



EL SABER DE MIS HIJOS  
HARÁ MI GRANDEZA

# UNIVERSIDAD DE SONORA

---

DIVISIÓN DE INGENIERÍA

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y  
METALURGIA

## EVALUACIÓN DEL POTENCIAL DE GENERACIÓN DE DRENAJE ÁCIDO DE MINA DEL MATERIAL ESTÉRIL DEL YACIMIENTO DE LA MINA ÁLAMO DORADO

Tesis

Que para obtener el título de:

**INGENIERO QUÍMICO**

Especialidad Metalurgia

Presenta

**Lluvia Judith Imperial Pérez**

Hermosillo, Sonora

Junio 2010

# Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



**"El saber de mis hijos  
hará mi grandeza"**



Excepto si se señala otra cosa, la licencia del ítem se describe como openAccess

## DEDICATORIA

A Dios.

Gracias por estar conmigo a cada paso que doy, por su infinita bondad y amor. Gracias por darme salud, por haber puesto en mi camino aquellas personas que han sido mi soporte en esta vida y por darme la fuerza necesaria para salir adelante y así poder culminar con mis estudios.

A mis padres y hermanos.

A mis padres gracias les doy por permitirme conocer lo que es la vida, por brindarme su apoyo incondicionalmente, por estar a mi lado en las buenas y en las malas, y decirles que sin ustedes no hubiese sido posible lo que hasta ahora soy. A mis hermanos por su compañía y por poder contar con ellos siempre.

A mi esposo.

Gracias le doy a la vida que te haya puesto en mi camino porque con tu compañía las cosas malas se convierten en buenas, la tristeza se transforma en alegría y la soledad no existe. Mil gracias por compartir mi existencia contigo.

A mi abuelo.

Gracias por haberme apoyado a lo largo de mis estudios, por cuidarme y abrirme las puertas de tu casa. Y un agradecimiento muy grande a Dios y a la vida porque aun te tenemos entre nosotros.

## **AGRADECIMIENTOS**

La culminación de este trabajo no hubiese sido posible sin la cooperación desinteresada de todas y cada una de las personas que a continuación citaré.

A la empresa Minera Córner Bay por brindarme la confianza y las herramientas necesarias para la realización de este trabajo. Así también al personal de esta empresa que colaboro conmigo sin poner ningún impedimento.

A mis amigos por su confianza y lealtad y porque de alguna forma estuvieron conmigo colaborando en este trabajo.

A los miembros del jurado tesis: M.C. Jesús Humberto Coronado López y Dr. Agustín Gómez Álvarez, quienes ayudaron a mejorar el contenido de este trabajo, en especial al Dr. Martin Antonio Encinas Romero por su paciencia, disposición y la ayuda brindada.

# ÍNDICE DE CONTENIDO

	Página
<b>ÍNDICE DE CONTENIDO</b> -----	v
<b>ÍNDICE DE FIGURAS</b> -----	vii
<b>ÍNDICE DE TABLAS</b> -----	viii
<b>RESUMEN</b> -----	ix
<b>1 INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS</b> -----	1
1.1 Introducción -----	1
1.2 Hipótesis-----	3
1.3 Objetivos-----	4
1.3.1 Objetivo General-----	4
1.3.2 Objetivos Particulares-----	4
<b>2 ANTECEDENTES</b> -----	4
2.1 Álamo Dorado-----	4
2.2.1 Ubicación de la Mina Álamo Dorado -----	4
2.2.2 Descripción Breve del Proceso: Álamo Dorado-----	5
2.2.3. Aspectos Climatológicos de la Región-----	10
2.2 Drenaje Ácido de Mina-----	13
2.3 Formación del Drenaje Ácido: Etapas de Oxidación-----	17
2.4 Predicción del Potencial Generador de Drenaje Ácido-----	25
2.5 Pruebas Estáticas: Balance Ácido-Base (BAB)-----	26
2.6 Pruebas Cinéticas: Columnas de Lixiviación-----	27
<b>3 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL</b> -----	30
3.1 Materiales y Métodos-----	30
3.1.1 Toma de Muestras-----	30
3.1.2 Pruebas Estáticas y Dinámicas-----	30

## ÍNDICE DE CONTENIDO (CONTINUACIÓN)

	<b>Página</b>
3.2 Caracterización Mineralógica-----	34
3.3 Técnicas de Análisis-----	35
<b>4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN-----</b>	<b>36</b>
4.1 Análisis Mineralógico-----	36
4.2 Interpretación del Balance Ácido-Base-----	38
4.3 DAM en Columna de Sulfuros-----	40
4.3.1 Metales Disueltos con Respecto al Tiempo-----	40
4.3.2 Resultados del Comportamiento de los Parámetros Fisicoquímicos en el Material el Sulfuroso-----	41
4.4 DAM en Columna de Óxidos-----	44
4.4.1 Metales Disueltos con Respecto al Tiempo-----	44
4.4.2 Resultados del Comportamiento de los Parámetros Fisicoquímicos en el Material el Oxidado-----	48
<b>CONCLUSIONES-----</b>	<b>51</b>
<b>RECOMENDACIONES-----</b>	<b>53</b>
<b>REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS-----</b>	<b>54</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

	<b>Página</b>
Figura 1. Ubicación de la Mina Álamo Dorado -----	5
Figura 2. Diagrama del Proceso Álamo Dorado-----	6
Figura 3. Procesos Geoquímicos que Ocurren en Depósitos de Jales-----	15
Figura 4. Velocidad de Oxidación como una Función del Tiempo-----	17
Figura 5. Etapas de la Formación de DAM-----	19
Figura 6. Velocidad de Oxidación como Función de pH-----	20
Figura 7. Velocidad de Oxidación en Función de la Temperatura-----	24
Figura 8. Lixiviación de Sulfatos en Función del Tiempo-----	25
Figura 9. Llenado y Montaje de las Columnas-----	32
Figura 10. Montaje de las Columnas de Lixiviación-----	34
Figura 11. Patrón de Difracción de Rayos X del Material Sulfuroso-----	37
Figura 12. Patrón de Difracción de Rayos X del Material Óxido-----	38
Figura 13. Composición de los Lixiviados de Sulfuros: a) Ag, Au y Cu, b) Fe, Zn y Mn, c) Pb, Hg y Cd-----	43
Figura 14. Evolución Química de los Lixiviados de Sulfuros en Función del Tiempo: a) Conductividad Eléctrica (C.E.) y pH, b) Alcalinidad Total, c) Acidez Total, d) Dureza Total, e) Sulfatos-----	45
Figura 15. Composición de los Lixiviados de Óxidos: a) Ag, Au y Cu, b) Fe, Zn y Mn, c) Pb, Hg y Cd-----	47
Figura 16. Evolución Química de los Lixiviados de Óxidos en Función del Tiempo: a) Conductividad Eléctrica (C.E.) y pH, b) Alcalinidad Total c) Acidez Total, d) Dureza Total, e) Sulfatos-----	50

## ÍNDICE DE TABLAS

	<b>Página</b>
Tabla I. Resultados de Parámetros Climatológicos de la Estación Pluviométrica del año 2008-----	11
Tabla II. Resultados de Parámetros Climatológicos de la Estación Pluviométrica del año 2009-----	12
Tabla III. Reacciones Responsable de la Oxidación de la Pirita-----	23
Tabla IV. Categoría de Respuesta de Pruebas de Drenaje Ácido y su Interpretación-----	29
Tabla V. Resultados del Análisis de pH en las Pulpas-----	38
Tabla VI. Resultado de la Prueba Modificada del Balance Ácido-Base según la NOM-141-SEMARNAT-2003-----	39
Tabla VII. Extracción de Metales y Metaloides del Material Estéril-----	40
Tabla VIII. NOM-001-ECOL-1996: Límites Máximos Permisibles-----	46

## RESUMEN

La industria minera ha evolucionado considerablemente a tal grado que ha llegado a ser una de las actividades potencialmente más rentables. Asimismo, constituye un factor muy importante en desarrollo económico de México. Sin embargo, ha estado ligada a la producción de grandes volúmenes de residuos sólidos, líquidos y gaseosos que han provocado la contaminación del suelo, aire y aguas subterráneas. En la operación normal de una mina, el material estéril es depositado en montones o terreros, en contacto directo con la atmosfera y el agua; la presencia conjunta de estos elementos favorecen al proceso de oxidación en los minerales sulfurosos de hierro. Aunado a esto, la presencia de ciertas bacterias puede acelerar la formación de drenaje ácido de roca, provocando la contaminación de suelos y aguas subterráneas. En el presente trabajo de investigación, se estudió el material estéril o tepetate del yacimiento de la Mina Álamo Dorado (sulfuros y óxidos), con la finalidad de conocer la posible generación de drenaje ácido de roca basado en los parámetros establecidos por la Norma Ambiental Mexicana NOM-141-SEMARNAT-2003 y evaluar el grado de contaminación residual en base a la Norma Oficial Mexicana NOM-001-ECOL-1996. En una primera etapa de estudio, la predicción de la posible formación de drenaje ácido se basó en pruebas estáticas, conocidas como Balance Ácido-Base (BAB). La segunda parte se desarrolló mediante pruebas cinéticas en columnas, donde el material a un tamaño específico, fue lixiviado para determinar la calidad del agua en base a la movilidad de elementos metálicos y el grado de acidez remanente. Los resultados indican que en el material sulfuroso el riesgo generación de drenaje ácido es muy bajo y solo se puede esperar una lixiviación ácida inicial, sin mayores consecuencias en el mediano y largo plazo. Por otro lado, se encontró que el material oxidado no presenta riesgo alguno de generación de drenaje ácido. Finalmente, con este tipo de pruebas se pretende ayudaran a las empresas mineras, proponiendo una estrategia para definir la dimensión actual del drenaje ácido de mina, y con ello diseñar y evaluar medidas de control para de alguna forma prevenirlo o limitarlo.

# 1 INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

## 1.1 Introducción

La industria minera ha evolucionado considerablemente a tal grado de ser una de las actividades potencialmente más rentables. Asimismo, constituye un factor muy importante en el desarrollo económico de México. Sin embargo, ha estado ligada a la producción de grandes volúmenes de residuos sólidos, líquidos y gaseosos que han provocado la contaminación del suelo, aire y aguas subterráneas.

Actualmente la minería a cielo abierto es una de las más factibles y comúnmente la más utilizada, sin embargo, genera diez veces más desechos que las minas subterráneas. El material estéril de mina es depositado en terreros en donde se encuentra en contacto con la atmósfera y el agua, la presencia conjunta de estos elementos favorecen al proceso de oxidación en los minerales sulfurosos de hierro, y la presencia de ciertas bacterias pueden acelerar la formación de drenaje ácido de roca, provocando la contaminación de suelos y aguas subterráneas. Tal efecto puede durar décadas y hasta cientos de años, con posibilidades de ser transportado por la lluvia o escurrimientos a lugares que representen un riesgo para el equilibrio ecológico, ambiental y la salud de la población en general.

Lo mencionado anteriormente corresponde al fenómeno llamado drenaje ácido de mina (DAM), esta problemática relaciona: procesos de oxidación de la piritita y otros sulfuros, donde se desarrollan distintos tipos de reacciones de neutralización e hidrólisis, las cuales dan lugar a la formación de numerosas fases secundarias, desde las consideradas poco solubles (hidróxidos y sulfatos de hierro) hasta las llamadas sales eflorescentes, de mayor solubilidad [1, 2].

Los sulfuros metálicos en su estado original (en las profundidades de la tierra), son minerales estables que no representan un peligro para el ambiente; pero cuando el hombre los extrae y los pone en contacto con el intemperismo se oxidan, proceso mediante el cual adquieren una coloración amarillo-rojizo que es característica del hierro oxidado. Se cree que la formación del drenaje ácido

depende de varios factores: la mineralogía (sulfuros y minerales neutralizadores), presencia de agua (clima), oxígeno del medio ambiente, tamaño de partícula y la interacción microbiológica. Cuando las rocas con minerales sulfurosos, como pirita, calcopirita, pirrotita, marcasita, galena, arsenopirita, etc. son expuestas a los distintos factores mencionados, comienza en sus superficies un complejo proceso que engloba en su desarrollo fenómenos químicos, físicos y biológicos.

La contaminación de los desechos se determina por la oxidación de los sulfuros, donde el mineral sulfuroso está presente en el interior de las rocas asociadas con un metal, la oxidación da como resultado la producción de ácido sulfúrico provocando la lixiviación de los metales, esta reacción se agrava más cuando existe una movilización de grandes volúmenes de material de roca que se encuentran expuestos al aire y al agua.

Las reacciones que rigen el drenaje ácido de mina generan altos índices de acidez y liberan iones sulfato, hierro y metales que son contenidos en los sulfuros produciendo un lixiviado tóxico, por tal motivo se deberá neutralizar el mineral con una reacción básica para evitar la producción de drenaje ácido, y así el efecto sobre el medio ambiente sería menos grave. Para no contribuir con esta contaminación es necesario tener un balance entre los minerales productores potenciales de ácido (sulfuros), y los minerales consumidores potenciales de ácido (carbonatos, hidróxidos y aluminosilicatos) [3, 4].

De una forma esquemática, se puede afirmar que la lucha contra la contaminación producida por DAM, en los distintos países afectados por la misma, sigue tres grandes líneas de acción:

- Investigación de métodos eficientes de control y prevención.
- Tratamiento de efluentes en explotaciones mineras activas.
- Tratamiento de efluentes de minas abandonadas y recuperación de zonas afectadas por su contaminación.

Para la mina Álamo Dorado es importante la protección del suelo y los ecosistemas, por lo tanto, esta empresa se encuentra comprometida en cumplir con cada uno de los estándares establecidos para poder realizar los requerimientos necesarios para la protección del medio ambiente. A raíz de esta problemática, relacionada con el drenaje ácido de mina, se llevara a cabo un estudio a nivel laboratorio en donde se determinara el grado de contaminación que causarían los desechos de rocas procedentes del minado, los cuales se encuentran expuestos a condiciones atmosféricas que pueden favorecer a los procesos de oxidación, y en su caso, de ser potenciales generadores de drenaje ácido, tomar las acciones adecuadas y verificar si sus efectos se presentarían corto, mediano o a largo plazo, para posteriormente ofrecer una resolución a esta problemática.

La parte experimental se realizara en dos etapas: la primera tratará sobre la predicción de la posible formación del drenaje ácido, basado en pruebas estáticas, conocidas como Balance Ácido-Base (BAB), las cuales evalúan la capacidad de generar acidez y la capacidad de neutralización de la misma. La segunda parte es la realización de pruebas cinéticas de columnas donde el material, a un tamaño específico, es lixiviado para posteriormente determinar la calidad del agua en base a la movilidad de elementos metálicos, y el grado de acidez remanente.

Este tipo de pruebas ayudaran a las empresas mineras y metalurgistas a definir la dimensión actual del drenaje ácido de mina, a diseñar y evaluar medidas de control para prevenirlo o limitarlo y, finalmente, a determinar el potencial futuro de generación de ácido y drenaje contaminado.

## **1.2 Hipótesis**

El mineral estéril presente en el yacimiento Álamo Dorado no es capaz de generar el drenaje ácido de rocas, basado en los parámetros establecidos por la Norma Ambiental Mexicana NOM-141-SEMARNAT-2003, y obteniendo lixiviados dentro de los parámetros establecidos por la Norma Oficial Mexicana NOM-001-ECOL-1996.

### **1.3 Objetivos**

En el presente trabajo de investigación se pretende cumplir con los objetivos siguientes.

#### **1.3.1 Objetivo General**

Conocer y evaluar el problema de contaminación producido por una posible generación de drenaje ácido de roca, y así poder tomar acciones correctivas o preventivas para las soluciones ácidas producidas por dicha generación.

#### **1.3.2 Objetivos Particulares**

- Implementación del balance entre producción y consumo de ácido en los desechos mineros.
- Comprobación del resultado obtenido del Balance Ácido-Base, con ayuda de pruebas cinéticas de columnas de lixiviación.
- Estudiar la movilización y los niveles de metales tóxicos en el agua, como son Au, Ag, Cu, Fe, Zn, Mn, Pb, Hg y Cd.
- Interpretación de los resultados obtenidos en las pruebas cinéticas de columnas de lixiviación.

## **2 ANTECEDENTES**

### **2.1 Álamo Dorado**

#### **2.2.1 Ubicación de la Mina Álamo Dorado.**

La mina Álamo Dorado es propiedad de Pan American Silver Corp's, estando como subsidiaria Minera Corner Bay. La mina está ubicada en el estado de Sonora al noroeste de México (Figura 1), aproximadamente a 40 kilómetros al sureste del pueblo de Álamos, ubicada a una altitud de 372 metros sobre el nivel del mar. Sus coordenadas geográficas son 26° 44' 44.2" de Latitud Norte y 108° 40' 00.7" de Longitud Oeste, esta zona se encuentra entre las planicies de la zona costera del Golfo de California y la cadena montañosa de la Sierra Madre Occidental; fisiográficamente se encuentra en la Provincia de la Sierra Madre Occidental y en la sub-provincia del Pie de la Sierra [5, 6].



