

## GEOQUÍMICA AMBIENTAL DE YACIMIENTOS MINERALES

Evodio P. Castañeda-Ovando<sup>a</sup>, J. C. Escamilla- Casas<sup>a</sup>, E. Cruz-Chávez<sup>a</sup>, P. C. Montiel-García<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, UAEH, Mineral de la Reforma, Hidalgo  
[castanedaovando@yahoo.com.mx](mailto:castanedaovando@yahoo.com.mx)

### RESUMEN

Este trabajo consiste en la revisión bibliográfica de los aspectos más relevantes a considerar cuando se lleva a cabo una evaluación Geoquímica Ambiental de yacimientos minerales. Bajo el entendimiento de que los yacimientos minerales son pieza clave para el desarrollo social, industrial, tecnológico y económico del Mundo. Generalmente, cuando los yacimientos son explotados, se asocian directamente con la contaminación del agua y suelo, por lo que es indispensable conocer su origen, composición y su posible impacto al ambiente ya sea en forma natural o inducida.

Mediante la Geoquímica Ambiental, es posible determinar los procesos geológicos y químicos, que liberan y/o controlan los contaminantes en el ambiente asociados a los yacimientos minerales. Particularmente cuando los metales y minerales constituyentes son dispersados en la corteza terrestre por intemperismo y erosión en aguas, suelos y sedimentos de su ambiente adyacente.

La alteración del ambiente geoquímico que generó a los yacimientos minerales, de forma natural o artificial, asociada con la interacción del agua y aire, hace que éstos experimenten cambios, intemperizándolos y liberando sus constituyentes. Los minerales liberados interactúan con agua, viento, sedimentos, suelo, materia orgánica, rocas y minerales, generando procesos químicos como adsorción, precipitación, disolución, especiación y formación de complejos, que van a gobernar la movilidad y/o inhibición de metales potencialmente tóxicos para los seres vivos.

En los sitios mineros, la vía principal por la cual los metales pesados son liberados es el drenaje ácido, caracterizado por valores de pH bajos y elevadas concentraciones de metales. En las presas de jales, la movilidad de los metales es mucho mayor, por el tamaño de partícula, alta concentración de piritita y bajo contenido de carbonatos. Los depósitos de jales presentan características propias, en función de los siguientes parámetros: naturaleza de la explotación, minerales asociados, tamaño de grano, clima y acción bacteriana.

### 1. INTRODUCCIÓN

La geología, procesos geoquímicos y biogeoquímicos, controlan las condiciones ambientales existentes en áreas naturalmente mineralizadas antes y después de ser minadas, estas condiciones también son modificadas por controles naturales y factores antropogénicos.

El comportamiento ambiental de los depósitos minerales se asocia a concentraciones, residencia y disponibilidad de elementos químicos en suelo, sedimentos, y partículas en el aire y agua, que son resultado del intemperismo, minado, procesamiento y fundición de minerales. Este comportamiento en un sitio minero incluye contenidos metálicos y complejos en drenaje de agua de mina, sedimentos de las corrientes de agua y suelo; pH del agua (superficial y subterránea) e identificación de sales secundarias rápidamente solubles asociadas con actividades mineras [9].

Los sitios mineros contienen diversos tipos de materiales geológicos, como resultado del procesamiento de minerales: molienda, tostación, fundición, entre otros. Antiguamente los procesos de beneficio de minerales generaron desechos con concentraciones metálicas más elevadas que los generados actualmente [5]. El problema principal generado por los depósitos minerales especialmente del tipo sulfuroso es el drenaje ácido, que es producto de la oxidación e hidrólisis de los sulfuros, en especial de la pirita, y consiste en la emisión o formación de aguas de gran acidez (pH 2 a 3), generalmente ricas en sulfatos y con alto contenido de metales pesados en solución (Pb, Zn, Cu, As, Cd, entre otros). Estas reacciones dependen del tamaño de las partículas, a menor tamaño, aumenta la posibilidad de que se produzcan, asimismo el entorno biológico juega un papel decisivo; la bacteria *Thiobacillus ferrooxidans* se relaciona con el drenaje ácido, esta bacteria obtiene energía oxidando Fe o S. La goethita (FeO(OH)) es indicativa de una serie de minerales típicos del ambiente oxidante de menas sulfurosas.

Algunos ejemplos de depósitos minerales con problemas de drenaje ácido y contaminación por As son: Iron Mountain (valores de pH de 3.4); Lago del tajo Summer Camp Pit en Getchell, Nevada (concentración de As de varias ppm).

### **2. MOVILIDAD DE METALES EN LA NATURALEZA**

Los metales que necesitamos en nuestra vida diaria los obtenemos de depósitos minerales enriquecidos, por procesos naturales, como la actividad hidrotermal y son removidos por dos tipos de procesos: naturales (intemperismo y erosión) y antropogénicos (minado y procesamiento de minerales), que aportan metales a suelo, sedimentos y agua (superficial y subterránea).

