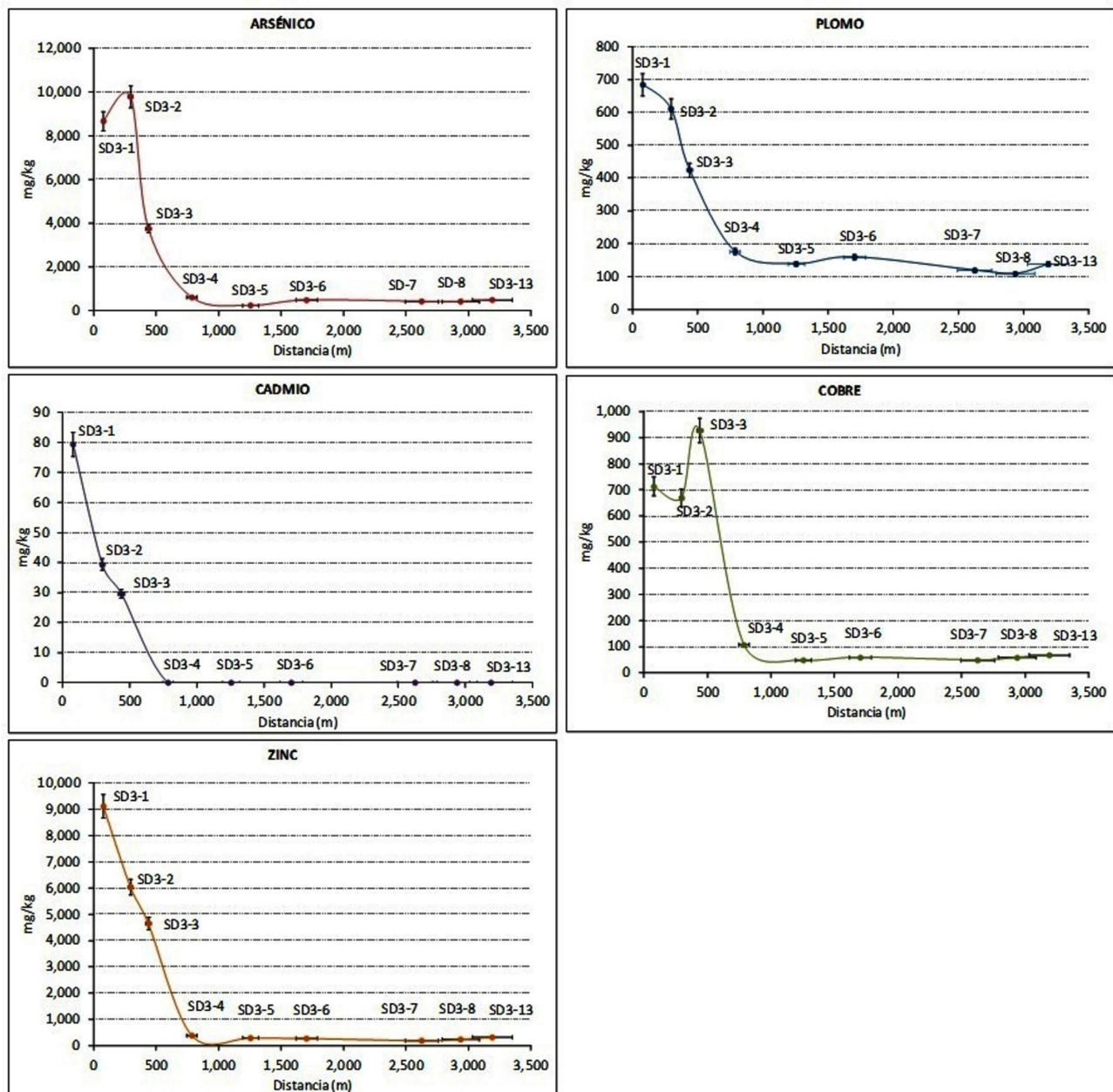


Figura 4. Concentración total de As, Pb, Cd, Cu y Zn en los sedimentos del cauce del depósito 3 y sobre el río Maconí; sobre el eje horizontal la distancia tiene como referencia el talud del depósito 3.