Figura 1. Ubicación de la Mina Álamo Dorado

### 2.2.2 Descripción Breve del Proceso: Álamo Dorado

En la mina de Álamo Dorado su sistema de explotación de plata y oro es a tajo abierto, y la planta de beneficio consta de las siguientes etapas: trituración, molienda-clasificación, lixiviación en tanques, filtración, electrodeposición, refinación y el proceso de AVR (acidificación-volatilización-reneutralización) en el cual se realiza la recuperación del cianuro utilizado en el proceso de extracción de Ag y Au. La Figura 2 muestra el diagrama de flujo general de la planta de procesos “Álamo Dorado”.

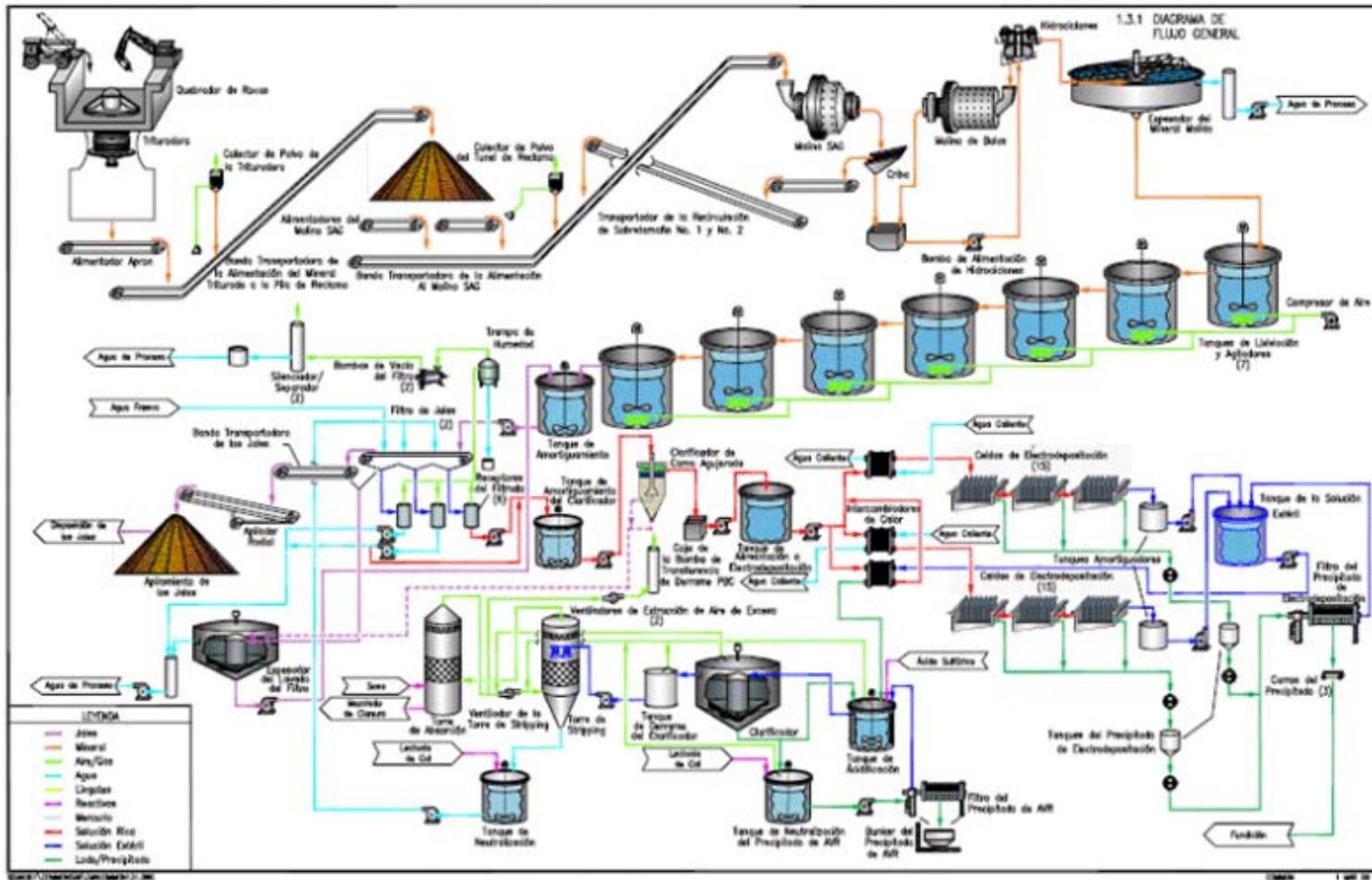


Figura 2. Diagrama del Proceso Álamo Dorado

El proceso de beneficio, se inicia con la trituración del mineral procedente de la mina a tajo abierto. Consistiendo la mineralogía del mineral en óxidos, (como la clorargirita ( $\text{AgCl}$ ) que contiene el 75% en peso de Ag y es un mineral de coloración púrpura grisácea a verde tendiendo a blanco, y algo de oro nativo), sulfuros (como la argentita y acantita ( $\text{Ag}_2\text{S}$ ) conteniendo el 87% en peso de Ag y es de color oscuro que tiende a gris) y sulfosales de plata. El material de mina es transportado hacia el área de trituración utilizando camiones de Caterpillar 773 de 50 toneladas de capacidad, este material tiene un tamaño máximo de 1 m y es descargado hacia el área de trituración. Para la reducción del tamaño de la roca se utiliza una trituradora giratoria para alcanzar una granulometría menor a 102 mm, por lo que el 80% del material triturado es menor de este tamaño, mismo que es transportado hacia una pila de almacenamiento.

De la pila de almacenamiento, el material triturado es colocado sobre 2 bandas alimentadoras, las cuales son descargadas encima de la banda transportadora de alimentación al molino semi-autógeno (SAG), transportando el mineral hacia el molino SAG. Sobre la banda alimentadora al molino SAG también es agregado el material grueso que es retornado de la criba vibratoria del molino SAG. La pulpa, descargada del molino SAG, fluye encima de la criba vibratoria, la cual separa el material grueso, mismo que es transportado de regreso hacia el transportador de alimentación del molino SAG. El material fino de la criba vibratoria del molino SAG es enviado hacia un sumidero de descarga del molino, para su posterior clasificación en los hidrociclones, donde tiene como función separar las partículas finas y gruesos de los sólidos de la pulpa. El material fino, obtenido del vórtex del hidrociclón, contiene la mayor parte del material fino obteniendo un material molido al 80% pasando una malla de 74 micras. Las partículas gruesas, provenientes de la descarga del hidrociclón (apex), son enviadas a un molino de bolas. Una vez realizada la clasificación del material, este es enviado a un espesador para aumentar la densidad de la pulpa (de un 30% de sólidos que sale de los hidrociclones hasta un 50% de sólidos) y acondicionarla para el proceso de cianuración de lixiviación dinámica. El derrame del espesador se devuelve al proceso como agua de proceso para su reutilización.

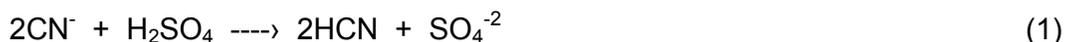
La pulpa del espesador se alimenta al primero de los siete tanques de lixiviación, a su vez, es agregada la lechada de cal y una solución de cianuro de sodio. La pulpa fluye por gravedad a través de los tanques que están conectados en serie. El tiempo de residencia de la pulpa en esta etapa es de 108 horas. Durante este tiempo la plata, el oro, el cobre y otros metales como el Hg, se disuelven por el cianuro de sodio, en presencia de oxígeno y a un pH mínimo de 10.5. La pulpa del último tanque es el producto final de la lixiviación en el cual la mayoría del oro y la plata se encuentran disueltos en la fase líquida.

La pulpa lixiviada es enviada a una etapa de lavado y filtrado. Luego es alimentada a dos filtros de banda de vacío. En esta etapa se separa el líquido del sólido. El líquido obtenido representa la solución rica la cual contiene los valores de beneficio y el cianuro residual, en cambio al sólido, mejor conocido como jales o colas, se le realizan dos lavados: el primero con solución neutralizada (proveniente del proceso de AVR) y el segundo con agua fresca para desplazar toda la solución (producida por el primer lavado) y producir jales filtrados y lavados libres de cianuro. Los jales son depositados en una presa de jales para su almacenamiento final.

El circuito de electrodeposición consta de 10 líneas paralelas de tres celdas de electrodeposición en serie (de 3.5 m<sup>3</sup> de cada una). La solución rica, proveniente de los filtros horizontales de vacío (previa clarificación), se alimenta hacia el tanque de alimentación de electrodeposición a través de intercambiadores de calor (donde se eleva la temperatura de la solución a 60°C), y calentadores (donde se eleva la temperatura de la solución a 40°C), para después ser enviada hacia dos distribuidores de solución. Los distribuidores dividen el flujo de la corriente en diez flujos iguales menores (cinco por distribuidor), para que fluyan por gravedad a cada una de las diez líneas de las celdas. Durante este proceso la plata, el oro y otros metales (Hg), son depositadas en los cátodos de acero inoxidable, formando un precipitado de metal en la superficie del cátodo en forma de lodo, una parte del precipitado cae al fondo de la celda. El precipitado es obtenido diariamente del lavado de los cátodos y del fondo de las celdas de electrodeposición. Todo el

precipitado que estaba en cada celda es enviado, por medio de una bomba de diafragma, hacia el filtro prensa de 1.1 m<sup>3</sup> de capacidad. Una vez lleno, el filtro prensa, es abierto y el precipitado húmedo es llevado a las retortas para su secado y eliminación del mercurio. Concluido el secado, el precipitado es mezclado con fundentes (borax y carbonato de calcio), posteriormente la mezcla final es dirigida hacia los hornos de inducción para finalmente de ahí obtener las barras de doré, las cuales están compuestas del 98% de Ag y 0.24% de Au. La solución estéril, obtenida al final de las celdas de electrodeposición, se envía posteriormente al proceso de AVR.

El proceso AVR hace referencia a la recuperación de cianuro de la solución estéril proveniente al área de electrodeposición. La solución estéril contiene cianuro libre y una cantidad apreciable de complejos de cianuro con metales. La solución es mezclada con ácido sulfúrico (bajo condiciones controladas), con ello los complejos cianurados de metales se destruyen, generando ácido cianhídrico (HCN) y precipitados cianúricos de los metales. La solución acidificada pasa hacia un clarificador, donde el sólido se sedimenta permitiendo tener una solución limpia en la parte superior del clarificador. Los lodos son removidos y enviados a un filtro prensa con la finalidad de eliminar la humedad. El producto del filtrado es descargado dentro de un bunker de precipitado para su disposición. La solución ácida es alimentada a la torre de separación para la volatilización del ácido cianhídrico, esto se logra mediante el contacto a contracorriente con un flujo de aire para separar el HCN como gas. La mezcla HCN-aire, se pasa a una torre de absorción donde se pone en contacto con el hidróxido de sodio a un rango de pH de 11-12 unidades, el ácido es absorbido en la solución para formar una solución concentrada de cianuro de sodio (NaCN). La solución obtenida se retorna al proceso de lixiviación. Las reacciones principales del proceso de AVR son las siguientes:



La descarga de la torre de separación fluye hacia el tanque de neutralización y es mezclado con la lechada de cal para incrementar el pH. Esta solución con

un contenido bajo de cianuro residual, es utilizada como agua de lavado para los filtros de los jales. Cualquier metal precipitado en la solución neutralizada es removido por los filtros de los jales [6, 7].

### 2.2.3. Aspectos Climatológicos de la Región

Para conocer el tipo de clima se han tomado datos de la Estación Climatológica ubicada en esta región. Los datos obtenidos fueron recopilados de la estación pluviométrica llamada WeatherLink 5.7, ubicada a una elevación: 340 metros en el cerro del radial, latitud. 26° 45' 21" N y longitud: 108° 39' 47" W, en una zona aledaña a las inmediaciones de la mina Álamo Dorado. La estación procesa datos como la velocidad del viento, temperaturas máximas / mínimas, indicador de la fase lunar, hora / salida del sol, fecha / puesta del sol, presión barométrica, lluvia, radiación ultravioleta, humedad y punto de rocío. Un resumen del promedio mensual y anual de temperaturas, precipitaciones y humedades obtenidos de la Estación Pluviométrica de Álamo Dorado correspondiente al período 2008 y 2009, se presenta en las Tablas I y II.

Para el año 2008 la temporada de lluvias se presentó en los meses de junio a octubre y las temperaturas máximas se produjeron en los meses de junio a octubre. Las precipitaciones más intensas, en promedio anual del año 2009 fueron de 38.9 mm, estas ocurren en época de verano durante los meses de junio, julio, agosto, septiembre y octubre, mientras que de enero a abril, las precipitaciones fueron nulas o escasas. La temperatura promedio anual registrada en esta estación para el 2009, fue de aproximadamente de 35.8°C. Las temperaturas más altas resultaron durante el período de junio a agosto y varían entre los 40 y 42°C [7].

Tabla I. Resultados de Parámetros Climatológicos de la Estación Pluviométrica del año 2008

MES	Lluvia (mm)	Temperatura Máxima (°C)	Temperatura Mínima (°C)	Humedad Relativa (%) Promedio. Mensual	Velocidad Aire Máxima (m/s)	Velocidad Aire Promedio (m/s)
ENERO/2008	0	25.10	13.60	49.20	1.4	0.31
FEB./2008	0	40.14	1.53	71.95	10.62	1.67
MARZO/2008	0	32.29	12.26	43.42	9.73	1.52
ABRIL/2008	0	30.20	22.40	25.20	11.20	0.71
MAY/2008	0	30.80	22.60	30.30	10.7	0.65
JUNIO/2008	7.3	40.88	18.47	56.15	16.25	2.17
JULIO/2008	211.4	39.08	20.77	91.85	14.52	1.48
AGOS./2008	228.6	35.90	21.1	78.2	14.3	0.50
SEPT./2008	183	37.30	20.8	73.9	10.3	0.40
OCT./2008	79.4	37.92	14.89	91.0	30.65	1.51
NOV./2008	0	31.45	12.69	89.15	6.69	1.46
DIC./2008	0.7	28.74	9.30	83.43	6.85	1.44
TOTAL/PROMEDIO	59.2	34.15	15.86	65.31	11.93	1.15

Precipitación Promedio/anual 59.2 mm

Velocidad. Aire Promedio/anual 1.15 m/s

Tabla II. Resultados de Parámetros Climatológicos de la Estación Pluviométrica del año 2009

MES	Lluvia (mm)	Temperatura Máxima (°C)	Temperatura Mínima (°C)	Humedad Relativa (%) Promedio Mensual	Velocidad Aire Máxima (m/s)	Velocidad Aire Promedio (m/s)
ENERO	0.2	28.86	9.06	71.30	6.97	1.45
FEBRERO	0.2	31.58	8.00	60.16	8.10	1.75
MARZO	3.7	31.41	10.50	65.16	8.35	1.79
ABRIL	0	33.69	11.53	50.33	9.2	2.0
MAYO	51.3	40.67	11.89	52.42	15.95	2.29
JUNIO	29.5	42.50	21.60		13.4	0.70
JULIO	78.5	40.9	21.7		17.4	0.70
AGOSTO	83.3	40.9	20.7		21.0	1.00
SEPTIEMBRE	74.7	39.6	20.4	62.31	21.5	0.8
OCTUBRE	130.0	34.4	9.9	87.75	12.1	0.6
NOVIEMBRE	0.0	37.65	4.88	89.14	12.95	1.54
DICIEMBRE	15.4	27.64	6.69	81.34	8.04	1.61
TOTAL/PROMEDIO	38.9	35.8	13.07	68.8	12.9	1.35

Precipitación Promedio/anual 38.9 mm

Velocidad. Aire Promedio/anual 1.35 m/s

## 2.2 Drenaje Ácido de Mina

En México ha existido una gran cantidad de actividades mineras por más de 400 años, teniendo como principal función la extracción de importantes recursos, aunado a esto la producción de diferentes tipos de desechos mineros. Las rocas consideradas como desechos se producen durante el descapote, las perforaciones y la extracción de minerales de mena y ganga. Este material no es removido o segregado físicamente pero es depositado en los terreros. La composición química de estos terreros puede contener cantidades variables de minerales de sulfuros por lo que difieren de un sitio a otro, estos minerales presentan cierto grado de reactividad al estar en contacto con el agua y el oxígeno, donde pueden oxidarse y liberar concentraciones de metales y metaloides tóxicos, dando paso al drenaje ácido de mina-lixiviación de metales (DAM-LM) dando lugar, quizás, el problema más grave en la industria minera, debido a su naturaleza, extensión y dificultad de resolución.

El fenómeno DAM (drenaje ácido de mina) es asociado a minas abandonadas donde se produce un proceso de oxidación natural. El drenaje ácido de mina provoca la contaminación de las aguas que se encuentran en arroyos de aguas superficiales, ríos y lagos, las cuales contienen de manera natural, muchos compuestos químicos que generalmente se encuentran en concentraciones muy pequeñas. Además, los procesos naturales como el intemperismo químico de yacimientos metálicos y de rocas ricas en metales, así como erupciones volcánicas y zonas mineralizadas pueden producir la acidez de manera natural. El drenaje ácido de roca resulta de acontecimientos naturales y de la combinación de fuentes antropogénicas y fenómenos naturales, por ejemplo: la construcción de las carreteras, minas, canteras, obras civiles, tala de árboles, entre otras [8, 9, 10, 11].