Las actividades mineras favorecen la liberación de metales, debido a que el material geológico propio del depósito al ser minado, es fracturado y expuesto al agua y al oxígeno (incrementa su permeabilidad), dando como resultado una rápida alteración y disolución; es decir, cambia el ambiente geoquímico drásticamente, dando lugar a los siguientes efectos: a) los sulfuros se convierten rápidamente a óxidos y otras formas químicas como el ambiente cambia de reductor a oxidante, b) una agua superficial con agua subterránea, c) aumenta el acceso de O<sub>2</sub> a los sulfuros a través de los túneles, tiros y otras obras mineras, d) aumenta el área superficial por varias órdenes de magnitud, e) los cambios en las formas terrestres pueden alterar el drenaje y f) genera una gran cantidad de desechos.

El intemperismo es el proceso esencial en la liberación de metales, su velocidad en un depósito mineral, material minado o desechos producidos por el beneficio, es vital en la generación de drenaje ácido y liberación de metales al ambiente. El acceso de sus agentes (agua y oxígeno) es controlado por las características físicas y estructurales de los depósitos minerales y de los desechos producidos por la minería [9]. En depósitos sulfurosos muchos metales ocurren en concentraciones elevadas y contenidos traza que al intemperizarse rápidamente generan altas concentraciones de elementos traza disueltos localmente [1].

Al transportar los productos de intemperismo el agua contiene tres componentes: carga sólida, coloides e iones en solución. La carga sólida se compone de granos minerales, predominando minerales arcillosos que a menudo actúan como colectores de los metales disueltos. Al depositarse la carga sólida incorpora al sedimento los iones atrapados, su movilidad y retención va a estar en función de la fisicoquímica del agua. Es importante mencionar que los minerales oxihidróxidos amorfos (principalmente de Fe, Mn y Al), juegan un papel crítico en el transporte de metales traza, ya que: 1) al formarse producen acidez, 2) al precipitar consumen acidez, 3) adsorben metales de la interfaz sólido-agua, removiéndolos, y 4) al disolverse liberan los metales adsorbidos. Su efectividad como depósitos de diferentes metales depende del pH del ambiente [5].

Muchos minerales formados por intemperismo de sulfuros asociados a la mena y desechos de mina (jales) son bastante solubles y juegan un papel importante en el control de la movilidad de metales pesados de sitios mineros, las más comunes e importantes son las sales sulfatadas de metales: Ca, Fe, Cu, Zn, Mg, entre otros, forman incrustaciones de capas finas en rocas por crecimiento, fracturas y trabajos mineros y sirven como depósitos sólidos que almacenan metales y acidez [9, 6]. La mayoría de las sales son de color blanco o amarillo, aquellas brillantemente coloreadas (verde, azul) normalmente indican un metal de transición (Fe o Cu), proporcionando pistas de que están liberándose metales.

### 3. DEPÓSITOS MINERALES Y MODELOS GEOAMBIENTALES

Los depósitos minerales han sido clasificados por criterios geológicos, mineralógicos, y geoquímicos, originando clasificaciones basadas en el producto principal, escena geológica [2], temperaturas y presiones inferidas en la formación de la mena, y su escena genética.

Son manifestaciones de partes de un sistema geoquímico mayor y complejo, algunas partes de este sistema pueden manifestarse como de diferente tipo y en términos ambientales probablemente presentaran comportamiento y problemas potenciales diferentes, por lo que el conocimiento de los tipos de depósitos asociados a sus atributos tiene implicaciones ambientales importantes [11].

Las características ambientales asociadas con depósitos minerales pueden variar sobre una escala local debido a variaciones microclimáticas. La mineralogía primaria es la última fuente de metales, acidez, y, en algunos casos, la alcalinidad en estos sistemas. El comportamiento del intemperismo de los minerales puede variar significativamente debido a las diferencias en las características morfológicas y composiciones de elementos traza. Juega un papel importante para determinar la rapidez a la que sus constituyentes se dispersan al ambiente [9].

El tamaño de grano, textura y contenido de elementos traza de los sulfuros son importantes en la resistencia a la oxidación. Sulfuros de grano fino (<1 mm) se oxidan más rápidamente que los de grano más grueso, sulfuros con texturas framboidales y coliformes son menos estables durante el intemperismo que los que tienen caras cristalinas bien desarrolladas. Los elementos traza presentes en un sulfuro causan esfuerzos en las estructuras cristalinas, disminuyendo la resistencia a la oxidación [6]. La facilidad y rapidez con que los carbonatos y aluminosilicatos pueden reaccionar con la acidez generada por la oxidación de los sulfuros es variable, ya que, depende de su mineralogía, tamaño de grano, y textura. La reactividad de los carbonatos minerales generalmente decrece de acuerdo a la siguiente secuencia:

Cerusita, aragonito, calcita > rodocrosita > siderita > magnesita, brucita

Los silicatos presentan una resistencia al intemperismo variable: minerales que cristalizan de magmas a altas temperaturas son más reactivos que los que cristalizan a más bajas temperaturas; arcillas minerales y zeolitas tienen reactividad relativamente baja; vidrios volcánicos desvitrificados pueden ser poco reactivos en el ambiente de las aguas subterráneas.