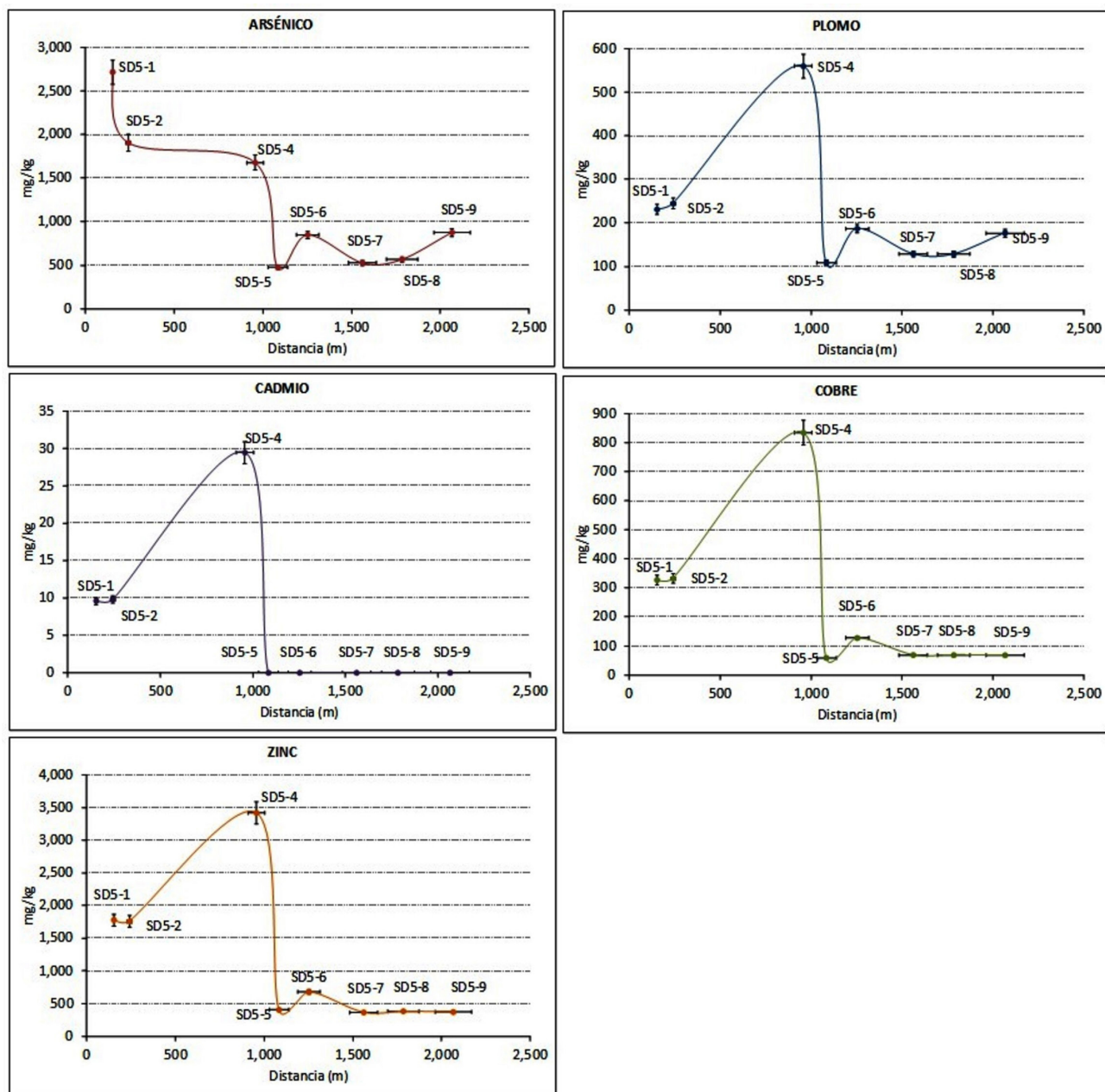


Figura 5. Concentración total de As, Pb, Cd, Cu y Zn en los sedimentos del cauce del depósito 5, sobre el eje horizontal la distancia tiene como referencia el talud del depósito 5.

prácticamente en todas las muestras de sedimentos; sin embargo, las concentraciones varían de < 0.05 mg/L a un máximo de 0.323 mg/L. No se observa que haya una mayor solubilidad cerca del talud del depósito, de hecho la muestra de mayor concentración (SD5-9), se encuentra a 2000 m del depósito.

Se observa que en algunas de estas muestras que el pH aumenta ligeramente después de la agitación, lo que puede ser producto de la disolución de minerales carbonatados. En las muestras SD5-6 y SD5-9 el pH propiamente se mantiene, mientras que SD5-5 y SD5-8 hay un disminución. En general, el pH ligeramente básico de todas estas

muestras, favorece la liberación del arsénico aunque en bajas concentraciones (Masscheleyn *et al.*, 1991; Magalhaes, 2002). Un punto importante a destacar es que los jales que se dispersan en el depósito 5, son jales frescos del proceso de beneficio que no han sufrido intemperismo; a diferencia de los jales del depósito 3 los cuales ya han sufrido cambios por reacciones de óxido reducción.