El mineral (cualquier tipo pero principalmente pirita), antes de ser minado, se encuentra muy poco expuesto a las condiciones necesarias para producir drenaje ácido, por el contrario, al exponer un depósito mineral al oxígeno atmosférico y agua meteórica se forma un frente de avance de oxidación que ocurre de forma natural y de manera lenta. Cabe destacar que la oxidación de

la pirita produce 4 moles de acidez (equivalente de hidrógeno) a partir de las reacciones que la controlan. La cantidad de ácido que, teóricamente, se puede liberar de la oxidación de un mineral sulfuroso puede calcularse a partir de las reacciones estequiometrias mostradas en las ecuaciones de oxidación, donde 1 tonelada de jales que contiene 10 Kg de azufre (1%) requiere de 31.25 kg de  $\text{CaCO}_3$  para no producir acidez. El drenaje ácido de rocas no es un proceso que se produzca instantáneamente, sino que se desarrolla durante un período de tiempo necesario para que se generen reacciones químicas de oxidación, así como otros fenómenos químicos relacionados con estas. El agua contaminada por el drenaje ácido, producido por la filtración del agua de lluvia en el material de desecho, de los sitios de oxidación de una mina, va reaccionando con el suelo y el material de roca que se encuentra en los alrededores, con lo cual tiene lugar una disminución del pH, generando altas concentraciones de los contaminantes en el drenaje. Por otro lado, en el mejor de los casos, esto puede ser neutralizado por material alcalino a lo largo de la trayectoria del flujo de agua [10, 12, 13, 14].

La Figura 3 muestra algunos de los procesos geoquímicos que ocurren en los residuos mineros. Para entender un poco de estos procesos nos basaremos en lo siguiente [15].

1.- Oxidación de sulfuros: producción de acidez, altas concentraciones de sulfatos y liberación de metales pesados a la fase acuosa, encontrados originalmente en estructuras cristalinas de los sulfuros. Normalmente la generación de acidez es controlada por la oxidación de pirita. La oxidación es favorecida con un balance de los sulfuros, agua y oxígeno.

2.- Disolución de carbonatos y fases que neutralizan la acidez: estas reacciones controlan las condiciones ácido-base en los residuos. Si existe neutralización por especies minerales que al disolverse aporten alcalinidad (carbonatos), las condiciones de pH permanecen de neutras a alcalinas, favoreciendo la adsorción de los metales disueltos en las especies de óxidos de Fe presente 12s.

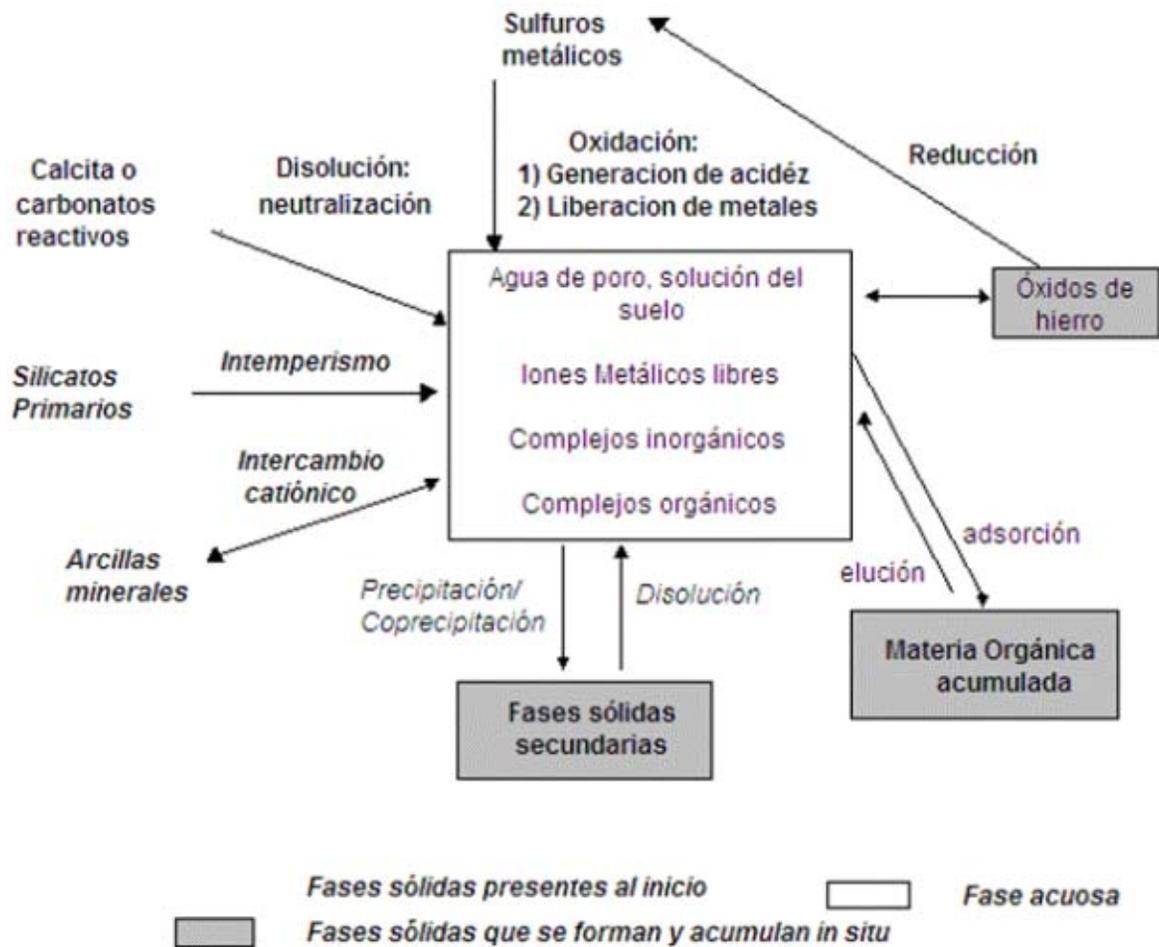


Figura 3. Procesos Geoquímicos que Ocurren en Depósitos de Jales

3.- Formación de especies metálicas en solución: Los componentes de mayor presencia en solución, son los controladores del equilibrio ácido-base y de precipitación-disolución, así como la naturaleza de las especies disueltas de los metales: libres o complejadas. La materia orgánica que va acumulándose como resultado de la colonización vegetal, puede eluirse y complejar a los metales.

4.- Redistribución de metales pesados en las diferentes fases sólidas: El destino de los metales que originalmente se encontraban como sulfuros es controlado por varios factores como las condiciones redox, las concentraciones metálicas en solución y su estado de saturación respecto a fases secundarias que puedan precipitar, la adsorción en óxidos de hierro, así como también por la materia orgánica que se acumula y por el intercambio catiónico en las arcillas de origen hidrotermal (caolinita, esmectita, montmorilonita y clorita) [15].

Con esta situación se deberá plantear la necesidad de desarrollar metodologías que permitan evaluar la peligrosidad real de los residuos hacia el ambiente nacional, mediante el uso de métodos accesibles en México. Para predecir el potencial de generación ácida de un material es necesario apoyarse en metodologías de predicción o pronóstico, apropiadas para estimar el grado de contaminación ambiental debido a este fenómeno, las pruebas de DAM, generalmente, pruebas estáticas y cinéticas, son desarrollados para cumplir con uno de los siguientes propósitos:

- Determinar las concentraciones máximas de contaminantes que se liberan hacia el medio ambiente, a partir de depósitos de roca que contienen sulfuros, para conocer las medidas de control de DAM que serán requeridas o si las medidas propuestas son las adecuadas.
- Para obtener estimaciones del contenido promedio de las cargas y contaminantes y a su vez el rango probable de variación, con el propósito de diseñar la recolección del drenaje contaminado y el sistema de tratamiento de agua [16].

### 2.3 Formación del Drenaje Ácido: Etapas de Oxidación

A pesar de la gran variedad de estudios que existen, la oxidación de los sulfuros es muy compleja y consta de varias reacciones, cada una tiene una tasa de oxidación diferente y sus efectos pueden variar con el tiempo, de un lugar a otro, mostrando una fuerte dependencia de las condiciones específicas del lugar. Los factores determinantes en el desarrollo y velocidad de procesos físicos y químicos, que influyen en la liberación y retención de las especies. Las concentraciones de metales y metaloides tóxicos dependerán principalmente de la composición química y mineralogía original, del agua, del oxígeno, la actividad bacteriana, el pH y las condiciones climáticas de la región donde se ubiquen. El drenaje ácido y la lixiviación de metales a las aguas superficiales pueden no ser evidentes por semanas, meses o muchos años, tanto en experimentos en campo y en las pruebas de laboratorio, como lo ilustra en la Figura 4 [9,10].

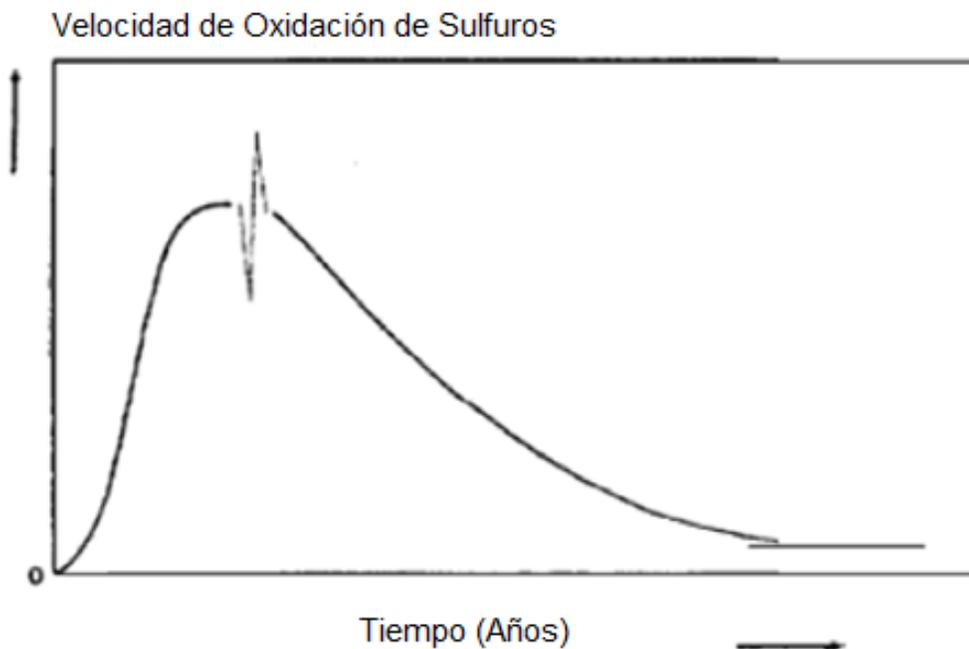


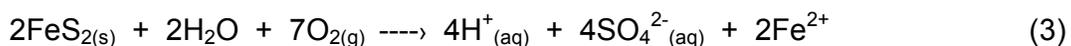
Figura 4. Velocidad de Oxidación como una Función del Tiempo.

La formación del drenaje ácido de mina está en relación con la hidrólisis de los sulfuros, que ocurre como un resultado de los procesos de oxidación tanto química como biológica, así como también por fenómenos físico-químicos

asociados, incluyendo la precipitación de minerales secundarios (formados en o cerca al ambiente superficial y con influencia de aguas subterráneas y la atmosfera), como oxihidróxidos, sulfatos (yeso,  $\text{CaSO}_4$ , y anglesita,  $\text{PbSO}_4$ ), carbonatos, arsenitos, otros compuestos de metales pesados y el encapsulamiento [9, 10, 11, 16, 17]

La siguiente discusión se centra en las reacciones de disolución de minerales de minas que influyen en la calidad de residuos de drenaje. Las reacciones presentadas son resultado de la producción y neutralización de ácido, relacionando de manera integra la liberación de los metales. Asimismo, se identificaran algunas de las fases sólidas de interés en la caracterización de los desechos de minas. La Figura 5, muestra el desarrollo de DAM con respecto al tiempo, y en donde se observa un proceso de tres etapas definidas por el pH del agua en el microambiente de los minerales sulfurosos.

La oxidación de los minerales de sulfuro de Fe, pirita ( $\text{FeS}_2$ ), son los responsables de la mayoría de la producción de ácido por los desechos de minas. El azufre ( $\text{S}_2^{2+}$ ), presente en la pirita, se oxida para formar productos de iones de hidrogeno ( $\text{H}^+$ ), iones sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) y el hierro ferroso soluble, libre en solución, lo que le permite que siga reaccionando. La siguiente reacción química describe claramente la primera etapa de la oxidación de la pirita, en donde el principal oxidante es el oxígeno:



La velocidad de oxidación, de la reacción, es relativamente baja y la acidez generada es inmediatamente neutralizada por la alcalinidad disponible en las etapas iniciales, por lo tanto la oxidación de los yacimientos de minerales, la liberación de los ácidos y la movilización de los metales es lenta y el agua liberada presenta un pH cercano a la neutralidad. En este rango de pH, entre 5 y 7, la generación de ácido se debe principalmente a la oxidación química. La solubilidad de algunos metales es baja a pH neutros y consecuentemente las concentraciones de los contaminantes son bajas. Los minerales alcalinos, como la calcita ( $\text{CaCO}_3$ ), presente en las rocas, neutralizan la acidez y

mantiene condiciones de pH que van desde neutras hasta la alcalinidad (pH>7) en las aguas que fluyen sobre la roca [9, 10, 11, 12, 15].

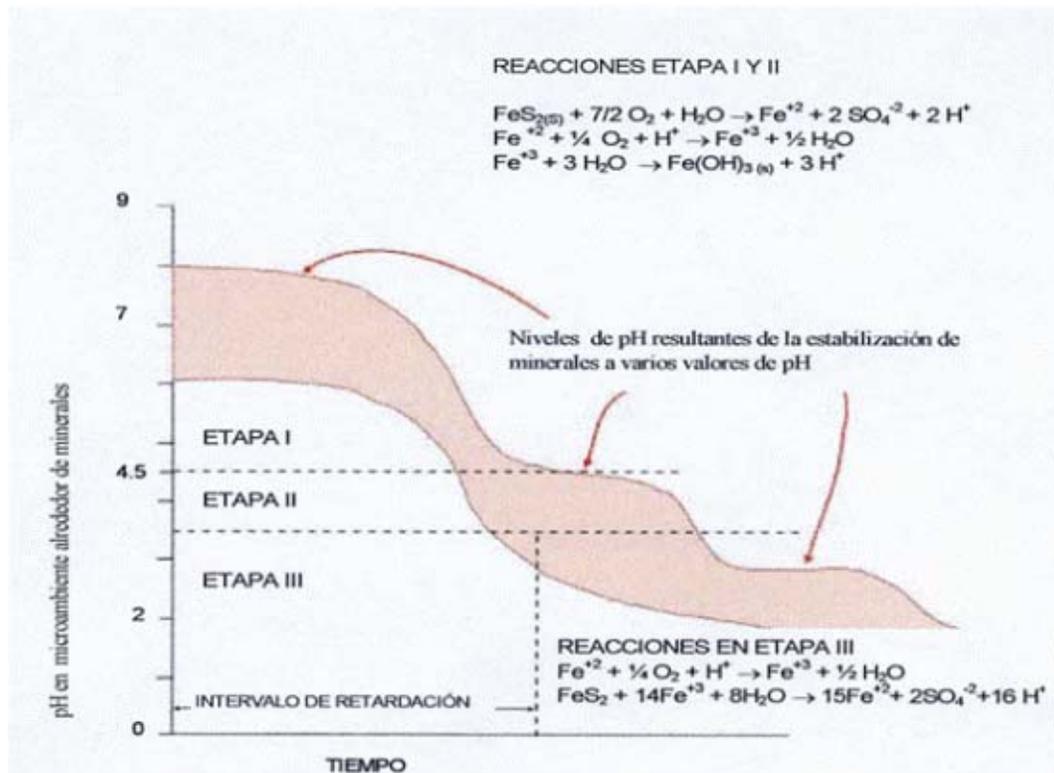
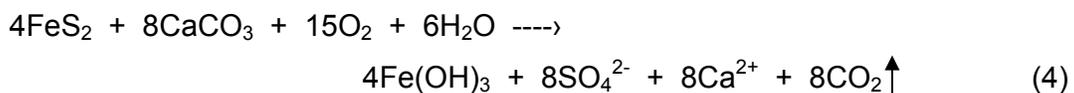


Figura 5. Etapas de la Formación de DAM

La reacción global de oxidación de la pirita y neutralización de la acidez por calcita es:



La etapa 1 puede representarse en la Figura 6, donde se muestra la velocidad de generación ácida en función del pH, observándose que a una disminución de pH se incrementa la velocidad de oxidación. Cuando la velocidad de oxidación se da en un rango de pH neutro indica que la generación ácida es debida a una oxidación química, por lo tanto la velocidad de oxidación es lenta y la acidez rápidamente neutralizada. Al consumirse los minerales portadores de la alcalinidad, el pH comienza a disminuir, provocando las reacciones de

oxidación biológica, de tal manera que acelera el proceso de generación ácida. La rapidez de generación ácida se debe a un aumento en la velocidad de oxidación, la cual disminuye al agotarse los minerales sulfurosos, para posteriormente ocurrir una caída en la velocidad de oxidación [16].