Durante el intemperismo y erosión de un depósito mineral se forma una asociación secundaria de elementos químicos, en algunos casos los elementos dispersados del depósito mineral son reconcentrados y forman un depósito mineral supergénico o anomalías de elementos traza, que interfieren con el esquema general de distribución de los elementos más estrechamente relacionados con el depósito mineral. Los minerales secundarios restringen el acceso de los agentes de intemperismo a los sulfuros o almacenan acidez y metales, que son liberados en una forma rápida. Cuerpos de minerales sulfurosos completamente oxidados producen drenaje de agua no ácido con concentración baja de metales pesados.

La oxidación de minerales sulfurosos expuestos al ambiente por intemperismo y erosión genera que sus metales se incorporen a minerales relativamente menos solubles: hidróxidos de Fe, de Mn, de Al y de otros metales; algunos sulfatos; carbonatos y fosfatos.

Muchos minerales secundarios ocurren con grano muy fino o materiales pobremente cristalinos que pueden absorber y liberar metales, dependiendo de las condiciones locales [5] Forman soluciones sólidas complejas que incorporan metales, sin embargo, son transitorios porque pueden precipitar y disolver en materia de horas dependiendo de los cambios en el ambiente local. Incluyen sales solubles de sulfato, óxidos metálicos, hidróxidos, hidroxisulfatos, y minerales sulfurosos.

La disolución y precipitación de minerales secundarios son un mecanismo importante por reciclar metales y acidez ( $H^+$ ) en los ambientes superficiales. "El niño amarillo" (nombre informal para el mineral schwertmanita), en y a lo largo de los arroyos es un sello del drenaje ácido de mina, éste mineral y la ferrihidrita, son normalmente referidos como "minerales del drenaje minero".

Los ocres son minerales secundarios que pueden jugar un papel crítico en el transporte de metales traza porque: 1) producen acidez en su formación y 2) pueden adsorber metales de la interfaz sólido-agua, eficazmente removiéndolos de las aguas contaminadas. Los oxihidróxidos consumen acidez cuando precipitan y liberan los metales adsorbidos cuando se disuelven, estas reacciones dependen del pH.

La roca encajonante de un depósito mineral puede elevar naturalmente las contribuciones de fondo de acidez y metales en el agua [9]. Aguas subterráneas drenando en rocas encajonantes formadas por carbonatos o aluminosilicatos con reactividad de moderada a alta, presentan alta alcalinidad y al mezclarse con el drenaje ácido producido por el depósito mineral pueden neutralizarlo y causar que algunos metales se adsorban [12]. En muchos tipos de roca, los metales ocurren como constituyentes traza y su geodisponibilidad depende de su facilidad al intemperismo.

Las características físicas (porosidad, permeabilidad y fracturamiento), controlan el flujo de agua subterránea a los depósitos minerales; las rocas calizas de baja a moderada porosidad y permeabilidad primaria presentan alta conductividad hidráulica si son muy fracturadas o muestran características cársticas, transmitiendo aguas subterráneas en grandes volúmenes; en muchas rocas ígneas el flujo de agua subterránea ocurre a lo largo de fracturas y juntas.

La alteración de los respaldos de las rocas encajonantes aumenta o disminuye la capacidad de generación y/o neutralización de acidez en un depósito, incrementa o disminuye la capacidad de transmitir aguas subterráneas, dando como resultado extrema lixiviación de las rocas encajonantes.

Aguas ácidas drenando de depósitos de skarn indican lentas reacciones cinéticas de minerales calcosilicatos de grano grueso (consumidores de acidez no efectivos)

La composición de elementos mayores y traza de un depósito mineral y sus rocas encajonantes influyen en la cantidad de elementos dispersados en el ambiente. La composición elemental mayor (de Fe, Al, etc.) influye, en los precipitados formados en el drenaje de agua (complejación) pudiendo intervenir en los mecanismos de transporte de metales traza [9].

La composición química de los elementos mayores y traza geodisponibles en los depósitos minerales son manifestados en sus características ambientales con alguna variabilidad superimpuesta por procesos geoquímicos como: oxidación, precipitación de minerales secundarios y absorción [12]. Por ejemplo depósitos enriquecidos en As (como los que contienen arsenopirita y enargita) generalmente producen drenaje de aguas y emisiones de fundición, enriquecidas con As en relación a aguas o emisiones de fundición de depósitos no enriquecidos con As.