Las muestras de referencia tomadas en cauces fuera del área de influencia de los depósitos, muestran una solubilidad baja de los elementos analizados. En estas muestras el Pb, Cd, Cu y Zn están por debajo del límite de detección. En cuanto al arsénico, la solubilidad en los sedimentos va de

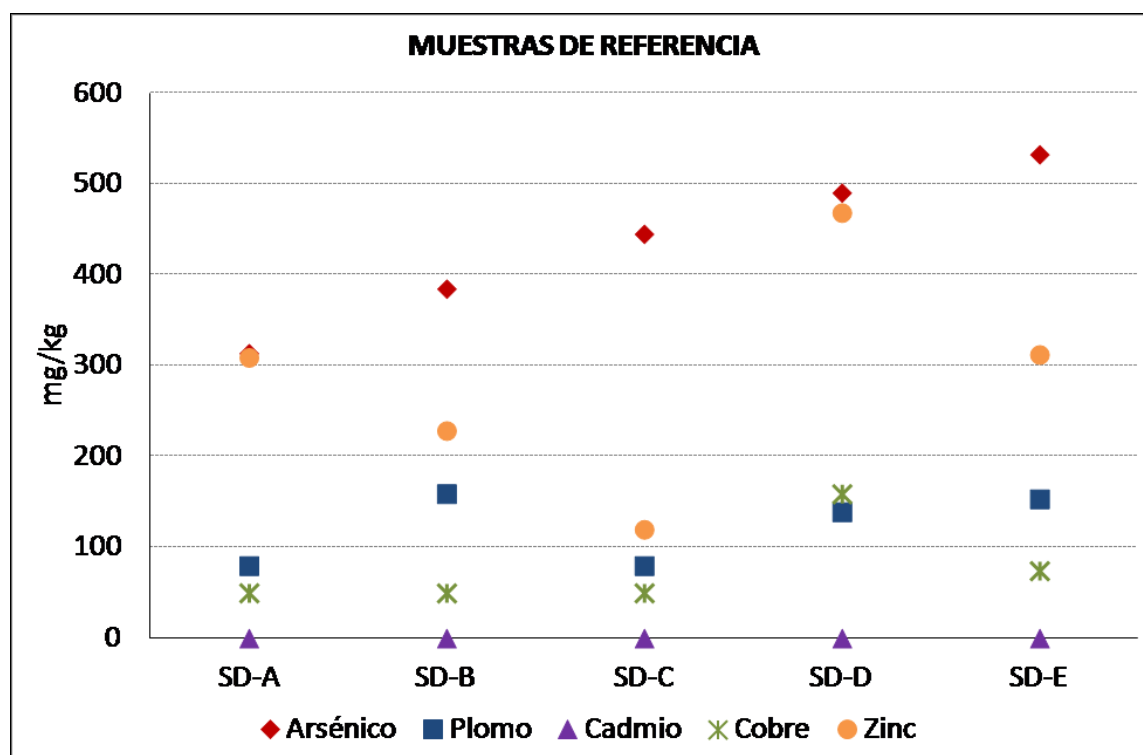


Figura 6. Concentración total de As, Pb, Cd, Cu y Zn en las muestras de referencia.

Tabla 3. Concentración total promedio (mg/kg) en muestras de referencia y sobre el río Maconí

| Muestras | Concentraciones | | | | | Desviación Estandar | | | | |
|------------|-----------------|-----|------|----|-----|---------------------|----|----|----|-----|
| | As | Pb | Cd | Cu | Zn | As | Pb | Cd | Cu | Zn |
| Referencia | 434 | 122 | < LD | 77 | 288 | 87 | 39 | 0 | 47 | 128 |
| Río | 461 | 140 | < LD | 66 | 290 | 120 | 25 | 0 | 22 | 67 |

LD Cd (5 mg/kg)

0.071 a 0.379 mg/L siendo el valor promedio de 0.229 mg/L. Estos valores de referencia son comparables con los obtenidos en los sedimentos del río Maconí que están más alejados del área de influencia del depósito 3 (SD3-4 a SD3-8) cuyas concentraciones de As son inferiores a los límites de detección (< 0.05 mg/L); también son del mismo orden que las muestras del cauce del depósito 5 (SD5-1 a SD5-9) donde la concentración de As es baja (0.213 mg/L promedio). Estos resultados indican que el As que está presente de manera natural en los sedimentos de las zonas no influenciadas por los jales, se libera en bajas concentraciones; sin embargo, sobre el río actúan mecanismos de retención que limitan la solubilidad del As. Los procesos de retención del arsénico han sido muy estudiados y pueden presentarse en el cauce del río, ya sea los procesos de sorción en óxidos e hidróxidos de hierro (Romero *et al.*, 2006; Ying *et al.*, 2012), o quizá también por el efecto de la materia orgánica que se vierte en el río (Dobran and Zagury, 2006; Sharma *et al.*, 2011).

La NOM-147 señala como valor de referencia para el As

una concentración soluble de 0.5 mg/L, comparando contra este valor las concentraciones de la fracción soluble en agua obtenidas en las muestras de sedimentos se observa que solo las muestras SD3-1, SD3-2, SD3-3 y SD2-1 rebasan este límite. Esto indica que los puntos más cercanos a los depósitos de jales 3 y 2 representan un mayor riesgo por la movilidad del arsénico en los sedimentos.

4.4.2. Concentraciones solubles en bicarbonato de sodio

En la segunda etapa de extracción se utilizó como extractante bicarbonato de sodio (NaHCO_3), siendo esta fracción considerada también ambientalmente disponible (Méndez y Armienta, 2003). Las concentraciones solubles aumentaron significativamente para el arsénico, mientras que para el resto de los elementos se mantuvo respecto a la obtenida con el agua (Tabla 5).