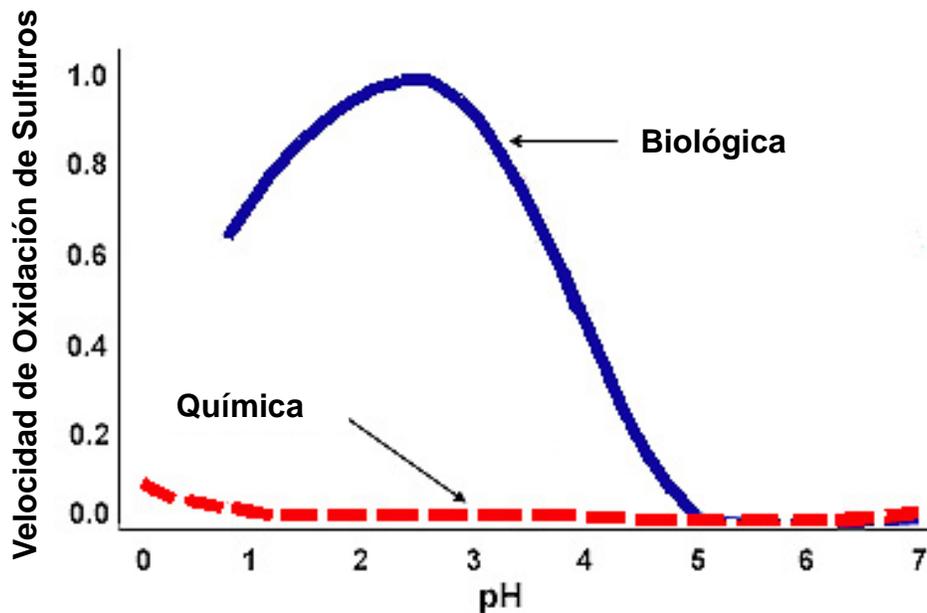


Figura 6. Velocidad de Oxidación como Función de pH

Posteriormente el ion ferroso ( $\text{Fe}^{2+}$ ) es oxidado, esto ocurre cuando reacciona con el oxígeno para formar el hierro férrico ( $\text{Fe}^{3+}$ ), produciéndose la reacción cuando hay la suficiente cantidad de oxígeno disuelto en el agua o cuando el agua es expuesta al suficiente oxígeno atmosférico, como se indica en la reacción (5).



La oxidación de hierro ferroso ( $\text{Fe}^{2+}$ ) es rápida a un pH igual o superior a 7, y a pH bajos la reacción se vuelve más lenta, de esta manera la velocidad de oxidación química de la piritita es relativamente baja, comparada con las etapas posteriores de oxidación, ya que el ion férrico no contribuye como un oxidante. La producción general de hierro férrico, a partir del ferroso (ecuación 6), se convierte en la etapa controlante del proceso total de oxidación. Generalmente

en esta etapa la calidad del agua se caracteriza por los niveles elevados de sulfatos, con un pH cercano a la neutralidad, el ácido producido es neutralizado mientras que el ion férrico precipita como hidróxido ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ) (ecuación 6), u oxihidróxido férrico ( $\text{FeOOH}$ ) insoluble, con lo cual se absorben partículas de carbón y otros materiales, llegando a formar costras duras y espesas en el fondo de los ríos y lagos, destruyendo la fauna bentónica y no participa en la reacción química.



A medida que continúa la generación de ácido y se agotan o se vuelven inaccesibles los minerales carbonatados, el pH del agua disminuye, y el proceso se encamina hacia la segunda etapa.

Cuando el pH se encuentra por debajo de 4.5 y por arriba de 3.5 unidades ocurren reacciones de oxidación tanto química como biológica, las cuales son más rápidas debido a la presencia de bacterias capaces de catalizar la velocidad de reacción, generando un aumento en la tasa de producción ácida. En este rango de pH la oxidación biológica del Fe es catalizada por una variedad de bacteria filamentosa llamada Metallogenium. En esta etapa la oxidación por el hierro férrico ( $\text{Fe}^{3+}$ ) es más fuerte, convirtiéndose así en el proceso de oxidación dominante.

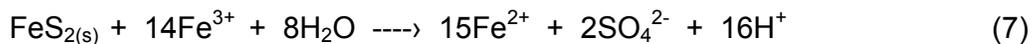
En el rango de pH, correspondiente a la segunda etapa, se pueden presentar niveles de pH relativamente constantes, los cuales representan la disolución de un mineral alcalino, convirtiéndose más soluble a ese nivel de pH. Si la oxidación continúa, hasta agotado todo el material alcalino, se presentarán valores de pH por debajo de 3.5. Conforme la velocidad de generación de ácido se acelera en las etapas II y III, el pH disminuye progresiva y gradualmente [9, 10, 11, 12, 15].

En la tercera etapa inicia la actividad del  $\text{Fe}^{3+}$  la cual llega a hacer significativa a un pH de 2.5, en esta misma etapa los minerales alcalinos se consumen, se recubren, o bien, se produce acidez a mayor velocidad que alcalinidad, por lo

que el pH se vuelve ácido. A falta del ion férrico a un pH de 3.0 - 2.5, el ácido sulfúrico disuelve el carbonato de algunos metales pesados y a los minerales de óxidos, pero tiene poco efecto sobre los sulfuros reactivos de metales pesados, sin embargo, los iones férricos son capaces de disolver muchos minerales de sulfuro de metales pesados, incluidos los de plomo, cobre, zinc y cadmio, es por este proceso que cantidades significativas de metales pesados pueden ser solubilizados por DAM.

A pH menor de 3.0, la solubilidad del hierro aumenta y decrece la precipitación de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  resultando un incremento de la actividad  $\text{Fe}^{3+}$ . Las reacciones dominantes se transforman principalmente de oxidación química a oxidación biológica. De las reacciones de oxidación sulfurosa, se produce el ion ferroso, que se oxida biológicamente y se convierte en el ion férrico, reemplazando al oxígeno como el oxidante principal. En esta etapa la velocidad de oxidación es considerablemente más rápida que en la etapa I, el descenso del pH incrementa la velocidad de oxidación.

Cuando existe el ion férrico ( $\text{Fe}^{3+}$ ) y el suficiente oxígeno disuelto en solución, el ion férrico puede promover la oxidación química de los minerales sulfurosos, y el ciclo de las ecuaciones (5) y (6) es llevado a cabo. Si el ion férrico producido en la ecuación (5) entra en contacto con la pirita, puede generar la siguiente reacción de disolución:



La reacción anterior gana mayor acidez en el sistema. El agua de drenaje es generalmente ácida, caracterizada por altos niveles de sulfatos e iones metálicos disueltos. Debido a la relativa insolubilidad del ion  $\text{Fe}^{3+}$ , la mayor parte del hierro en solución a valores de pH mayores de 3.5 está presente como  $\text{Fe}^{2+}$  las soluciones cercanas al valor de pH neutro son relativamente reductoras, mientras que las soluciones más ácidas son oxidantes, y a valores menores de pH de 3.5 pueden presentarse mayores cantidades de  $\text{Fe}^{3+}$ .

En la Tabla III se resumen las reacciones y mecanismos involucrados en el drenaje ácido de mina [9, 10, 11, 12, 15].

Tabla III. Reacciones Responsables de la Oxidación de la Pirita

1.	$\text{FeS}_2 + 7/2 \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2 \text{SO}_4^{2-} + 2 \text{H}^+$
2.	$\text{Fe}^{2+} + 5/2 \text{H}_2\text{O} + 1/4 \text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 (\text{s}) + 2 \text{H}^+$
3.	$\text{Fe}^{2+} + 1/2 \text{O}_2 + \text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{3+} + 1/2 \text{H}_2\text{O}$
4.	$\text{FeS}_2 + 14 \text{Fe}^{3+} + 8 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 15 \text{Fe}^{2+} + 2 \text{SO}_4^{2-} + 16 \text{H}^+$
Paso 1: Reacción 1 procede tanto abióticamente como por oxidación bacteriana directa.	
Mecanismo y química: reacción 2 procede abióticamente; el pH cae aproximadamente a 4.5; sulfatos elevados; concentración baja de hierro poca o nula acidez	
Paso 2: Reacción 1 procede abióticamente y por acción bacteriana directa.	
Mecanismo: reacción 2 procede la rapidez determinada por la actividad de T. Ferrooxidans.	
Química: Aproximadamente el rango de pH es de 2.5-4.5; sulfatos elevados; acidez; incremento de hierro total; baja tasa de $\text{Fe}^{3+}:\text{Fe}^{2+}$ .	
Paso 3: Reacción 3 procede de una tasa determinada principalmente por la rapidez de la reacción 3.	
Mecanismo: la reacción 4 procede una tasa determinada principalmente por la rapidez de la reacción 3.	
Química: bajo, aproximadamente 2.5; sulfatos elevados; acidez; hierro total y tasa $\text{Fe}^{3+}:\text{Fe}^{2+}$ .	

Fuente [17]

La formación de ácido sulfúrico en la reacción inicial de oxidación y la consecuente disminución de pH, forma un ambiente favorable para la oxidación biológica de la pirita, la cual es cuatro veces más rápida que la reacción abiótica a un pH de 3.0 o menor. La rapidez de oxidación de la pirita también se incrementa conforme aumenta la temperatura aunque también se ve afectada por la estructura cristalina de la pirita. Cabe destacar que la reacción de oxidación, producida por la pirita, es exotérmica. La Figura 7 esquematiza la

velocidad de oxidación en función de la temperatura, con el potencial de generar una gran cantidad de calor. El calor de la reacción se disipa por conducción térmica o por convección.

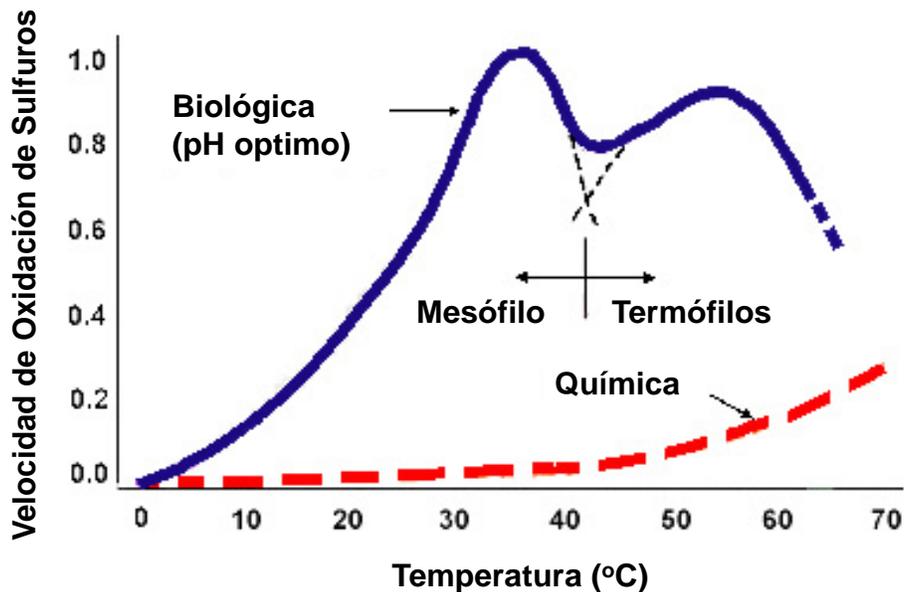


Figura 7. Velocidad de Oxidación en Función de la Temperatura

Una muestra de rocas sulfurosas, que fue expuesta al intemperismo por un periodo de tiempo prolongado, pero no ha estado en contacto con el agua de lluvia, provocaría en la roca una carga limitante de productos fácilmente lixiviables que al ocurrir la precipitación se produciría una generación ácida en una o ambas fases (líquida: solución y sólida: precipitación).

Cuando una muestra es sometida a una prueba de lixiviación puede dar como resultado una curva de la calidad de los lixiviados como se muestra en la Figura 8. Se observa al inicio que se tienen altas concentraciones de contaminantes, los cuales se encontraban almacenados en la superficie de la roca, al ser lixivados forman una carga de productos que son, en su gran mayoría, generadores de acidez, los cuales son liberados en las trayectorias que toma el flujo del agua. Después de disminuir los valores mínimos de concentración de contaminantes, estos pueden volver a incrementarse bajo condiciones producidas, que son favorables para el aumento de velocidades de

generación ácida y la lixiviación de contaminantes. Toda alcalinidad, originalmente disponible en la muestra, puede haber sido consumida antes de la prueba, resultando un rápido desarrollo de la máxima velocidad de generación ácida que puede aplicarse a una muestra fresca [16, 17, 18, 19].

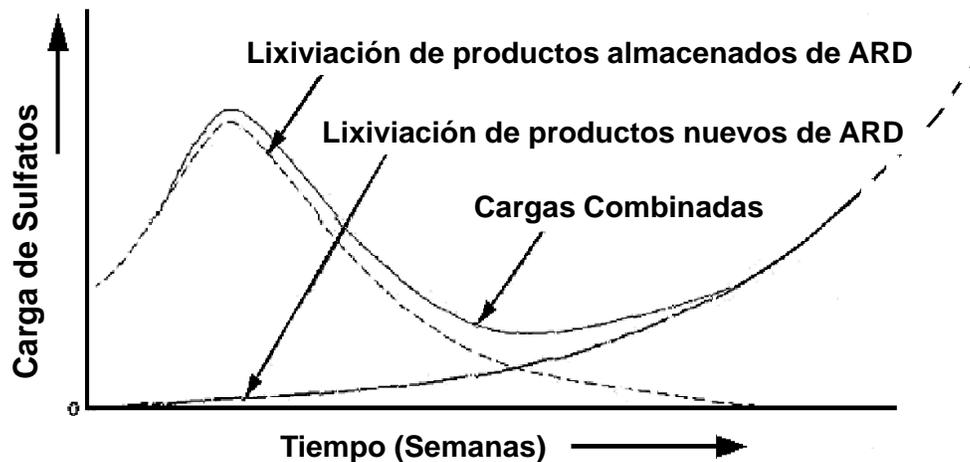


Figura 8. Lixiviación de Sulfatos en Función del Tiempo

## 2.4 Predicción del Potencial Generador de Drenaje Ácido

El reconocimiento prematuro de la posibilidad de que un tipo de roca o componentes de mina genera drenaje ácido es esencial para prevenir el desarrollo de un problema de generación ácida. La identificación de los materiales potencialmente generadores de ácido y el desarrollo de un plan de manejo adecuado de los desechos, pueden reducir considerablemente los problemas ambientales de largo plazo y los costos de las medidas correctivas.

Los objetivos principales en las pruebas de predicción son: la caracterización de la roca, es decir, identificar el potencial de generación ácido, y la predicción de la calidad del agua del drenado. Para ello existen 2 factores importantes que deberán ser considerados cuando se evalúa el potencial de generación ácido de un material rocoso, ambos puntos tienen un profundo impacto de fiabilidad de las pruebas analíticas. La primera sería la recopilación de las muestras en el terrero para su uso en las pruebas analíticas, y el segundo es el método de ensayo analítico que deberá ser utilizado [12].

Los programas de pruebas de predicción, utilizan métodos que se clasifican como estáticas y cinéticas, siendo comúnmente usados en la planeación y desarrollo de un nuevo sitio de mina y para la valoración de sitios existentes. Las etapas del programa de pruebas de predicción para una nueva mina o una ya existente son: revisión de la geología y mineralogía, clasificación de las rocas de mina y las muestras, pruebas estáticas, pruebas cinéticas, modelación de medidas de control y la evaluación de impactos. Otros elementos considerados son los componentes que afectan la velocidad de generación ácida, tales como los tipos de minerales de sulfuro y carbonatos presentes, tamaño de partícula, disponibilidad de agua y oxígeno, bacterias, entre otros [19, 20, 21].

## **2.5 Pruebas Estáticas: Balance Ácido-Base (BAB)**

Existen una serie de procedimientos disponibles para las pruebas del balance ácido-base mejor conocidas como pruebas estáticas, las cuales tienen como objetivo principal, dar un balance entre la capacidad de una muestra para producir acidez y la capacidad para neutralizarla. Las pruebas estáticas son útiles sólo para predicciones cualitativas del potencial de DAM, y son consideradas rápidas y relativamente de un bajo costo por muestra. En teoría, una muestra será generadora neta de ácido sólo si su potencial para la generación de ácido excede a su potencial de neutralización.