El modelo geoambiental, proporciona información sobre la escena geológica y geoquímica de un depósito mineral, variaciones geoquímicas naturales asociadas con un tipo de depósito en particular, y las asociadas con sus efluentes mineros, desechos, y los métodos del procesamiento de minerales, incluyendo fundición y la conducta ambiental de depósitos minerales en un sentido más amplio. Su

meta principal es establecer la causa y efecto enlazándolos a los atributos geológicos de un depósito: escena y conducta ambiental e historia minera (o futuro); sus elementos principales son: tipo de depósito, tipos de depósitos relacionados y tamaño del depósito; rocas encajonantes; terreno geológico circundante; alteración de la roca encajonante; naturaleza de la mena; métodos de minado y procesamiento de minerales; Geoquímica de elementos traza en el depósito; mineralogía primaria y zonación; mineralogía secundaria; características del suelo y sedimento; topografía y fisiografía; hidrología; características del drenaje; efectos climáticos; potenciales preocupaciones ambientales [11]. El primer dogma de los modelos geoambientales es la geología del depósito mineral, a lo largo de los procesos geoquímicos y biogeoquímicos.

#### **4. MATERIALES GEOLÓGICOS QUE CONTRIBUYEN A LA CONDUCTA AMBIENTAL**

Para entender las características ambientales de un yacimiento mineral es de vital importancia conocer sus características geológicas. La mena y ganga de un yacimiento mineral contienen minerales primarios fuente de generación de acidez y metales, y en algunos casos, minerales neutralizadores; su composición mineral varía con el tipo de depósito y generalmente son características propias. La mena intemperizada de los terreros o los afloramientos proporciona pistas sobre la conducta de los metales en el sitio; mientras que la composición y grado de alteración de minerales sulfurosos proporcionan pistas de la movilidad de los elementos.

La recuperación de la mena con el tiempo ha mejorado, sin embargo, por sus partículas más finas los jales más modernos pueden ser muy reactivos; la fundición in situ genera montones de escoria y puede contribuir a elevar la concentración de metales en una gran extensión de suelos alrededor de las áreas de fundición, dependiendo de los vientos predominantes; en los terreros de minas antiguas la mena de alta ley puede permanecer en montones que nunca se procesaron.

En el caso de algunos minerales industriales como minerales fibrosos de silicatos, la mineralogía juega un papel importante bien conocido en determinar los daños a la salud con la respiración de éstos.

La concentración de elementos mayores y traza de un depósito mineral y sus rocas encajonantes influye en la cantidad de elementos dispersados en el ambiente, reflejándose por lo regular en características ambientales de suelo, agua y emisiones de la fundición.

Procesos naturales, como la actividad hidrotermal, concentran metales en las menas que son removidos por dos procesos: a) actividades humanas como minado y procesamiento, operados en una corta escala de tiempo, b) intemperismo y erosión, procesos a largo plazo, lentos. Los minerales resistentes al intemperismo permanecen inalterables, a menos que, éste sea muy intenso; su alteración no causa altas concentraciones de metales traza en aguas (cuando es muy intenso, la disolución previene altas concentraciones). En depósitos sulfurosos muchos metales ocurren en concentraciones elevadas y contenidos traza de Se, As y Cd. Al intemperizar rápidamente los sulfuros, pueden dar lugar a altas concentraciones de elementos traza disueltos localmente [1].

El minado genera el siguiente comportamiento ambiental: a) aumenta la erosión natural y la dimensión de intemperismo; cambia el ambiente geoquímico impresionantemente. Se conectan el agua superficial y subterránea aumenta el acceso de oxígeno a los sulfuros y las áreas superficiales por varias órdenes de magnitud; los cambios en las formas terrestres pueden alterar el drenaje; b) una cantidad muy grande de desechos se asocia con la extracción de metales, estos desechos pueden comportarse como contaminantes primarios, secundarios, y terciarios. El impacto inicial de los contaminantes primarios (terreros, jales y escorias), la contaminación secundaria incluye la contaminación en el agua subterránea (producida por tajos abiertos; y depósitos de jales), sedimentos (de cauces de ríos, en la llanura de inundación, del depósito) las partículas y gases producidos en la fundición que viajan grandes distancias y contaminan suelo, agua, y aire, en la contaminación terciaria se considera el re

trabajo de sedimentos de río de una llanura de inundación y agua subterránea contaminadas por sedimentos de este tipo.

Varios elementos conocidos o esperados de dañar la salud humana están presentes en el suelo, agua y aire como resultado de la actividad minera; estos elementos incluyen Hg, Pb, Cd, y As, sus efectos nocivos se deben a la biodisponibilidad; entran en la cadena alimenticia de maneras diferentes.