En las muestras del cauce del depósito 3 la fracción soluble en NaHCO_3 fue de 67.08 mg/L en la más cercana al talud (SD3-1) y disminuyó a 31.18 mg/L en la SD3-3;

Tabla 4. Concentración de elementos en la fracción soluble en agua en muestras de sedimentos

| Muestra | pH | | Concentración en mg/L | | | | |
|---------|---------|-------|-----------------------|-------|-------|-------|-------|
| | Inicial | Final | As | Pb | Cd | Cu | Zn |
| SD3-1 | 7.81 | 7.54 | 1.55 | < LD. | < LD. | < LD. | 0.57 |
| SD3-2 | 7.82 | 7.96 | 1.49 | < LD. | < LD. | < LD. | < LD. |
| SD3-3 | 7.66 | 7.43 | 0.56 | < LD. | < LD. | 0.14 | 0.38 |
| SD3-4 | 8.07 | 7.61 | < LD. | < LD. | < LD. | < LD. | < LD. |
| SD3-5 | 8.09 | 7.62 | < LD. | < LD. | < LD. | < LD. | < LD. |
| SD3-6 | 8.19 | 7.62 | < LD. | < LD. | < LD. | 0.09 | < LD. |
| SD3-7 | 8.18 | 7.66 | < LD. | < LD. | < LD. | < LD. | 0.07 |
| SD3-8 | 8.09 | 7.7 | < LD. | < LD. | < LD. | < LD. | < LD. |
| SD3-14 | 8.81 | 7.28 | 0.45 | < LD. | < LD. | < LD. | < LD. |
| SD2-1 | 7.99 | 7.76 | 0.52 | < LD. | < LD. | < LD. | < LD. |
| SD5-1 | 7.86 | 8.16 | 0.07 | < LD. | < LD. | < LD. | < LD. |
| SD5-2 | 8.01 | 8.29 | < LD. | < LD. | < LD. | < LD. | < LD. |
| SD5-4 | 7.84 | 7.96 | 0.11 | < LD. | < LD. | < LD. | < LD. |
| SD5-5 | 8.39 | 7.00 | 0.21 | < LD. | < LD. | < LD. | < LD. |
| SD5-6 | 8.29 | 8.23 | 0.29 | < LD. | < LD. | < LD. | < LD. |
| SD5-7 | 8.27 | 8.64 | 0.26 | < LD. | < LD. | < LD. | < LD. |
| SD5-8 | 8.32 | 7.74 | 0.22 | < LD. | < LD. | < LD. | < LD. |
| SD5-9 | 8.41 | 8.39 | 0.32 | < LD. | < LD. | < LD. | < LD. |
| SD-A | 7.98 | 7.71 | 0.07 | 0.33 | < LD. | < LD. | < LD. |
| SD-B | 8.11 | 8.10 | 0.36 | < LD. | < LD. | < LD. | < LD. |
| SD-C | 7.83 | 7.58 | 0.16 | 1.5 | < LD. | 0.1 | 0.14 |
| SD-D | 8.10 | 8.03 | 0.38 | 0.14 | < LD. | < LD. | < LD. |
| SD-E | 7.84 | 7.73 | 0.18 | < LD. | < LD. | < LD. | < LD. |

LD. As (0.05 mg/L), Pb (0.11 mg/L), Cd (0.06 mg/L), Cu (0.05 mg/L), Zn (0.05 mg/L)

posteriormente sobre el río Maconí (SD3-4 a SD3-13) el promedio de la concentración soluble fue de 3.60 mg/L. En el cauce del depósito 5 las mayores concentraciones solubles también están en las muestras cercanas al talud, 102.60 mg/L en SD5-1, 12.53 mg/L en SD5-2 y 7.41 mg/L en SD5-4; después las concentraciones disminuyen a un promedio de 4.11 mg/L (SD5-5 a SD5-8). La muestra SD5-9, presentó un valor anómalo de 30.32 mg/L. Las muestras de referencia tomadas aguas debajo de los depósitos de jales (SD-A, SD-B y SD-C) en promedio presentaron una concentración de 3.08 mg/L, mientras que las muestras tomadas en las zonas altas de la mina (SD-D y SD-E) la concentración promedio

fue 41.82 mg/L. Los resultados obtenidos con el NaHCO₃ indican que el arsénico en los sedimentos, incluyendo el que se encuentra de manera natural en la zona, puede liberarse bajo condiciones diferentes de pH y oxido-reducción en el medio (Masscheleyn *et al.*, 1991).