Una de las principales desventajas es no considerar la diferencia entre las respectivas velocidades de disolución de estas reacciones. Otro error potencial es debido a que las pruebas estáticas asumen que todo el ácido producido y en ácido consumido, reaccionan completamente a pesar del tamaño de partícula y su morfología.

Con el paso del tiempo se han desarrollado muchos procedimientos de pruebas estáticas, para la determinación de las proporciones de minerales generadores de acidez y de aquellos neutralizadores. Algunas de las metodologías utilizadas para este tipo de métodos son: prueba modificada de balance ácido-base, método Sobek o EPA, método modificado de oxidación de peróxido de

hidrógeno, prueba de generación neta de ácido y prueba inicial de investigación B.C. [2, 12, 22].

Los principales pasos para el método Modificado del Balance Ácido-Base son (haciendo referencia a la NOM-141-SEMARNAT-2003): medición del pH en la pasta, determinación cuantitativa de las especies sulfurosas, y por último la titulación para la determinación del potencial de neutralización.

La medición del pH en la pasta se realiza para determinar si antes del análisis ha ocurrido una generación de ácido; por lo general si el pH de la pasta es mayor que 8 la muestra probablemente contenga carbonatos reactivos, y si es menor de 5 probablemente haya habido una generación de ácido de la muestra o del material circundante.

La determinación del potencial de acidez de una muestra, se cuantifican los sulfuros como azufre total menos sulfatos, con ello toma en cuenta a los sulfuros que son los que pueden oxidarse y generar drenaje ácido. El potencial de neutralización se determina utilizando un procedimiento de titulación básico en una muestra previamente acidificada [20, 21, 22, 23].

El potencial de generación de drenaje ácido está dado por la razón entre estas dos variables, es decir, potencial de neutralización/potencial de acidez (PN/PA). Si esta razón es mayor a 1.2, se considerará que el material no es potencial generador de drenaje ácido, mientras que si la razón es menor o igual a 1.2 se considerará potencial generador de drenaje ácido. Es decir:

PN/PA > 1.2 la muestra no es potencial generadora de drenaje ácido y  
PN/PA <=1.2 la muestra es potencial generadora de drenaje ácido [24].

## **2.6 Pruebas Cinéticas: Columnas de Lixiviación**

Las pruebas de lixiviación han sido utilizadas ampliamente como métodos de predicción de drenaje ácido de mina, e implican el contacto de la muestra con un volumen determinado del líquido, con el fin de determinar los constituyentes

que serán lixiviados y que podrían ser potencialmente liberados al medio ambiente. Su objetivo es confirmar o reducir la incertidumbre en la clasificación de las pruebas estáticas, identificando las reacciones químicas y climáticas dominantes, y determinar la velocidad de generación ácido y las variaciones temporales en la calidad del lixiviado. Las pruebas cinéticas son consideradas de un periodo largo de prueba y de un costo elevado por muestra.

Existen diferentes tipos de pruebas cinéticas y una de ellas hace referencia a las columnas de lixiviación, las cuales consisten en colocar el material de residuo en cilindros o en un dispositivo similar. Durante la prueba se le realizan ciclos de humectación y secado, mediante la adición de agua y posteriormente permitiendo que la columna se seque. Cada uno de los ciclos puede ocurrir normalmente con una duración de tres días. El agua añadida se recolecta y es analizada para determinar la velocidad de oxidación, la producción de sulfatos, la liberación de metales y otros parámetros [2, 22, 23, 20].

Las pruebas cinéticas se pueden utilizar para evaluar el impacto de las diferentes variables sobre el potencial de generación ácida. Por ejemplo, las muestras podrán ser inoculadas con la bacteria, controlando también la temperatura del medio ambiente. La mayoría de las pruebas requieren que el tamaño de las partículas de la muestra sea inferior a un tamaño de tamiz determinado (por ejemplo, menos de 200 mallas). Volúmenes de muestra más grandes y un equipo de prueba podrá examinar el potencial de ácido de las partículas gruesas. Mecanismos de control de drenajes ácidos, como el aumento de alcalinidad mediante la adición de cal, también pueden ser examinados mediante pruebas cinéticas, siendo de gran utilidad la comprensión de los datos empíricos que caracterizan la muestra, para complementar estas pruebas cinéticas [22, 23, 25].

Finalmente, con la información presentada en la Tabla IV, se podrá categorizar la respuesta del material, en función del pH y la acumulación de sulfatos, para interpretar su comportamiento de una forma más objetiva [26].

Tabla IV. Categoría de Respuesta de las Pruebas de Drenaje Ácido y su Interpretación.

Categoría de respuesta	Descripción de respuesta de la prueba de celdas húmedas		Interpretación
	pH de la solución	Acumulación de sulfatos	
1	Ligeramente ácido a alcalino a través de la prueba, sin acidez apreciable	Con o sin liberación inicial de sulfatos (debido a la disolución de yeso) pero con poca liberación de sulfato en el largo plazo (< 20 mg/kg/semana)	No hay riesgo de drenaje ácido.
2	Ligeramente ácido a alcalino a través de la prueba, niveles bajos a moderados de acidez	Con o sin liberación de sulfatos pero la producción de sulfatos en el largo plazo es mayor que 20 mg/kg/semana.	El riesgo de drenaje ácido es bajo a moderado. El drenaje ácido se formará solo después de un periodo significativo. Improbable si ABA>0.
3	pH disminuyendo a menos de 3.5. Desarrollo de condiciones ácidas e incremento de acidez	La liberación de sulfatos generalmente se incrementa entre la semana 5 y 20 de la prueba. La generación de sulfatos en el largo plazo es mayor a 50 mg/kg/semana.	El riesgo de drenaje ácido es alto
4	Inicialmente ácido (<4.0) pero estable o con ligero incremento en pH. La acidez decrece.	Liberación inicial de sulfatos de la disolución de sales de sulfato de hierro. La producción de sulfato en el largo plazo es baja debido a que los sulfuros son bajos o no son reactivos.	Material intemperizado en un ambiente ácido pero tiene muy poco potencial de drenaje ácido inherente. Sin embargo, la lixiviación inicial del material producir á ácido.
5	Inicialmente ácido (<4.0), con producción continua de acidez y posible disminución del pH a menos de 3	La liberación de sulfatos es generalmente muy alta a través de la prueba. La acumulación de sulfatos es generalmente más grande que 2,000 mg/kg.	Riesgo de formación rápida y agresiva de drenaje ácido.

Fuente [26]

### **3 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL**

#### **3.1 Materiales y Métodos**

##### 3.1.1 Toma de Muestras

La recolección de las muestras se realizó directamente de las áreas de almacenamiento, correspondientes a 2 distintos sitios: depósitos de terreros de material sulfuroso y material oxidado. Ambos sitios se encuentran en operación actualmente. Los terreros presentan un tamaño de partícula muy heterogéneo, por lo cual el muestreo se realizó a juicio, recolectando 60 kg por cada área. Después de la recolección, se llevó a cabo la homogenización por el método de cuarteo. Posteriormente se realiza el tamizado, para así obtener el material correspondiente a un tamaño de partícula de  $-1\frac{1}{2}''+1''$ , el cual es cargado en las columnas. Para cada columna se consideraron alrededor de 22 kg de cada terrero.

##### 3.1.2 Pruebas Estáticas y Dinámicas

Se realizaron dos tipos de prueba, estáticas y dinámicas, para definir y cuantificar la generación de ácido, respectivamente, por parte del material estéril extraído de la mina. Para estudiar la metodología empleada para las pruebas predictivas de estas variables, y relacionarlas con las variables geológicas, se han desarrollado pruebas estáticas (balance ácido-base), y dinámicas (pruebas en columnas), entre otros.

Para determinar la contaminación de los jales se debe incluir una estimación de su comportamiento futuro, aunque los depósitos no presenten signos visibles de oxidación, este proceso podría llegar a presentarse. Una de las metodologías para estimar la posibilidad de que ocurra la producción de drenaje ácido es mediante las pruebas de Balance Ácido-Base (método utilizado para pruebas estáticas). La prueba consiste en un análisis cualitativo, indicando sólo la existencia o ausencia de un potencial de generación de ácido, basados en determinar el balance entre los minerales que son potenciales productores de acidez (sulfuros), y aquellos que son potenciales consumidores

de acidez (principalmente, carbonatos de calcio). De acuerdo a las regulaciones internacionales y nacionales el análisis implementado da referencia a la Norma Oficial Mexicana, NOM-141-SEMARNAT-2003, la cual establece los procedimientos para caracterizar los jales, así como las especificaciones y criterios para la caracterización y preparación de sitios, proyectos, construcción, operación y post-operación de presas de jales. La determinación de metales, como Ag, Au, Cu, Fe, Zn, Mn, Pb, Hg y Cd, presentes en los desechos mineros se cuantificaran utilizando las técnicas de Espectroscopia de Absorción Atómica [24].

La evaluación del grado de contaminación de las muestras de residuos mineros se evaluó a través de pruebas en columnas (pruebas cinéticas), las cuales imitan las reacciones naturales de la oxidación. La metodología para esta prueba está diseñada para un periodo de 12 semanas y comprende ciclos semanales (7 días), 3 días de inyección de aire seco para después someter al material al ciclo de humectación, ambos llevados a cabo de manera alternativa sobre la superficie de la muestra, y finalmente el séptimo día se inunda la columna para realizar un lavado completo de sólidos con agua destilada, y así recolectar el licor lixiviado después de haber permanecido por un lapso de tiempo en contacto con el residuo .

La columnas consisten en tubos fabricados de acrílico transparente de un diámetro interior de 6" por una altura de 50.05", y están sosteniendo un peso promedio de 22 Kg de material estéril. En la parte inferior se encuentran equipadas con una placa de base que contiene un orificio de 1/2", y una válvula de tubería para permitir la recolección del drenado de la solución lixiviada. Las muestras de material sulfuroso y de óxidos fueron cargados, respectivamente, dentro de las columnas. Una vez cargadas las columnas con el material se proceden a llenarlas con agua destilada hasta la altura que tiene el mineral (aproximadamente 130 cm, como se aprecia en la Figura 9) [27, 28].



Figura 9. Llenado y Montaje de las Columnas

El material se mantiene inundado por 48 horas, previas al inicio de la prueba, esto con la finalidad de eliminar, en la muestra, todas aquellas reacciones que se hayan llevado a cabo antes de iniciar la prueba (posiblemente durante el almacenaje). En caso de haber algunas reacciones, se habrá producido una acumulación de productos de oxidación de la muestra, para ello se deberá realizar un lavado previo al comienzo de la prueba. Posteriormente, se recolecta la solución lixiviada para su correspondiente análisis, el cual se le denominara como el ciclo 0 o inicial de la prueba.

Después del drenado de la solución, se procede con el ciclo de aireación. Este inicia con la introducción de aire seco el cual recircula a través de la columna, siendo inyectado por la parte superior de esta; a una velocidad de 1.35 m/s, para ello se emplea un compresor de aire equipado con sistema de filtros de humedad y partículas. La duración de este ciclo será de tres días, con la finalidad de reducir el contenido de humedad inicial presente en el material.

Enseguida continúa el ciclo de humectación, donde el agua desmineralizada es bombeada hacia la superficie de la columna a razón de 2 mL/min. El flujo corresponde al volumen obtenido del drenado en la etapa inicial de la prueba (aproximadamente 8800 mL), se adiciona al material durante los siguientes tres días; en este ciclo se desea garantizar que exista la suficiente humedad para la realización de la reacción. Se recomienda contabilizar el volumen de salida de la solución y realizar el análisis de parámetros correspondientes a la prueba, como son el pH, conductividad eléctrica, alcalinidad total, acidez total, dureza total, ion sulfato y metales en solución [27, 29, 30].

La duración de la etapa final será de 24 horas la cual corresponde al séptimo día de la prueba; donde se realiza el llenado de la columna con agua destilada. El material deberá permanecer en contacto con el agua por 12 horas y el tiempo restante se concreta en un drenado libre, esto para simular la filtración del agua en el material. El lixiviado final es recolectado para su análisis parámetros correspondiente a este estudio (mencionados anteriormente).

El procedimiento de inundación, drenado, aireación, humectación y drenado, se continúa por varios meses, realizando análisis semanales de los siguientes parámetros: pH, acidez, dureza, alcalinidad, conductividad, sulfatos y concentraciones de los metales pesados (plata, oro, cadmio, plomo, hierro, zinc, manganeso, cobre y mercurio), para el análisis final también es importante tomar en consideración los volúmenes de entrada y salida de agua para conocer la concentración de los metales y realizar el balance correspondiente.

En la Figura 10 se observa el montaje de las columnas y el ciclo correspondiente a las etapas de la prueba; de lado izquierdo la columna de sulfuros la cual se encuentra en el ciclo de aireación y de lado derecho los óxidos con el ciclo de humectación [29, 30, 31, 32].

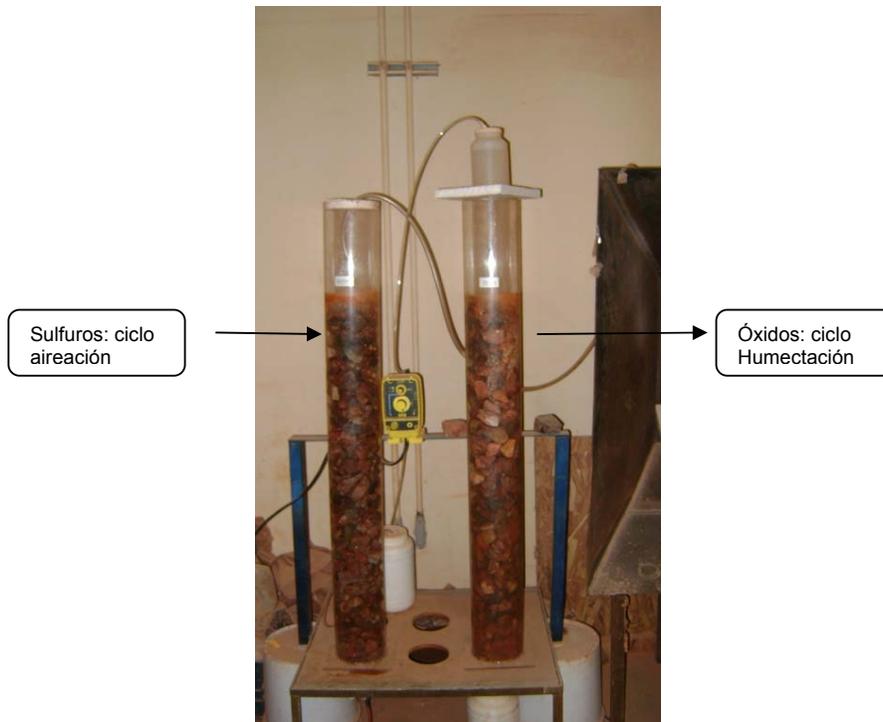


Figura 10. Montaje de las Columnas de Lixiviación

### 3.2 Caracterización Mineralógica

La técnica de Difracción de Rayos X (DRX), es el método más seguro para la identificación de un mineral. La técnica se basa en la interacción entre un haz de radiación X, y las nubes electrónicas de los átomos que constituyen el material, provocando con esto una dispersión. Cuando los rayos X se dispersan por un medio ordenado de un cristal se genera una interferencia (constructiva y destructiva), entre los rayos dispersos. La interferencia solo será constructiva cuando la diferencia de longitudes entre los rayos procedentes de planos sucesivos sean igual a un número entero de la longitud de onda. Esta condición se expresa en la Ley de Bragg ( $n\lambda=2d\sin\theta$ ), dando como resultado la difracción. El método utiliza radiación electromagnética (específicamente rayos X), para determinar las distancias entre los planos atómicos de la red cristalina, y el tipo y distribución de átomos en esos planos, dos propiedades típicas y únicas de cada especie de mineral. En el siguiente trabajo la mineralografía fue realizada con un Difractómetro de Polvos Phillips X'PERT (Phillips Electronics, N.V Eindhoven, Netherlands) con radiación  $\text{CuK}\alpha$  (40 mA, 45kV) y velocidad de barrido de  $1.2^\circ$  /min. El ángulo de  $2\theta$  desde  $10^\circ$  hasta  $80^\circ$  [33].