Los metales traza y metaloides son biológicamente importantes: son requeridos en enzimas necesarias para el metabolismo, son constituyentes de vitaminas, son importantes en la transferencia electrónica.

Algunos elementos son esenciales, siendo tolerables a niveles bajos y tóxicos a dosis elevadas. La toxicidad es afectada por ciertas características: si los elementos se usan o no por los organismos, si son disponibles, y su abundancia.

La fase en que un metal se presenta es sumamente importante: en la fase residual (por ejemplo, silicatos) no son muy tóxicos, simplemente porque no son disponibles; en la fase intercambiable son mucho más disponibles y por consiguiente más tóxicos. Los factores que influyen en la toxicidad de un metal son: 1) su forma en el agua (orgánico o inorgánico; partícula o soluble, y la forma de disolución o las fases de partículas que toma) y 2) la presencia de otros metales.

La captación de metales y metaloides en los organismos depende del metal y el organismo, es una medida de la biodisponibilidad del metal, ya que depende de la forma química del metal.

Una concentración importante de metales y metaloides encontrados en el agua (ríos, arroyos, lagos), reside en los sedimentos en lugar de la solución. Los mecanismos de adsorción de metales y metaloides en los sedimentos son un juego muy complicado de procesos, la adsorción (proporción, capacidad, estabilidad, etc.) depende del área superficial, mineralogía del substrato, electronegatividad, radio iónico, concentración de metales en solución, pH, Eh, temperatura, etc.

Las concentraciones de metales dentro y fuera de los sedimentos son controladas por los ambientes físico y geoquímico. El ambiente geoquímico controla la adherencia a los granos: afinidades químicas - adsorción, intercambio iónico, pH, actividad biológica, condiciones redox, oxigenación del agua, tamaño de grano (incluyendo área superficial, mineralogía, etc.), revestimientos, fuentes de rocas, suelos, clima.

Metales y metaloides pueden ser llevados por el sedimento de varias maneras: como metales intercambiables; enlazados a los carbonatos, a los oxihidróxidos de Fe/Mn, a la materia orgánica; o como parte de minerales cristalinos.

### **5. CARACTERIZACIÓN MINERALÓGICA Y GEOQUÍMICA DE DEPÓSITOS MINERALES**

La caracterización química y mineralógica de los materiales sólidos terrestres proporciona información sobre la geodisponibilidad, considerando que la geodisponibilidad es una función del contenido total de metal, el acceso y susceptibilidad a intemperizarse. Asimismo los estudios de extracciones secuenciales y lixiviación en materiales sólidos pueden contribuir con información sobre la biodisponibilidad potencial de elementos, para que un elemento sea tóxico a un organismo, debe ser primero biodisponible.

La caracterización mineralógica arroja información sobre: fuentes potenciales de acidez y de neutralización, identificación de metales; presencia de minerales que pueden contribuir al potencial de neutralización basándose en cálculos de laboratorio, con comportamiento diferente bajo condiciones de campo; constituyentes solubles e insolubles de materiales terrestres; y texturas y tamaño de grano que pueden afectar la reactividad de diferentes minerales.

Las técnicas instrumentales disponibles para determinar el rango de mineralogía determinativa incluye la microscopía óptica, difracción de rayos x (DRX), microscopía electrónica de barrido (MEB) y

microanálisis de sonda electrónica (EPMA). Las técnicas más sofisticadas son útiles para determinar elementos traza, distribuciones y estudiar las superficies minerales.

Ninguna técnica es suficiente para identificar todos los minerales que pueden ser encontrados y alguna combinación o el uso reiterativo de diferentes métodos pueden ser necesarios para caracterizar la mineralogía de un sitio. Los tamaños de grano muy pequeños y el complejo intercrecimiento de las asociaciones minerales secundarias pueden ser muy complicadas. Lo que parece ser una sola fase bajo el microscopio óptico, como una costra blanca incrustada, puede ser una mezcla de varias fases con composiciones diferentes cuando se examinan por MEB.

Una de las preocupaciones principales de la Geoquímica es la forma en que metales y metaloides se mueven a través de la hidrosfera, estos elementos tienden a ocurrir antigénicamente en: óxidos, hidróxidos, sulfatos, carbonatos, y fosfatos. El análisis geoquímico de roca, suelo y sedimentos proporciona información sobre las fuentes y depósitos de elementos potencialmente tóxicos. Los datos químicos pueden usarse para establecer los valores de fondo antes del minado; asociado con la lixiviación y extracciones secuenciales, se vuelve una herramienta muy útil para analizar el transporte y destino de los diferentes elementos en el ambiente y predecir los potenciales problemas de escurrimiento superficial.