4.5. Mineralogía de los sedimentos

Del análisis por difracción de rayos X, se observa que en todas las muestras de sedimentos hay predominio de calcita, seguido del cuarzo (Tabla 6); el primero de ellos proveniente de la caliza perteneciente a la formación El Doctor que aflora

Tabla 5. Concentración de elementos en la fracción soluble en NaHCO_3 en muestras de sedimentos

| Muestra | pH | | Concentración en mg/L | | | | |
|---------|---------|-------|-----------------------|-------|-------|-------|-------|
| | Inicial | Final | As | Pb | Cd | Cu | Zn |
| SD3-1 | 7.54 | 8.53 | 67.08 | < LD. | < LD. | < LD. | < LD. |
| SD3-2 | 7.96 | 8.64 | 57.95 | < LD. | < LD. | < LD. | < LD. |
| SD3-3 | 7.43 | 8.48 | 31.18 | < LD. | < LD. | < LD. | < LD. |
| SD3-4 | 7.61 | 8.76 | 3.79 | 0.28 | < LD. | 0.27 | 0.19 |
| SD3-5 | 7.62 | 8.54 | 3.62 | 0.42 | < LD. | < LD. | 0.1 |
| SD3-6 | 7.62 | 8.37 | 4.11 | 0.32 | < LD. | < LD. | < LD. |
| SD3-7 | 7.66 | 8.69 | 3.03 | < LD. | < LD. | < LD. | < LD. |
| SD3-8 | 7.70 | 8.45 | 3.19 | < LD. | < LD. | < LD. | < LD. |
| SD3-14 | 7.28 | 8.66 | 3.85 | 0.14 | < LD. | < LD. | < LD. |
| SD2-1 | 7.99 | 8.58 | 4.36 | < LD. | < LD. | < LD. | 0.08 |
| SD5-1 | 8.16 | 8.51 | 102.6 | < LD. | < LD. | < LD. | < LD. |
| SD5-2 | 8.29 | 8.46 | 12.53 | < LD. | < LD. | < LD. | < LD. |
| SD5-4 | 7.96 | 8.49 | 7.41 | < LD. | < LD. | < LD. | < LD. |
| SD5-5 | 7.00 | 8.56 | 2.62 | < LD. | < LD. | < LD. | < LD. |
| SD5-6 | 8.23 | 8.23 | 5.10 | < LD. | < LD. | < LD. | < LD. |
| SD5-7 | 8.64 | 8.44 | 3.58 | < LD. | < LD. | < LD. | 0.05 |
| SD5-8 | 7.74 | 8.4 | 5.13 | < LD. | < LD. | < LD. | < LD. |
| SD5-9 | 8.39 | 8.35 | 30.32 | < LD. | < LD. | < LD. | 0.1 |
| SD-A | 7.71 | 8.51 | 3.08 | 0.18 | < LD. | < LD. | < LD. |
| SD-B | 8.10 | 8.29 | 3.04 | 0.14 | < LD. | < LD. | 0.36 |
| SD-C | 7.58 | 8.5 | 3.11 | 0.18 | < LD. | < LD. | < LD. |
| SD-D | 8.03 | 8.82 | 41.55 | < LD. | < LD. | < LD. | < LD. |
| SD-E | 7.73 | 8.91 | 42.08 | < LD. | < LD. | < LD. | < LD. |

LD. As (0.05 mg/L), Pb (0.11 mg/L), Cd (0.06 mg/L), Cu (0.05 mg/L), Zn (0.05 mg/L)

en la zona. En las muestras cercanas a los depósitos de jales se observa la presencia de arsenopirita, así como galena, pirita y esfalerita. En la muestra SD3-1 cabe destacar la presencia de yeso y anglesita que son minerales secundarios formados en el proceso de oxidación de los sulfuros, mismo que ya se ha presentado en los jales del depósito 1 ubicada aguas arriba del depósito 3. En las muestras intermedias, ya sobre el río Maconí, después de la calcita y el cuarzo, destacan otros silicatos como la moscovita, wollastonita y plagioclasa y óxidos como el corindón.

La minerografía realizada permitió confirmar la presencia de minerales propios de los jales en los sedimentos

cercanos a los depósitos; pirita, calcopirita, arsenopirita, magnetita, goethita y limonita (Figura 7).

5. Conclusiones

Las concentraciones totales de As, Cd y Pb en los jales pueden representar un riesgo para el ambiente; sin embargo, la concentración de estos elementos en la fracción soluble es baja y no rebasa los límites permisibles indicados en la norma de jales (NOM-141) para que sean considerados como peligrosos.