### 3.3 Técnicas de Análisis

a) pH: Para este estudio se utilizó un potenciómetro. Marca Orion Start Series Meter, Thermo Electron Corporation.

b) Conductividad Eléctrica (C.E): Para este estudio se utilizó un conductímetro marca Maylon.

c) Balance Ácido-Base: La prueba modificada se basa en la determinación del potencial de neutralización (PN), donde se hace reaccionar los jales con ácido clorhídrico (HCl), a temperatura ambiente y agitando durante 24 horas. Se determina el pH al término de la reacción de neutralización, con el fin de comprobar que no se ha adicionado HCl en exceso. En la prueba modificada se mide el potencial de acidez de los jales cuantificando los sulfuros como azufre total menos sulfatos. El análisis de azufre total (NMX-B-400-1970 [34]) consiste en disolver la muestra en ácido clorhídrico y ácido perclórico, para después agregar cloruro de bario y convertir el azufre que lo contiene el sulfato de bario; posteriormente se filtra, se calcina y se pesa. En la determinación de azufre que está en forma de sulfatos (NMX-B-021-1982 [35]) se realiza una extracción de los sulfatos y se cuantifican los sulfatos por el método de turbidimétrico (EPA1986-Método 9038).

d) Acidez y Alcalinidad: Este método está basado en la medición de la acidez o alcalinidad en el agua por medio de una valoración de la muestra, empleando como disolución valorante un álcali o un ácido según sea el caso de concentración perfectamente conocida. La técnica hace referencia a la NMX-AA-036-SCFI-2001 [36].

e) Dureza Total: El método se basa en la formación de complejos por la sal disódica del ácido etilendiaminotetraacético con los iones calcio y magnesio. La técnica hace referencia a la NMX-AA-072-SCFI-2001 [37].

f) Sulfatos: Se determinan los sulfatos solubles, el ion sulfato en un medio ácido con cloruro de bario, de modo que forma cristales de sulfato de bario a tamaño uniforme y posterior determinación gravimétrica [38].

g) Espectroscopia de absorción atómica: La técnica cuantifica los metales en solución o que han sido solubilizados mediante alguna forma de digestión de la muestra. Para este caso, donde se analizaron constituyentes disueltos la digestión ácida no es necesaria. Los elementos analizados, por esta técnica, son Ag, Au, Cu, Fe, Zn, Mn, Pb, Cd, Hg. En este estudio se utilizó un equipo de espectrofotómetro de absorción atómica de marca Varian, modelo 55B [35].

## 4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 4.1 Análisis Mineralógico

El análisis mineralógico de las muestras de los terreros mostró que ambos materiales están constituidos principalmente de cuarzo ( $\text{SiO}_2$ ) y otras especies menores. Las Figuras 11 y 12 muestran el Patrón de Difracción de Rayos X para el material sulfuroso y oxidado, respectivamente.

Material estéril de desecho roca de sulfuros, este incluye feldespato de potasio ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ), moscovita ( $\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ), barita ( $\text{BaSO}_4$ ), hornoblenda ( $(\text{Ca},\text{Na},\text{Mg},\text{Fe},\text{Al})\text{Si}_4\text{O}_{11}\text{OH}$ ) e ilita ( $(\text{K},\text{H}_3\text{O})\text{Al}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2$ ) como especies principales y en cantidades trazas, que no se alcanzan a distinguir, se tiene calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ), covelita ( $\text{CuS}$ ), pirita ( $\text{FeS}_2$ ), galena ( $\text{PbS}$ ), esfalerita ( $\text{ZnS}$ ), magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), calcita ( $\text{CaCO}_3$ ), rutilo ( $\text{TiO}_2$ ), monazite ( $\text{CePO}_4$ ), kianita ( $\text{Al}_2\text{OSiO}_4$ ), micropertite ( $\text{K}_{0.96}\text{Na}_{0.04}\text{AlSi}_3\text{O}_8$ ).

Con respecto al material recolectado de los terreros del área de óxidos, este se encuentra constituido por feldespato de potasio ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ), kianita ( $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ ), fayalita ( $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ), jarosita ( $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ ), cerargirita ( $\text{AgCl}$ ), hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), hornoblenda ( $(\text{Ca},\text{Na},\text{Mn})\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$ ), y argentita ( $\text{Ag}_2\text{S}$ ). Otros elementos en niveles trazas son: calcita ( $\text{CaCO}_3$ ), esfalerita ( $\text{ZnS}$ ), rutilo ( $\text{TiO}_2$ ), covelita ( $\text{CuS}$ ), magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), moscovita ( $\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ),

micropertite ( $K_{0.96}Na_{0.04}AlSi_3O_8$ ), illita ( $(K,H_3O)Al_2Si_3AlO_{10}(OH)_2$ ), yagite ( $(Na_3K)_3Mg_4(Al,Mg)_6(Si,Al)_{24}O_{60}$ ), flogopita ( $KMg_3(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$ ).

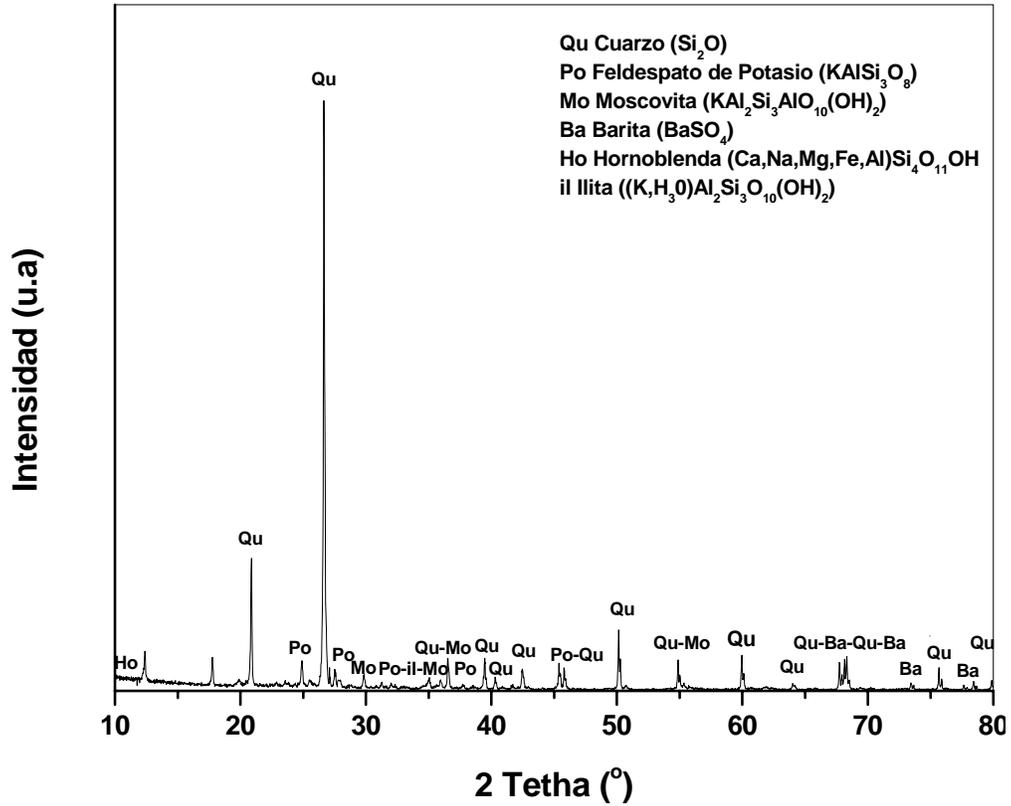


Figura 11. Patrón de Difracción de Rayos X del Material Sulfuroso.

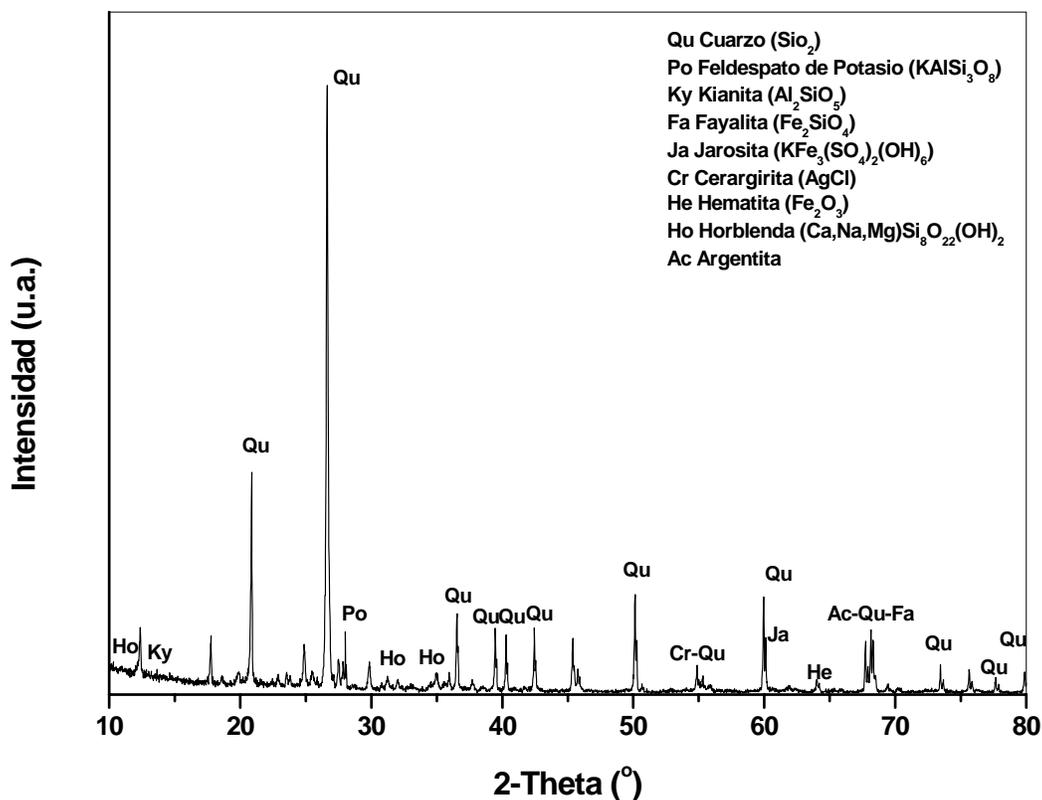


Figura 12. Patrón de Difracción de Rayos X del Material Óxidos

#### 4.2 Interpretación del Balance Ácido-Base

Dentro de la prueba Modificada de Balance Ácido-Base (BAB) previamente se realizó el análisis de pH en la pasta de las muestras, para verificar si se ha presentado alguna oxidación previa a las pruebas. Con los resultados mostrados en la Tabla V, se puede observar que el material sulfuroso tal vez haya comenzado una oxidación previa, y el pH del material oxidado está por arriba de 7.0, lo que sugiere probablemente que la muestra contenga material que ayude a la neutralización del material como carbonatos reactivos.

Tabla V. Resultado del Análisis de pH en las Pulpas

Muestra	pH en pulpa
Sulfuros	5.53
Óxidos	7.45

En la Tabla VI se presentan los resultados del análisis de la prueba estática modificada de balance ácido-base, realizada a las muestras utilizadas en las pruebas cinéticas.

Tabla VI. Resultado de la Prueba Modificada del Balance Ácido-Base según la NOM-141-SEMARNAT-2003.

Pruebas Balance Ácido-Base					
Muestra	S total %	S-SO <sub>4</sub> %	PN Kg CaCO <sub>3</sub> /t	PA Kg CaCO <sub>3</sub> /t	PN/PA Adimensional
Sulfuros	0.36	0.11	1.4	7.81	0.18
Óxidos	0.09	0.07	1.4	0.63	2.24

PA: Potencial de Acidez (kg CaCO<sub>3</sub>/t), PN: Potencial de Neutralización (kg CaCO<sub>3</sub>/t), PN/PA: Relación del Potencial de Neutralización y el Potencial de Acidez, S-Total: Azufre Total, S-SO<sub>4</sub>: Azufre en Sulfatos.

Dados los resultados de los análisis fisicoquímicos realizados a las muestras de sulfuros y óxidos, la muestra de sulfuros resultó con bajo potencial de neutralización y alto potencial de acidez, indicando la poca existencia de material neutralizante. La relación del potencial de neutralización y el potencial de acidez (PN/PA) fue menor a 1.2, limite señalado por la norma NOM-141-SEMARNAT-2003 [24]. Con ello se muestra que el material podría generar drenaje ácido de mina y en conjunto con ella una lixiviación de metales. La posible acidez puede ser generada por algunas de las trazas de sulfuros presentes en el material como la pirita, calcopirita, covelita, galena, esfalerita. Esto concuerda con el estudio de difracción de rayos X realizado al material de sulfuros el cual incluye, aunque en bajas cantidades, estas especies las cuales pueden contribuir a la formación del drenaje ácido. Además los resultados del análisis también indican algunos elementos consumidores de la acidez. Los óxidos presentan alto potencial de neutralización, consecuencia de la presencia de material alcalino, y bajo potencial de acidez. La relación del potencial de neutralización y el potencial de acidez (PN/PA) fue mayor de 1.2, indicando que

el material tiene el suficiente poder de neutralización para evitar reacciones susceptibles para generar condiciones adversas por parte de la muestra.

En la NOM-141-SEMARNAT-2003 [24], solicita la prueba de extracción de metales y metaloides presentes en las muestras para estimar la disponibilidad de estos en el material y así detectar elementos que representen algún peligro, ya que estos podrían ocasionar daños a los organismos vivos. Los resultados son mostrados en la Tabla VII donde se puede verificar que los sulfuros presentan elementos no detectables (ND), excepto para el bario, determinando con ello que no existen elementos que pudieran llegar a causar contaminación al ambiente. El material de óxidos, no presenta elementos detectables, indicando que este tipo de elementos no son tan fáciles para lixiviarse en un medio acuoso, siempre y cuando no contenga alguna sustancia que provoque el fenómeno de lixiviación.

Tabla VII. Extracción de Metales y Metaloides del Material Estéril.

Muestra	Extracción de metales y metaloides en jales con agua/CO2 (*)							
	Metales (Jales)							
	Arsénico mg/l	Bario mg/l	Cadmio mg/l	Mercurio mg/l	Plata mg/l	Plomo mg/l	Selenio mg/l	Cromo mg/l
Sulfuros	ND	0.288	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Óxidos	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND

ND: No detectable.

### 4.3 DAM en Columna de Sulfuros

#### 4.3.1 Metales Disueltos con Respecto al Tiempo

Los resultados de la columna de lixiviación mostraron, que en el lixiviado correspondiente a la semana del cero, presentaron altas concentraciones en los metales de Mn y Zn con concentraciones de 12.5 mg/l, Cu y Fe con una concentración de 4.7 mg/L y 1.3 mg/l, respectivamente. Resultando para el resto de los metales, concentraciones bajas. Las altas concentraciones de

algunos elementos pueden deberse a que cuando el material estuvo expuesto al intemperismo, pudo presentar una acumulación de elementos en la superficie del material, y al momento de realizarse la etapa de lixiviación en la prueba este lixivió a los elementos presentes en la roca.

Durante las siguientes semanas las concentraciones de Pb presentaron variaciones, mostrando valores altos de concentración (hasta 0.3 mg/L), encenrándose sobre la línea de límites máximos permisibles. Zn y Mn disminuyeron su concentración en el licor como se observa en la Figura 13(b). El Zn se mantiene con concentraciones por arriba de 0.5 mg/L pero por debajo de los límites establecidos por la NOM-001-ECOI-1996 [39], y el Mn se mantiene por debajo de 0.2 mg/L. El Cd presento aumentos puntuales de las concentraciones de los elementos mencionados pero todos por debajo de los límites proporcionados por la Norma 001 de Ecología, Figura 13(c). Los demás elementos no presentan variaciones notables en sus concentraciones, como por ejemplo en los metales de Ag, Au y Cu, resultando estas por debajo de las de 0.1mg/L, como se muestra en la Figura 13(a). El mercurio se mantiene por varias semanas estable excepto en 2 de ellas, donde las concentraciones superan los límites máximos permisibles de la NOM-001-ECOL-1996 [39].

#### 4.3.2 Resultados del Comportamiento de los Parámetros Fisicoquímicos en el Material Sulfuroso.

Las variaciones del comportamiento de cada uno de los parámetros medidos en las pruebas de lixiviación del material sulfuroso, son mostradas en la Figura 14. A continuación se presentan los resultados obtenidos:

Conductividad eléctrica (C.E) y pH: La Figura 14(a) y 14(b) muestran que el pH inicial de la prueba comenzó con una disminución menor de 4.5 unidades, dando una conductividad alta, con el tiempo el pH comienza a aumentar variando este en un rango de pH entre 4 y 6 unidades disminuyendo a su vez la conductividad, mostrando con ello la poca disolución de especies iónicas metálicas en la solución. Lo anterior confirma el análisis en la Figura 13, donde se muestran los elementos lixiviables. El rango de pH mostrado en las pruebas,

no es un indicativo de generación ácido pero esta condición supera los valores permitidos para las emisiones (El rango permisible para el potencial de hidrógeno, es de 5 a 10 unidades, NOM-001-ECOL-1996 [39]), explicando posiblemente la baja presencia de minerales consumidores de ácido o existe minerales que aporten alcalinidad de manera lenta y un alto porcentaje de productores de acidez. Aunque la generación ácido no ha sido totalmente manifestada, esta pudo haber sido neutralizada rápidamente por agentes alcalinos, impidiendo que en la solución incrementara el proceso de generación. Sin embargo el contenido de metales pesados indica que el proceso de disolución de metales (oxidación) ha comenzado.

Alcalinidad Total: La Figura 14(b) muestra las variaciones de alcalinidad y de pH, presentadas en la prueba de columnas donde se observa una disminución de la alcalinidad al disminuir el pH y viceversa, indicando que la muestra debe ser considerada al menos como ácido.

Acidez Total: En la Figura 14(c) se aprecia que al disminuir el pH se presenta un aumento en la acidez y viceversa, indicando la existencia de iones de hidronio ( $H^+$ ) presentes en la solución, para seguir reaccionando con los metales y así producir una mayor acidez. La disminución de pH se asocia con un ligero descenso de la concentración de hierro, indicando que los procesos de precipitación de compuestos de hierro contribuyen a la acidez.