El análisis químico es importante porque metales potencialmente tóxicos, como el Cd y Se, están atrapados como constituyentes menores en los minerales como esfalerita o galena y su presencia no se detecta cuando se examinan las asociaciones minerales en la mena.

Existe una variedad de técnicas analíticas para el análisis químico, el método a utilizarse depende de los elementos y límites de detección buscados, cantidad y naturaleza de las muestras, y costo. Los métodos multielementales normalmente utilizados son la espectrometría de emisión de plasma atómico inductivamente acoplado (ICP-AES) y espectrometría plasma-masa inductivamente acoplado (ICP-MS). Los límites de detección para el ICP-MS es de varias órdenes de magnitud más baja que el límite de detección por otros métodos, así que pueden medirse concentraciones muy bajas de elementos por este método.

El C y S total se analizan típicamente por combustión con espectrofotómetros de infrarrojo (hornos LECO) usando analizadores automatizados de C y de S. Para las especies de S, la muestra se somete a lixiviación con ácido y se realizan extracciones secuenciales para determinar las distintas especies de S por diferencia.

La espectroscopia de fluorescencia de rayos X de longitud de onda dispersiva (WD-XRF) se usa para determinar elementos mayores en los óxidos de materiales geológicos. Técnicas de análisis térmicos como el análisis termogravimétrico pueden acoplarse con el espectrómetro de masa cuadrupole (QMS) o detectores infrarrojos con transformada de Fourier (FTIR) para detectar agua, azufre, anhídrido carbónico, y otras especies volátiles liberadas de muestras que sufren el calentamiento controlado. Otras técnicas que pueden necesitarse en ciertas situaciones incluyen electrodos de ión selectivo para  $\text{Cl}^-$  o  $\text{F}^-$ , determinación de especies redox-sensibles (Fe, As), y análisis de activación neutrónica (multi elemental, tierras raras).

### **6. FUNDAMENTOS QUÍMICOS DE LA MOVILIDAD DE METALES**

Un gran número de cauces fluviales en todo el mundo presentan contaminación por metales pesados derivada de los procesos de oxidación de sulfuros, resultado de actividades relacionadas con la minería. El pH es un parámetro muy importante en la movilidad de los contaminantes, especialmente metales y metaloides; con valores bajos se tienen concentraciones altas de metales disueltos y bajo contenido metálico en suelos y sedimentos, y con valores altos baja concentración de metales disueltos y alto contenido de metales en suelos y sedimentos, principalmente para Fe, Cu, Cd, Mn, Zn, Pb, Hg.

El tipo, velocidad y equilibrio de las reacciones redox determinan la naturaleza y limitan las principales especies de solutos en el agua, son el método fundamental de solubilización de metales en el ambiente y predicen su disminución y transporte [7].

Los diagramas Eh/pH representan gráficamente los datos termodinámicos y muestran las regiones de estabilidad y líneas de frontera entre varias especies minerales en agua [7], estos diagramas son medios convenientes para mostrar las relaciones de estabilidad cuando se consideran reacciones redox [3]. Es importante entender que sabiendo la forma más estable de un elemento, bajo condiciones específicas, nos da información sobre qué rápidamente una reacción química tiene lugar. Los Geoquímicos los usan para predecir la formación mineral. Estos diagramas se han utilizado en la literatura del agua subterránea para explicar fenómenos como la solubilidad de los oxihidróxidos de Fe, Cr hexavalente, Mn, Fe, Cu, Ag, Cr, Mn, V, Mo y As, U y Th.

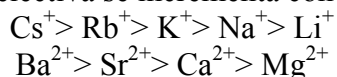
Las reacciones de sorción involucran interacciones entre un soluto y un sólido y la interface superficie-agua, dependen del área superficial y mineralogía del sólido; electronegatividad y radio iónico de los metales; concentración del metal en solución; pH; Eh, temperatura y otros metales en solución. Estas reacciones son un control importante en el transporte y disminución de metales y metaloides.

La partición es el proceso por el cual un metal traza originalmente en solución, empieza a distribuirse entre la solución y la fase sólida [4]; influyendo en su transporte y biodisponibilidad [12].

Los minerales tienen la capacidad de retener en su superficie aniones cuando el pH del agua es menor al pH de su punto de carga cero (PZC) y retener cationes cuando es mayor a su PZC. Los minerales formados por el intemperismo de minerales primarios son efectivos sorbentes, la capacidad de adsorción de un mineral depende de su cristalización y tamaño de grano [12]. Los metales son más afines a las capas finas que cubren a los sedimentos.

La concentración de metales en los sedimentos es controlada por el ambiente físico y geoquímico (afinidad química, pH, actividad biológica, condiciones redox, oxigenación del agua, tamaño de grano, capas finas, roca parental, suelo y clima).