Tabla 6. Minerales identificados por DRX en los sedimentos

| Muestra | Calcita | Cuarzo | Arsenopirita | Moscovita | Wollastonita | Corindón | Yeso | Anortita | Litargirio | Wurtzita | Azufre | Anglesita | Zincosita | Hidrozinca | Troilita | Esmectita |
|---------|---------|--------|--------------|-----------|--------------|----------|------|----------|------------|----------|--------|-----------|-----------|------------|----------|-----------|
| SD3-1 | 1 | 6 | 5 | | | | 2 | | | | | 3 | 4 | | | |
| SD3-2 | 1 | 2 | 4 | | | 5 | | 6 | | | | | | 3 | | |
| SD3-4 | 1 | 2 | | 3 | 4 | 5 | | 6 | | | 7 | | | | | |
| SD3-6 | 1 | 2 | | 3 | 4 | | | 5 | | | 6 | | | | | |
| SD3-13 | 1 | 2 | | 3 | | | 4 | 5 | | | | | | | | |
| SD5-1 | 1 | 2 | 3 | | | 4 | | | | | | | | | 5 | 6 |
| SD5-4 | 1 | 2 | | | | 3 | | | 4 | 5 | | | | | 6 | |
| SD5-8 | 1 | 2 | | | | 3 | | | 4 | 5 | | | | | 6 | |
| SD-B | 1 | 2 | | | | 3 | | | | | 4 | | | | 5 | 6 |
| SD-C | 2 | 1 | | 3 | | | | 4 | | | | | | | | |

Nota: El número indica la ocurrencia del mineral en la difractograma, 1 mayor presencia y 6 menor presencia

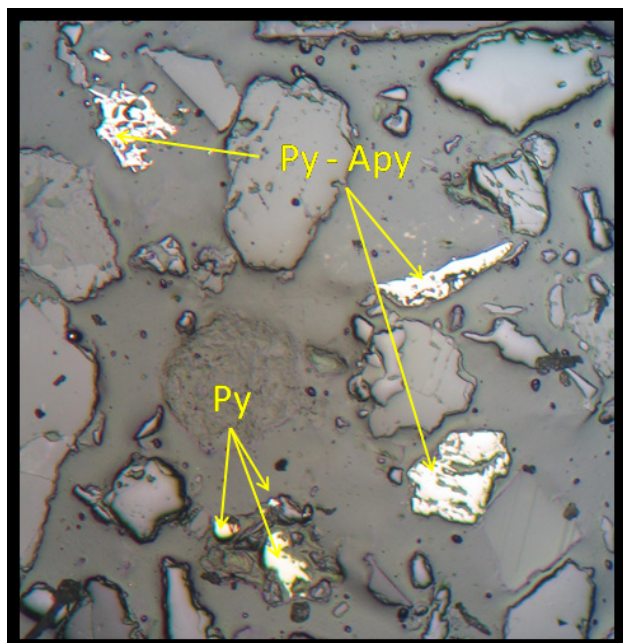


Figura 7. Fotomicrografía de la muestra SD3-02; se observan esencialmente partículas de material translúcido y en partículas mixtas se aprecian asociados y diseminados pirita y pirita con reemplazamiento parcial por arsenopirita.

Es evidente que ha ocurrido dispersión de los jales, ya que en los sedimentos de los cauces donde se ubican los depósitos 3, 2 y 5, se determinaron concentraciones totales superiores a las que naturalmente se pueden encontrar en la zona. En el cauce del depósito 3 la acumulación se observa hasta una distancia de 437 m a partir del talud del depósito; en el cauce del depósito 2 la acumulación llega hasta los

465 m y en el depósito 5 los jales afectan hasta una distancia de 956 m. Sobre el río Maconí las concentraciones de As, Cd, Pb, Cu y Zn son del mismo orden que las encontradas en las zonas fuera de la influencia de los jales (muestras de referencia). Esto indica que en la zona hay un aporte natural de estos elementos.

La composición mineralógica encontrada en los sedimentos de los cauces confirma la influencia de los residuos, ya que se encontraron minerales primarios propios de los jales como arsenopirita y sulfuros de zinc y hierro, o secundarios como yeso, anglesita e hidrozincita. En los sedimentos del río ya no hay presencia de estos minerales y predominan especies como calcita, cuarzo, y silicatos como moscovita, wollastonita, y anortita; estos mismos minerales también se determinaron en las muestras de referencia.

Los sedimentos del río en general presentan un pH ligeramente básico, lo cual debe contribuir significativamente a la baja solubilidad del arsénico y a la insolubilidad del plomo, cadmio, cobre y zinc. La fracción soluble de los sedimentos rebasa los límites establecidos en la normatividad ambiental mexicana (NOM-147) solamente para el arsénico, en las muestras cercanas a los depósitos, en las muestras tomadas sobre el río la concentración soluble es inferior a dichos límites, por lo que puede asumirse que en estos sedimentos actúan mecanismos de retención, principalmente procesos de sorción, que limitan la movilidad de los elementos. Sin embargo, la fracción intercambiabile, extraíble con bicarbonato de sodio, aumenta la movilidad del arsénico en los sedimentos cercanos a los depósitos (en promedio hasta en 100 veces el límite de la NOM-147), pero también aumenta la movilidad en los sedimentos del río (en promedio hasta en 6 veces el límite

de la norma).