Dureza Total: La presencia de iones  $Ca^{2+} + Mg^{2+}$  indican la disolución de carbonatos. La Figura 14(d) muestra la poca disolución de materiales de este tipo, las concentraciones de las especies neutralizantes dependen del pH. A pH menores de 6.0 inician con la disolución. Es claro que al inicio de las pruebas se tuvieron valores altos, pero fueron disminuyendo hasta permanecer constantes. Esto indica que dentro del material existe la presencia de agentes neutralizantes pero al ir disminuyendo su pH estos inician con la disolución de estos haciendo nula su participación en el proceso de oxidación.

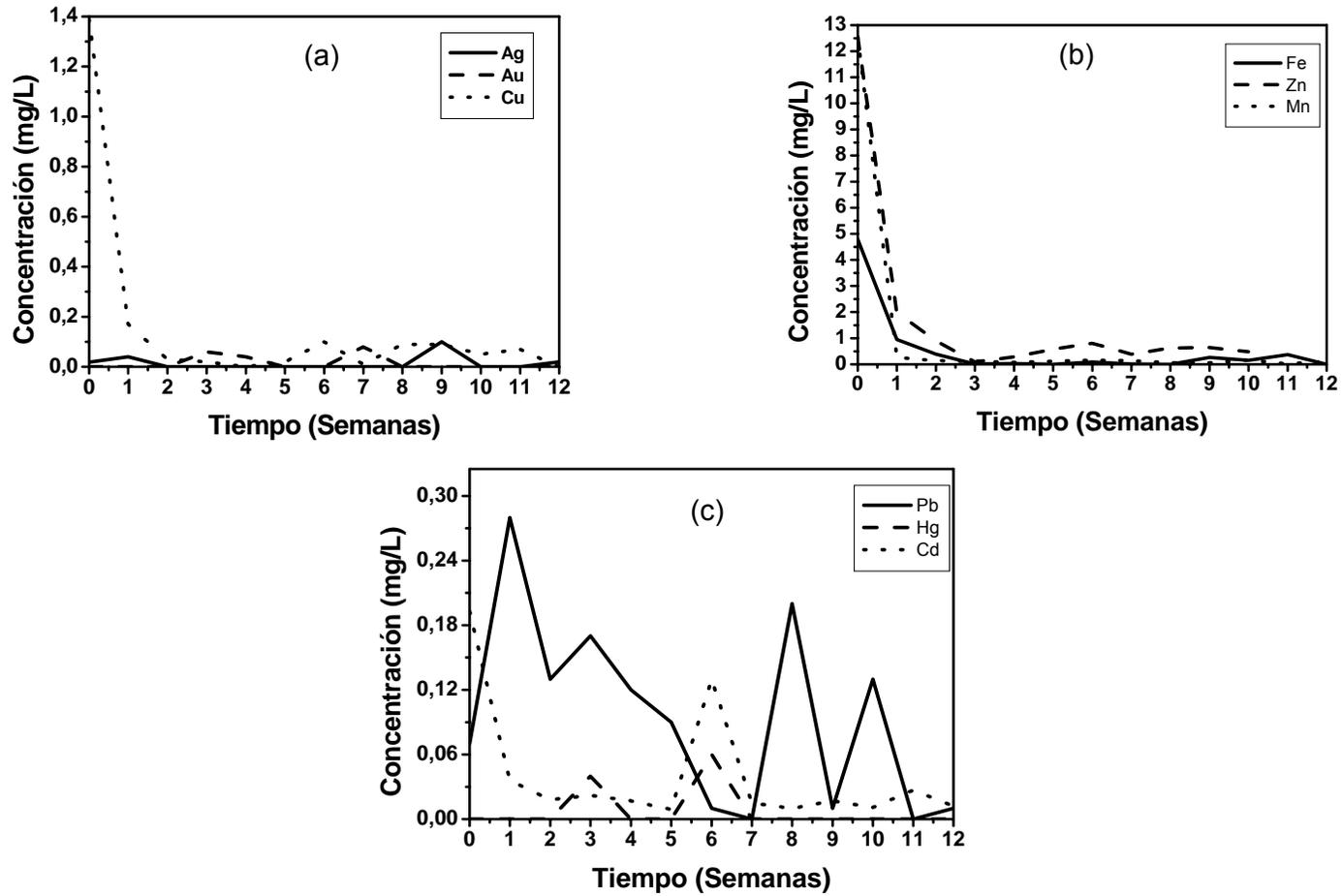


Figura 13. Composición de los Lixiviados de Sulfuros: a) Ag, Au y Cu, b) Fe, Zn y Mn, c) Pb, Hg y Cd

Sulfatos: Los sulfatos presentados en la Figura 14(e) muestran variaciones inconsistentes, sin embargo, los contenidos aumentaron en las primeras 5 semanas, y las 2 siguientes disminuyen para posteriormente volver aumentar la concentración, mientras tanto el pH se mantiene con una tendencia estable entre valores de 4.0 y 6.0 unidades. El aumento de sulfatos podría representar el principal producto de oxidación del material.

#### **4.4 DAM en Columna de Óxidos**

##### **4.4.1 Metales Disueltos con Respecto al Tiempo**

La Figura 15 muestra la disolución total de los elementos presentes en el lixiviado de la prueba cinética de los óxidos. El muestreo fue realizado cada semana hasta finalizar la prueba.

En el análisis del ciclo cero se presentaron concentraciones, de los elementos metálicos, menores a 0.1 mg/L, lo cual se puede atribuir que no ha ocurrido alguna alteración en el material, o que éste permite neutralizar rápidamente la acidez. Al inicio la Ag, el Au y el Cu mostraron una disminución en sus concentraciones, pero con el tiempo mostraron algunas variaciones, las cuales no fueron tan drásticas, ya que las concentraciones fueron menor a 0.25 mg/L. El Zn no presenta concentraciones altas en el transcurso de la prueba, al contrario va disminuyendo. Las concentraciones del Mn se mantuvieron estables y el Fe presentó algunos aumentos en su concentración a partir de la primera semana para después ir disminuyendo. La concentración de Pb mostró aumentos y disminuciones, el Cd se mantuvo estable y con bajas concentraciones. Con lo que respecta al Hg no fue detectado a lo largo de la prueba. Con estos resultados se determina que estos elementos se encuentran por debajo de los límites permisibles de la NOM-001-ECOL-1996 [39].

La baja presencia de metales en los lixiviados, puede atribuirse a la combinación de factores relacionados con la naturaleza química de las muestras, reflejándose en valores altos de pH en las soluciones, así como también una ausencia de elementos metálicos lixiviados, ya que estos son menos solubles a pH alcalinos.

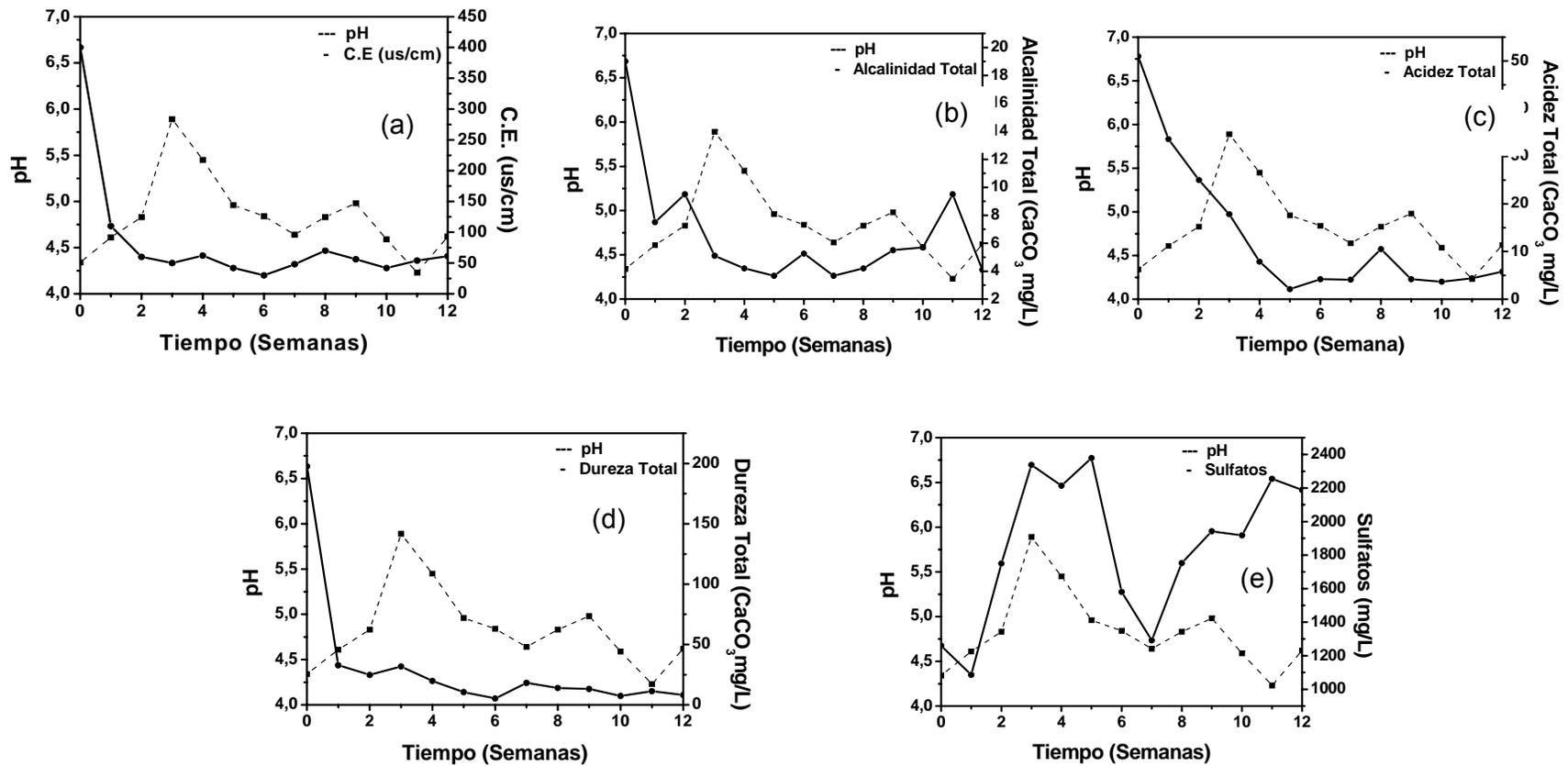


Figura 14. Evolución Química de los Lixiviados de Sulfuros en Función del Tiempo: a) Conductividad Eléctrica (C.E) y pH, b) Alcalinidad Total, c) Acidez Total, d) Dureza Total, e) Sulfatos.

Además, la presencia de materiales como algunos carbonatos, silicatos y óxidos indican que existe una gran cantidad de material alcalino, el cual contrarresta la posibilidad de generación de drenaje ácido causada por la oxidación de minerales sulfurosos. La baja concentración de los metales podría estar relacionada con procesos de adsorción de metales, ya que los valores de pH entre 4.5-7.9 favorece a la precipitación de metales como óxidos o hidróxidos.

La siguiente Tabla VIII, hace referencia a los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas y los valores de concentraciones, máximos y mínimos, de los metales resultantes en los lixiviados. Los límites se encuentran establecidos por la NOM-001-ECOL-1996 [39]. Basados en la norma se puede verificar que los resultados de las concentraciones de los metales, correspondientes al material sulfuroso y al de óxidos, se encuentran por debajo de lo establecido por la norma.

Tabla VIII. NOM-001-ECOL-1996: Límites Máximos Permisibles

Límites Máximos Permisibles					Composición de lixiviados.			
Concentración	Ríos				Materiales			
mg/l	Uso riego agrícola		Protección vida acuática		Sulfuros		Óxidos	
	P.M	P.D	P.M	P.D	Min.	Max.	Min.	Max.
Cadmio	0.2	0.4	0.1	0.2	0.009	0.193	0.002	0.011
Cobre	4	6	4	6	0.01	1.39	0.01	0.12
Mercurio	0.01	0.02	0.005	0.01	0.04	0.06	ND.	ND.
Plomo	0.5	1	0.2	0.4	0.01	0.28	0.02	0.28
Zinc	10	20	10	20	0.09	12.55	0.02	0.11

P.M.: Promedio Mensual.

P.D.: Promedio Diario.

N.D.: No detectables

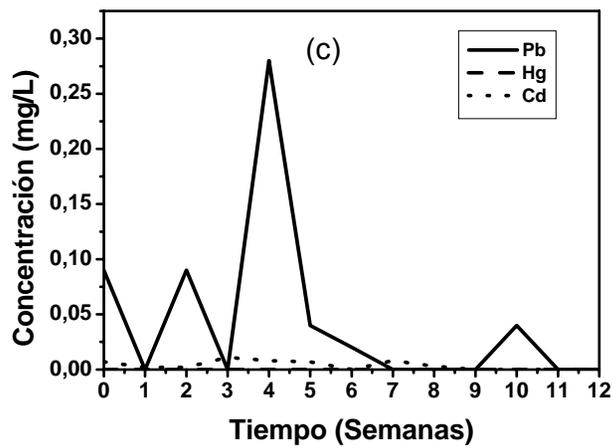
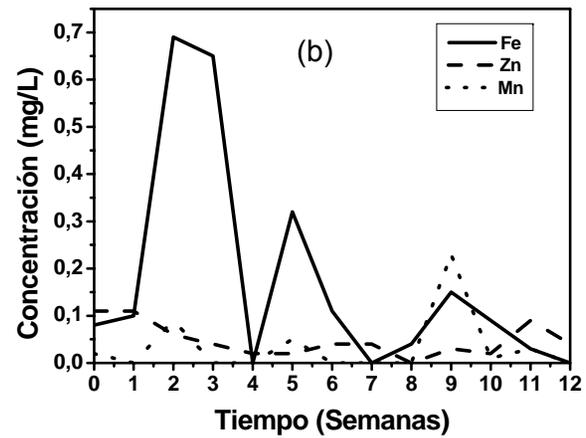
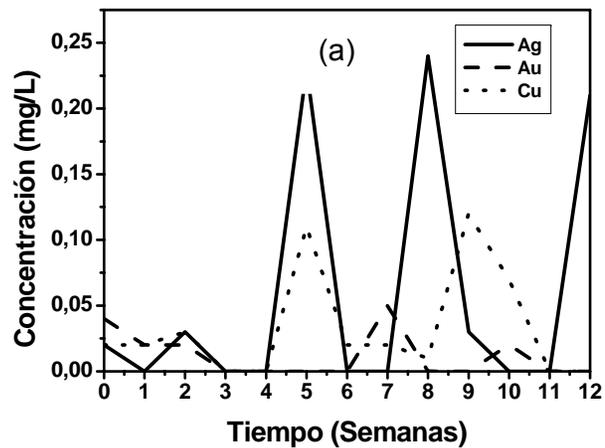


Figura 15. Composición de los Lixiviados de Óxidos: a) Ag, Au y Cu, b) Fe, Zn y Mn, c) Pb, Hg y Cd.

#### 4.4.2 Resultados del Comportamiento de los Parámetros Fisicoquímicos en el Material Oxidado.

Las variaciones del comportamiento de cada uno de los parámetros medidos en las pruebas de lixiviación del material oxidado, se muestran en la Figura 16 y su respectiva discusión se encuentra a continuación.

Conductividad eléctrica (C.E.) y pH: En la Figura 16(a), al inicio de la prueba se presento una ligera disminución en el pH y una conductividad eléctrica alta. Conforme pasa el tiempo, el pH se estabiliza en un rango de 5.3 a 7.0 unidades, presentando en ocasiones valores de pH por arriba de 8.0 unidades. La conductividad eléctrica disminuye con el paso de las semanas, debido a la baja solubilidad de metales, inducido por las condiciones alcalinas presentes en la solución, provocando con ello concentraciones de metales relativamente constantes dentro de los rangos aceptables.

Alcalinidad Total: En la Figura 16(b) los valores de alcalinidad se presentan con valores relativamente bajos, posiblemente provocado porque los materiales del tipo feldespatos de potasio y cuarzo, presentan una capacidad de neutralización muy lenta comparada con la calcita, sin embargo, la alcalinidad se mantiene constante. Conforme el ácido se consume, el pH aumenta y los iones metálicos comienzan a precipitar en forma de hidróxidos, indicando que la solución se encuentra parcialmente neutralizada por algunos de los materiales contenidos en la muestra.

Acidez Total: En la Figura 16(c) se observa una disminución en la acidez al aumento de pH. La acidez mostrada en los lixiviados es poca o casi nula, indicando poca presencia de especies acuosas en la solución como el ion ferroso.

Dureza Total: La Figura 16(d) indica muy poca contribución de calcio y magnesio, encontrados en la calcita o dolomita, los cuales están asociados a minerales alcalinos, indicando que tal vez la alcalinidad o el aumento del pH en

la solución se deba a otros tipos de elementos encontrados en el material original y no necesariamente a estos elementos.