Por su tendencia a ser dispersados finamente y capacidad de adsorber la mayoría de las especies químicas, los óxidos de Fe se reconocen como los adsorbentes dominantes en la naturaleza. Su PZC varía de 5 a 8, a valores menores mantiene adsorbidos aniones disueltos en la solución y a valores mayores se incrementa la adsorción de cationes [12]. En la literatura se reportan ampliamente a los oxihidróxidos de Fe como excelentes adsorbentes de especies de As. Oxihidróxidos de Fe y Al adsorben Cu, Pb, y Hg en el rango de pH de 3 a 5, y Zn, Co, Ni, y Cd a valores superiores (5 a 6.5) [5]. La selectividad es una medida que relaciona la afinidad de un ión a un sorbente dado. Para cationes alcalinos y alcalinotérreos la sorción selectiva se incrementa con el radio iónico del ión:



La sorción selectiva en muchos minerales oxido-metal sigue la secuencia:  $\text{Cr} \geq \text{Pb} \geq \text{Cu} \geq \text{Co} \geq \text{Zn} \geq \text{Ni} \geq \text{Cd}$  [12].

Las reacciones de sorción controlan las concentraciones de elementos traza en sistemas naturales, debido al rápido equilibrio inicial de muchas de estas reacciones [12]. La desorción es importante en la movilidad, biodisponibilidad y disminución de metales en sistemas naturales, puede ser inducida por especies disueltas. En la desorción, el material adsorbente actúa como una fuente constante de metales a la solución circundante [12]. Se ha reportado que el cambio en las condiciones redox del medio puede generar la desorción de ciertas especies.

El pH del drenaje minero es una función del equilibrio entre las reacciones de producción y consumo de acidez generada durante el intemperismo, proporciones relativas de éstas, y disposición de minerales



que contribuyen a que se lleven a cabo. Las características químicas de aguas y sólidos asociadas con un depósito mineral están íntimamente vinculadas.

Los métodos para modelar el comportamiento de cuerpos mineralizados y roca encajonante que se realizan para predecir el drenaje ácido y la posible lixiviación de elementos que se produciría una vez que la mena se explota son los siguientes: a) Pruebas Estáticas (Contabilidad Ácido Base o ABA), b) Pruebas Cinéticas, c) Modelación Geoquímica y d) Procedimientos de lixiviación.

Los suelos y sedimentos conservan información ambiental importante y son muy reconocidos como una posible fuente y medio de transporte de contaminantes en sistemas acuáticos, son sometidos a digestión ácida por vía húmeda para determinar la concentración total de metales, no obstante aunque este dato es importante, su bioacumulación, disponibilidad, reactividad y movilidad es determinada por especiación [5, 10, 8]. Para evaluar la toxicidad o posible riesgo de contaminación ambiental de metales pesados en suelos y sedimentos, se deben valorar sus diferentes tipos de asociación. La lixiviación es un procedimiento que se aplica en la extracción de metales de muestras ambientales: suelo, plantas, partículas suspendidas en el aire, escorias y desechos. Generalmente se aplican dos tipos de lixiviación en estudios de especiación: la simple y la secuencial (extracción). Las técnicas de extracción secuencial cuantifican la solubilidad de la fase sólida de acuerdo al porcentaje de metales pesados extraídos de suelos contaminados; lodos industriales y municipales; y polvos. Ésta se realiza en diferentes etapas, en cada una de estas etapas las soluciones son diseñadas para liberar los metales en base a la solubilidad de las especies minerales contenidas en las muestras.

La extracción secuencial ha sido utilizada para determinar la biodisponibilidad y potencial movilización y transporte de metales pesados, algunos investigadores sugieren que la movilidad y biodisponibilidad decrecen de acuerdo a la secuencia de extracción, para otros investigadores la biodisponibilidad se relaciona inversamente al esfuerzo de enlace de la partícula metálica en los sedimentos, y otros han demostrado que los compuestos que son realmente disueltos en ácidos débiles son altamente biodisponibles.

Un gran número de aproximaciones metodológicas se han desarrollado y adaptado a los procedimientos de extracción secuencial para la especiación de los metales traza, la mayoría se basa en el método de Tessier et al., [13], que lo aplicó para el fraccionamiento de metales dentro de las siguientes fracciones: (I) fracción intercambiable o soluble, (II) fracción carbonato, (III) fracción óxidos de Fe, Mn y Al, (IV) fracción materia orgánica y (V) fracción residual firmemente enlazada a la matriz silicato de la muestra. La primera es considerada la más soluble/biodisponible y la última es la menos biodisponible o no antropogénica.

### CONCLUSIONES

En los depósitos minerales las características geológicas, la mineralogía y contenido de elementos traza influyen en la respuesta química o física a intemperizarse y procesos ambientales propios de éstos.