Finalmente, se pudo determinar que hay una dispersión de los jales por arrastre hídrico sobre los cauces; sin embargo, la acumulación de jales se da sólo cerca de los depósitos. Sobre el río Maconí ocurre un fenómeno natural de dispersión por la velocidad de la corriente de agua, la cual se debe a las condiciones topográficas del lugar. Aunque la fracción soluble en agua del arsénico y metales pesados en los sedimentos del río no representa riesgo para el ambiente, de acuerdo con los límites permisibles señalados en la NOM-147 (sobre límites permisibles en suelos contaminados), la fracción intercambiable indica que hay una fracción que puede ser liberada si cambian las condiciones de pH y óxido-reducción en el ambiente.

Agradecimientos

Este trabajo de investigación fue realizado gracias al Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica de la Universidad Nacional Autónoma de México (PAPIIT IN 109808). Los autores agradecemos la colaboración de la M.I. Ana Alejandrina Castro Rodríguez en el trabajo realizado en campo y a la M.C. Guadalupe Urquiza Moreno por su trabajo realizado en el laboratorio. También agradecemos a la Compañía Minera La Negra, S.A. de C.V. (Aurcana) y en especial al Ing. Alfonso Canseco Hernández por las facilidades brindadas para la ejecución del proyecto.

Referencias

- Aurcana, 2007, Video promocional de minera La Negra (CD-ROM). Querétaro, México, Minera La Negra S.A. de C.V.1 CD-ROM.
- Berger, A., Bethke, C., Krumhansl, J., 2000, A process model of natural attenuation in drainage from a historic mining district: *Applied Geochemistry*, 15, 655-666.
- Black, A., Craw, D., Youngson, J.H., Karubaba, J., 2004, Natural recovery rates of a river sistem impacted by mine tailing discharge: Shag River, East Otago, New Zealand: *Journal of Geochemical Exploration*, 84, 21-34.
- Casiot, C., Lebrun, S., Morin, G., Bruneel, O., Personné, J.C., Elbaz-Pulichet, F., 2005, Sorption and redox processes controlling arsenic fate and trasport in a stream impacted by acid mine drainage: *Science of the Total Environment*, 347, 122-130.
- Comisión Federal de Mejora Regulatoria (COFEMER), 2012, Portal de Manifestaciones de Impacto Regulatorio, Anteproyectos (en línea), México, D.F., Cofemer, disponible en <<http://www.cofemermir.gob.mx/mir/crLecAnte.asp?seccionid=F102&formId=102&submid=16418>>, consultado en diciembre de 2012.
- Corona, L., Iturbe, R., 2005, Atenuación natural en suelos contaminados con hidrocarburos: *Ingeniería Investigacion y Tecnología VI*, 2, 119-125.
- Dobran, S., Zagury, G.J., 2006, Arsenic speciation and mobilization in CCA-contaminated soils: influence of organic matter content: *Science of Total Environment*, 364, 239-250.
- Drahota, P., Filippi, M., Ettlér, V., Rohovec, J., Mihalevic, M., Sebek, O., 2012, Natural attenuation of arsenic in soils near a highly contaminated historical mine waste dump: *Science of Total Environment*, 414, 546-555.
- Environment Protection Agency (EPA), 1995, Tailings Containment Environment Protection Agency, Australian Federal Environment Department, ISBN 0 642 19423 8, disponible en <<http://www.ret.gov.au/resources/Documents/LPSDP/BPEMTailings.pdf>>, consultado en diciembre de 2012.
- Fukushi, K., Sasaki, M., Sato, T., Yanase, N., Amano, H., Ikeda, H., 2003, A natural attenuation of arsenic in drainage from an abandoned arsenic mine dump: *Applied Geochemistry*, 18, 1267-1278.
- Lottermoser, B., 2007, Mine Wastes. Characterization, treatment and environmental impacts: Second Edition, Springer-Verlag, Berlin, Germany, 304 p.
- Macklin, M.G., Brewer, P.A., Hudson-Edwards, K.A., Bird, G., Coulthard, T.J., Dennis, I.A., Lechler, P.J., Miller, J.R., Turner, J.N., 2006, A geomorphological approach to the management of rivers contaminated by metal mining: *Geomorphology*, 79, 423-447.
- Magalhaes, M.C., 2002, Arsenic. An environmental problem limited by solubility: *Pure and Applied Chemistry*, 74, 1843-1850.
- Masscheleyn, P.H., Delaune, R.D., Patrick, W.H., 1991, Effect of redox potential and pH on arsenic speciation and solubility in a contaminated soil: *Environmental Science and Technology*, 25(8), 1414-1419.
- McLaren, R.G., Naidu, R., Smith, J., Tiller, K.G., 1998, Fractionation and distribution of arsenic in soils contaminated by cattle dip: *Journal of Environmental Quality*, 27, 348-354.
- Meck, M.L., Masamba, W.R.L., Athlpheng, J., Ringrose, S., 2011, Natural attenuation of mining pollutants in the transboundary Save River: *Physics and Chemistry of the Earth*, 36, 836-841.
- Romero, F.M., Armienta, M.A., Villaseñor, G., González, J.L., 2006, Mineralogical constraints on the mobility of arsenic in tailings from Zimapán, Hidalgo, Mexico: *International Journal of Environment and Pollution*, 26, 23-40.
- Méndez, M., Armienta, M.A., 2003, Arsenic phase distribution in Zimapán mine tailings, México: *Geofísica Internacional*, 42, 131-140.
- Santos, J., 2009, Closure of tailings dams and remediation of soils contaminated with wastes, *en* Torres, L.G., Bandala, E.R. (eds.), Remediation of soils and aquifers: New York, New York, E.U.A., Nova Publishers, 213-230.
- Santos, J., González, I., 2009, Estudio preliminar de los jales de la mina La Negra para establecer criterios ambientales en la etapa de cierre: Querétaro, México, Minera La Negra, S.A. de C.V., Informe Técnico, 64 p.
- Sarkar, D., Ferguson, M., Datta, R., Birnbaum, S., 2005, Bioremediation of petroleum hydrocarbons in contaminated soils: Comparision of biosolids addition, carbon supplementation and monitored natural attenuation: *Environmental pollution*, 136, 187-195.
- Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT), 2002, Norma Oficial Mexicana que establece las especificaciones de fertilidad, salinidad, y clasificación de suelos, estudio, muestreo y análisis (NOM-021-SEMARNAT-2000): México, D.F., Diario Oficial de la Federación, 31 de diciembre de 2002, 85 p.
- Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT), 2004, Norma Oficial Mexicana que establece el procedimiento para caracterizar los jales, así como las especificaciones y criterios para la caracterización y preparación del sitio, proyecto, construcción, operación y postoperación de presas de jales (NOM-141-SEMARNAT-2003): México, D.F., Diario Oficial de la Federación, 13 de septiembre de 2004, 59 p.
- Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT), 2007, Norma Oficial Mexicana que establece criterios para determinar las concentraciones de remediación de suelos contaminados por arsénico, bario, berilio, cadmio, cromo hexavalente, mercurio, níquel, plata, plomo, selenio, talio y/o vanadio (NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004): México, D.F., Diario Oficial de la Federación, 2 de marzo de 2007, 69 p.
- Sengupta, M., 1993, Environmental impacts of mining Monitoring, restoration and control: Boca Raton, Florida, E.U.A., Lewis Publishers, 494 p.
- Sharma, P., Rolle, M., Kocar, B., Fendorf, S., Kappler, A., 2011, Influence of natural organic matter on As transport and retention: *Environmental Science and Technology*, 45, 546-553.