Sulfatos: La Figura 16(d), muestra que durante el periodo de evaluación de las pruebas se observó al inicio un incremento en la concentración de sulfato, conforme transcurrió el tiempo las concentraciones fueron reduciéndose, tal vez debido a la velocidad de generación de ácido estaba en descenso. La liberación de sulfatos al inicio podría indicar solo la dilución del sulfato o la liberación de productos de oxidación.

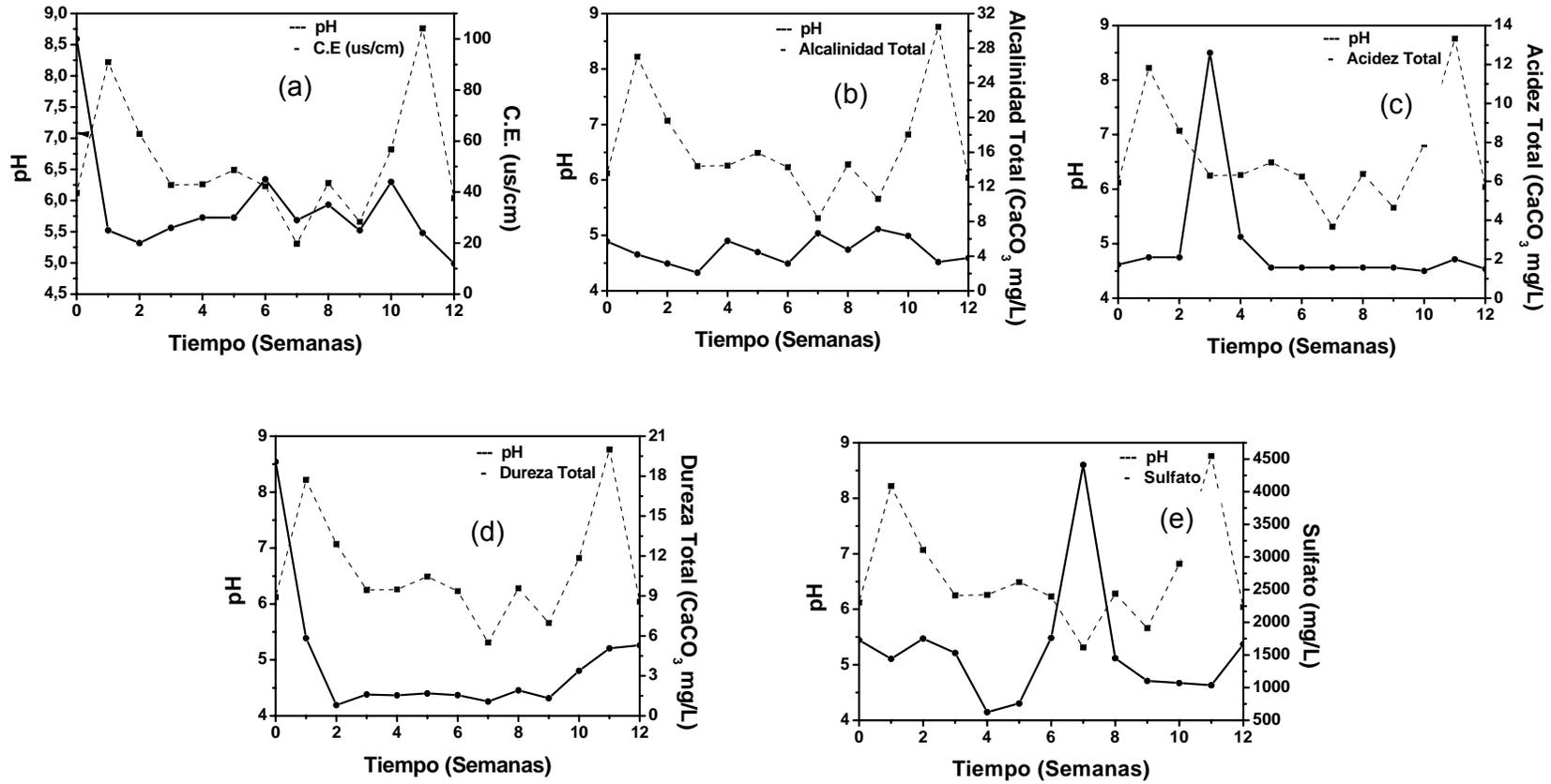


Figura 16. Evolución Química de los Lixiviados de Óxidos en Función del Tiempo: a) Conductividad Eléctrica (C.E.) y pH, b) Alcalinidad Total, c) Acidez Total, d) Dureza Total, e) Sulfatos.

## CONCLUSIONES

En el presente estudio se realizaron análisis mineralógico, pruebas estáticas y cinéticas, dando lugar a las conclusiones siguientes.

- Las pruebas estáticas indicaron que el material sulfuroso es un potencial de generación ácida, atribuido a la pirita, calcopirita, esfalerita, galena y covelita detectadas en el análisis mineralógico.
- En cambio, en los óxidos no se presentaron especies que pudieran generar el drenaje ácido, pero si un porcentaje elevado de minerales consumidores de ácido, como algunos silicatos. Cabe mencionar que en el análisis mineralógico se encontró, que en ambas muestras se contaba con una proporción muy baja de calcita (principal neutralizador de aguas ácidas).
- Para la lixiviación de los metales en los sulfuros, los valores de sus concentraciones se mantuvieron por debajo de los límites máximos permisibles de la NOM-001-ECOL.1996 [39]. La prueba de lixiviación del material estéril sulfuroso, muestra una disminución del pH, aunque esta no es tan drástica, ya que con el tiempo este se mantuvo en un rango aceptable, aunque ligeramente ácido, y manteniendo una conductividad eléctrica baja.

Con los resultados de los parámetros fisicoquímicos no se obtuvieron datos alarmantes, excepto el incremento de concentración de sulfatos, aun así, se pudiese considerar que no existe un aumento en la velocidad de generación ácida. Finalmente se podría establecer que las especies sulfurosas se encuentran dentro de la primera etapa de oxidación.

- Con respecto al material de óxidos, los valores de pH mayor de 5 no se consideran fuertemente generadora de ácido, y/o la química es dominada por la liberación de alcalinidad de material alcalino. Las muestras de los lixiviados mostraron disminuciones de las

concentraciones de varios elementos, los cuales se encuentran por debajo de los límites permisibles de las descargas establecidas en la NOM-001-ECOL-1996 [39]. Lo anterior se puede explicar por la ausencia de algunos factores como de materiales generadores de acidez (como pirita), y a la escasa solubilidad de los metales como producto de la primera etapa de oxidación donde se considera un pH neutro (entre 6 y 7).

- En base a los resultados obtenidos, en ambos materiales, estos podrían clasificarse de la siguiente manera:

Material sulfuros se encuentra clasificado dentro de la categoría 4, indicando que el riesgo de drenaje ácido, producido por este material, es muy bajo y solo se puede esperar una lixiviación ácida sin mayores consecuencias en un lapso de tiempo mediano o a largo plazo.

Material oxidado quedaría catalogado como categoría 1 estableciendo que el material no tiene riesgo alguno de generación de drenaje ácido.

## RECOMENDACIONES

Con los resultados obtenidos en el presente trabajo de investigación, se recomiendan tomar en cuenta los aspectos siguientes:

- Monitorear la calidad de los efluentes que se producen de los terreros y así tomar las respectivas prevenciones o correcciones para el uso adecuado de estas aguas.
- Realizar una prueba en campo con el objetivo de verificar el comportamiento del material bajo condiciones ambientales (temperatura, clima y las precipitaciones acontecidas a lo largo del año). Para ello se consideraría un mayor volumen del material, con una duración de la prueba de 1 año.
- Para el caso del material estéril, se deben de considerar, para la prevención de la generación ácida, los factores siguientes: el tamaño de partícula, la difusión del oxígeno, el agua y la actividad bacteriológica.

Como se estableció anteriormente, el mineral sulfuros se encuentra en la primera etapa del proceso de oxidación. Para este estudio se deberá evitar la contaminación producida por el lixiviado, de tal manera que para ello se deberá eliminar el reactante principal el oxígeno. Para evitar la difusión de oxígeno hacia el interior del material de desecho se pueden colocar capas de material fino en la superficie del terrero, el cual no debe ser un material generador de acidez, y que a su vez ayude a controlar la infiltración del agua de lluvia para que esta no pueda transportar elementos dañinos al medio ambiente.

- Para las altas temperatura en la mina Álamo Dorado (30-40°C), se deberá evitar que las bacterias que actúan bajo estas condiciones de temperatura, aumenten la velocidad de las reacciones por lo tanto sea necesario disminuir la acción bacteriana, y para ello se deberá mantener a los sulfuros en las primeras etapas de oxidación.

## REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- [1] “Drenaje Ácido de Mina”. [www.ecoamerica.cl](http://www.ecoamerica.cl) (Mayo 2007).
- [2] Currey, M. N., Shaw R.W, Dunne R.C., Neale A., McGill R. A. “DAM Test Handbook”. Ian Wark Research Institute Environmental Geochemistry International Pty Ltd (2002).
- [3] Méndez-Ortiz B. A., Carrillo-Chávez A. y Monroy-Fernández M. G. “Acid Rock Drainage and Metal Leaching From Mine Waste Material (tailings) of a Pb-Zn-Ag Skarn Deposit: Environmental Assessment through static and kinetic laboratory tests”. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, Vol. 24, Núm. 2. Pp. 161-169 (2007).
- [4] Sánchez L. E. “Drenaje de Minas a Cielo Abierto”. II Curso Internacional de Aspectos Geológicos de Protección Ambiental. Booklet. <http://www.unesco.org.uy>.
- [5] Investigation into Controls on Mineralization, Álamo Dorado Project, Sonora, México Panamerican Silver Corp. Minera Corner Bay S.A de C.V. Álamo Dorado Pan American Silver Corp., Booklet. Pp. 1-48 (Marzo 2006).
- [6] “Manual de Operaciones del Proceso Álamo Dorado. Minera Corner Bay S.A de C.V”. Álamo Dorado Pan American Silver Corp. Booklet. Marzo (2006).
- [7] Miranda P. “Pan American Silver MLA Analysis”. The Center for Advanced Mineral & Metallurgical Processing. Minera Corner Bay S.A de C.V. Álamo Dorado Pan American Silver Corp., Marzo (2006).
- [8] Mudder T. I. “Acid rock Drainage.” <http://www.infomine.com>.
- [9] Segunta M. “Environmental Impacts of Mining. Monitoring, Restoratio, and Control. Copyright by Lewis publishers”. USA. Pp. 492 (1993).
- [10] Guía Ambiental para el Manejo de Drenaje Ácido de Minas. <http://www.minem.gob>
- [11] Lizarraga Mendiola L. G. “Afectación de una Presa de Jales de Sulfuros Masivos a la Hidrogeoquímica de Escurrimientos Superficiales Aledaños”. Tesis Doctoral. Universidad Autónoma de México. Pp. 33-42 (2008).
- [12] “Acid Mine Drainage Prediction”. U.S. Environmental Protection Agency Office of Solid Waste Special Waste Branch. Booklet.. EPA 530-R-94-036 (Diciembre 1994).

- [13] Asta Andres M. P., Cama J., Robert I., Ayora Ibañez C. "Atenuación Natural de Arsénico en el Drenaje Acido de Mina". Instituto de Ciencias de la Tierra "Jaume Almera"(CSIC). Barcelona, España. Pp. 35.
- [14] Gamonal Pajares P. "Tratamiento de Drenaje de Ácido de Mina en Humedales Construidos. IHE DELFT. <http://biblioteca.unmsm.edu.pe>
- [15] Ramos Arroyo, Y. R. "Hidrogeoquímica de Residuos de Mina y su Aplicabilidad al Estado de Sonora". Estación Regional del Noroeste Instituto de Geología, UNAM, Hermosillo, Sonora (2004).
- [16] Robertson A. M. y Broughton L. M. "Reliability of Acid Rock Drainage Testing" Steffen, Robertson and Kirsten, Vancouver, B.C.
- [17] Robertson A. M. y Broughton, L. M.. "Acid Rock Drainage From Mine. Where we are now". Steffen, Robertson and Kirsten, Vancouver, B.C. Internal Draft Paper.
- [18] Kleinman R. L. P. Biogeochemistry of Acid Mine Drainage and a Method to Control Acid Formation. Min. Eng. 33(3): Pp. 300-305 (1981).
- [19] Costello C. "Acid Mine Drainage: Innovative Treatment Technologies". U.S. Environmental Protection Agency Office of Solid Waste and Emergency Response Technology Innovation Office. Pp. 3-6 (Octubre 2003).
- [20] Kleinmann R. L. P. "Prediction of Water Quality at Surface Coal Mines". The National Mine Land Reclamation Center Located at West Virginia University in Morgantown, West Virginia. Pp. 3-6.
- [21] "Acid Mine Drainage and Effects on Fish Health and Ecology: a Review". U.S. Fish and Wildlife Service, Anchorage Fish and Wildlife Field Office, Anchorage, Alaska. Pp. 7.11 (Junio 2008).
- [22] De Lemos C., Luciana X., Teixeira C. y Sampaio V. "An Investigation of Acid Rock Drainage (DAM) Ocurrence in a Gold Mine Located in a Southeastern Brazil Regio". Revista Escola de Mina. Vol. 54<sup>o</sup> No. 3<sup>o</sup>. (Julio 2003).
- [23] Lapakko K. "Metal Mine Rock and Waste Characterization Tools: An Overview". Minesota Department of Natural Resources, US. No 67. <http://www.iied.org> (Abril 2002).
- [24] NOM-141-SEMANART-2006. "Que establece el procedimiento para caracterizar los jales, asi como especificaciones y criterios para la caracterización y preparación del sitio, proyecto, construcción y operación y postoperación de presa de jales. Secretaria de Medio Ambiente y Recursos" Naturales". <http://www.economia.gob.mx> (2006)

- [25] Aranda C. C. "Caracterización Geoquímica de Rocas y su Manejo Ambiental en Antamina". IV Congreso Internacional de Medio Ambiente en Minería y Metalurgia. Pp. 37-45.
- [26] "Evaluación del Potencial de Generar Drenaje Ácido en el Tepetate del Yacimiento Álamo Dorado. Minera Corner Bay S.A de C.V. Álamo Dorado Pan American Silver Corp., (Marzo 2006).
- [27] Doye I., Duchesne J. "Columns Leaching Test to Evaluate to Use of Alkaline Industrial Waste to Neutralize Acid Mine Tailing". Journal of Environmental Engineering; Aug. 2005, Vol. 131 Issue 8, Instituto Tecnológico de Sonora. Pp. 1221-1229, Pp. 9 .
- [28] Mendoza J. L., Navarro, A., Viladevall, M. y Doménech, L. M. "Caracterización y Tratamiento Térmico de Suelos Contaminados por Mercurio". VI Simposio del Agua en Andalucía. IGME. Pp. 1077-1088. Booklet.
- [29] Kinetic Test Method for the Prediction of Mine Drainage Quality. Method 1627. <http://www.epa.gov>.
- [30] Gómez Álvarez A., Villalba Atondo A., Acosta Ruiz G., Castañeda Olivares M. y Kamp D. "Metales Pesados en el Agua Superficial del Rio San Pedro Durante 1997 y 1999". Rev. Int. Contam. Ambient. Pp. 5-12.
- [31] Doménech L. M., Hernández F. Navarro A. y Mendoza J. L. "Geoquímica de Suelos y Aguas Subterráneas del Área Minera de Rodalquilar". IV Congreso Internacional de Medio Ambiente en Minería y Medio Ambiente. Booklet.
- [32] Gómez P., Domínguez M. J. García-Baquero E. y Giráldez Cervera J. V "Lixiviación de Metales desde Puntos con Contaminación Residual en la Cuenca del Guadiamar". Temas de Investigación no Saturada.
- [33] Skoog, D. A. y West, D.M. "Análisis Instrumental. 2da. Edicion. Editorial. Interamericana S.A. de C.V. Mexico D.F. (1986).
- [34] NMX-B-400-1970. "Método de Análisis Químico para la Determinación Gravimétrica de Azufre en Minerales de Fierro" (1970).
- [35] NMX-B-021-1982. "Determinación de las Formas de Azufre en el Carbón. Secretaria de Comercio y Fomento Industrial (1982).
- [36] NMX-AA-036-SCFI-2001. "Análisis de agua. Determinación de Acidez y Alcalinidad en Aguas Naturales, Residuales y Residuales Tratadas. Secretaria de Economía" (2001).
- [37] NMX-AA-072-SCFI-2001. "Análisis de agua. Determinación de Dureza Total en Aguas Naturales, Residuales y Residuales Tratadas". Secretaria de Economía (2001).

- [38] Orozco D. Fernando, "Análisis Químico Cuantitativo". Editorial Purrua, S.A. Pp 124-125. 17 Edición, México (1987).
- [39] NOM-001-ECOL-1996. "Que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales. Secretaria de Medio Ambiente y Recursos Naturales y Pesca". <http://www.economia.gob.mx> (1996).