Las interacciones producidas entre los depósitos minerales, desechos mineros y el agua (subterránea, superficial o de lluvia), generan procesos de oxidación, hidrólisis y lavado, entre otros. Los procesos geoquímicos y biogeoquímicos, son controles fundamentales del comportamiento ambiental de los depósitos minerales. La mena intemperizada de los terreros o los afloramientos proporciona pistas sobre la conducta de los metales en el sitio; mientras que la composición y grado de alteración de minerales sulfurosos proporcionan pistas de la movilidad de los elementos.

El análisis de sedimentos de arroyos proporciona información importante sobre el comportamiento geoambiental de un depósito mineral.

La liberación de contaminantes de los yacimientos minerales se realiza principalmente por el proceso de intemperismo. La velocidad del intemperismo juega un papel crucial en el proceso ambiental,

incluyendo generación de drenaje ácido y liberación de metales al ambiente por sólidos minados o desechos del procesamiento de minerales, esta velocidad no es constante para los minerales sulfurosos y depende de factores como el tamaño de grano, cristalinidad, contenido de elementos traza, y asociación mineral. El conocimiento de la mineralogía de los sólidos es importante porque: a) la mena y la ganga, son minerales fuente de metales y otros elementos que al intemperizarse son liberados en solución, b) las reacciones de intemperismo producen o consumen acidez ( $H^+$ ), y c) muchos minerales secundarios formados durante el proceso de intemperismo pueden atrapar temporal o permanentemente metales, liberándolos por reacciones producidas por cambio de humedad, temperatura, o pH en el ambiente local generando o consumiendo acidez.

Los factores geoquímicos que controlan la disponibilidad de metales en polvos, sedimentos y/o suelos incluyen la especiación, concentración, tamaño de las partículas y matriz que contiene los metales.

### BIBLIOGRAFÍA

1. C. N. Alpers, D. Blowes, *Environmental Geochemistry of sulfide oxidation*. ACS Symposium Series 550, 1994.
2. D. P. Cox, D. A. Singer, "Mineral deposit models", U.S. Geological Survey Bulletin 1693, 1986, pp. 379.
3. I. J. Drever, "*The geochemistry of natural water surface and groundwater environments*", (Prentice Hall, Third Edition, 1997), pp. 124-157, 175-196.
4. C. W. Fetter, "Contaminant Hydrogeology", (Second Edition, Prentice-Hall Publishing Company Upper Saddle River, NJ, 1998), pp. 249-267.
5. Hammarstrom, S. K. Smith, "Geochemical and mineralogical characterization of solids and their effects on waters in metal-mining environments", in *Progress on geoenvironmental models for selected mineral deposits*. (Ed. Robert R. Seal II y Nora K. Foley, USGS open-file Report 02-195, 2002), pp. 8-54.
6. J. L. Jambor, "Mineralogy of sulfide-rich tailings and their oxidation products", Short Course Handbook, Vol. 22. In *The Environmental Geochemistry of Sulfide Mine-Wastes*. Blowes, (Eds. Waterloo, Ontario, 1994), pp. 54-101.
7. E. S. Manahan, "*Environmental Chemistry*". Lewis Publishers, 2000, pp. 98-119.
8. J. Pizarro, M. A. Rubio, J. Castillo, "Study of chemical speciations in sediments: an approach to vertical metals distribution in rapped reservoir (Chile)". *J. Chil. Chem. Soc.* Sep. 2003, no. 3, pp. 45-50.
9. S. G. Plumlee, J. T. Nash, "Geoenvironmental models of mineral deposits fundamentals and applications", in *Preliminary compilation of descriptive geoenvironmental mineral deposits models*. (Ed. Edward A. du Bray, USGS open-file Report 95-831. 1995), pp. 1-9.
10. R. Pöykiö, "Assesing industrial pollution by means of environmental sample in the Kemi-Tornio region", University Oulu 2002, p. 62. ISBN 951-42-6870-9.
11. R. R. Seal II, K. N. Foley, B. R. Wanty, "Introduction to geoenvironmental models of mineral deposits", in *Progress on geoenvironmental models for selected mineral deposits*, (Eds. Robert R. Seal II and Nora K. Foley, U. S. Geological Survey Open-File Report 02-195, 2002), pp. 1-7.
12. S. K. Smith, "Metal sorcion on mineral surfaces: an overview with examples relating to mineral deposits", in *The environmental geochemistry of mineral deposits. Part A: Processes, Techniques, and Health issues. Reviews in Economic Geology*. (Eds. G. S. Plumlee y M. J. Logsdon. Vol. 6A, 1999), pp. 161-182.
13. A. Tessier, P. G. Campbell, M. Bisson, "Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals", *Analytical Chem.*, 51, 1979, pp. 844-851.