- Simpson, S., Sherriff, B.L., Van Gulck, J., Khozhina, E., Londry, K., Sidenko, N., 2011, Source, attenuation and potential mobility of arsenic at New Britannia Mine, Snow Lake, Manitoba: *Applied Geochemistry*, 26, 1843-1854.
- Souza, J., Noguez, B., Carrasco, G., 1986, La Negra, *en* Ordoñez J.E. (ed.), *Minas Mexicanas Tomo 3: México D.F.*, American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers Sección México, 73-88.
- Spitz, K., Trudinger, J., 2009, *Mining and the environment, from ore to metal*: Londres, Inglaterra, CRC Press, 891 p.
- Tessier, A., Campbell, P.G.C., Bisson, M., 1979, Sequential extraction for the speciation of particulate trace metals: *Analytical Chemistry*, 51, 844-851.
- United Nations Environment Programme-International Council (UNEP-ICM), 1998, *Case studies on tailings management: on Metals and the Environment*, disponible en <http://www.unep.org/publications/search/pub_details_s.asp?ID=2427>, consultado en diciembre de 2012.
- United States Environmental Protection Agency (US EPA), 1994, *Design and evaluation of tailing dams*: Washington D.C., Office of Solid Waste, U.S. Environmental Protection Agency, EPA/530/R-94/038, 63 p.
- United States Environmental Protection Agency (US EPA), 1999, *Use of monitored natural attenuation at superfund, RCRA corrective action, and underground storage tank sites*: Washington D.C., Office of Solid Waste and Emergency Response, U.S. Environmental Protection Agency, Directive 9200.4-17P, 41 p.
- Vázquez, S., Hevia, A., Moreno, E., Esteban, E., Peñalosa, J.M., Carpena, R.O., 2011, Natural attenuation of residual heavy metal contamination in soils affected by the Aznalcóllar mine spill, SW Spain: *Journal of Environmental Management*, 92, 2069-2075.
- Wunderground, 2012, *Historial de ICADEREY2 CAE-San Joaquín, San Joaquín, Querétaro: México, D.F.*, Weather Underground, Inc., disponible en <<http://www.wunderground.com/weatherstation/WXDailyHistory.asp?ID=ICADEREY2>>, consultado en diciembre de 2012.
- Ying, S., Kocar, B., Fendorf, F., 2012, Oxidation and competitive retention of arsenic between iron and manganese oxides: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 96, 294-303.

Manuscrito recibido: Enero 12, 2013.

Manuscrito corregido recibido: Marzo 26, 2013.

Manuscrito aceptado: Abril 2, 2013.