



**Universidad Autónoma de San Luis Potosí**

**Facultad de Ingeniería**

**Centro de Investigación y Estudios de Posgrado**

**Papel de los minerales secundarios en la retención de talio (Tl) y su distribución en el medio ambiente.**

**Tesis**

Maestría en Ingeniería de Minerales

Instituto de Metalurgia

Presenta:

I.A. Lidya Herrera García

Asesor:

Dr. Javier Aguilar Carrillo de Albornoz

San Luis Potosí, S. L. P.

Octubre de 2018



15 de febrero de 2018

**I.A. LIDYA HERRERA GARCÍA**  
**P R E S E N T E.**

En atención a su solicitud de Temario, presentada por el **Dr. Javier Aguilar Carrillo de Albornoz**, Asesor de la Tesis que desarrollará Usted con el objeto de obtener el Grado de **Maestra en Ingeniería de Minerales**, me es grato comunicarle que en la Sesión del H. Consejo Técnico Consultivo celebrada el día 15 de febrero del presente año, fue aprobado el Temario propuesto:

**TEMARIO:**

**"Papel de los minerales secundarios en la retención de talio (TI) y su distribución en el medio ambiente"**

Resumen.

Introducción.

1. Talio: Fuentes, toxicidad y métodos de remoción.
  2. Justificación.
  3. Metodología para estudiar la presencia, distribución y movilidad de talio en el medio ambiente.
  4. Resultados y discusión sobre la movilidad de talio en el medio ambiente.
- Conclusiones.  
Referencias.  
Apéndice.

**"MODOS ET CUNCTARUM RERUM MENSURAS AUDEBO"**

**A T E N T A M E N T E**

**M. I. JORGE ALBERTO PÉREZ GONZÁLEZ**  
**DIRECTOR**

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA  
DE SAN LUIS POTOSÍ  
FACULTAD DE INGENIERÍA  
DIRECCIÓN

Copia. Archivo.  
\*etn.

## Tabla de contenido

<b>Tabla de contenido</b> .....	<b>3</b>
<b>Resumen</b> .....	<b>8</b>
<b>Introducción</b> .....	<b>10</b>
<b>1. Talio: Fuentes, toxicidad y métodos de remoción.</b> .....	<b>14</b>
<b>1.1 Características de TI</b> .....	<b>14</b>
<b>1.2 Usos de TI</b> .....	<b>15</b>
<b>1.3 Fuentes de TI en el medio ambiente</b> .....	<b>16</b>
1.3.1 Fuentes naturales.....	16
1.3.2 Fuentes antropogénicas.....	16
<b>1.4 Toxicidad</b> .....	<b>20</b>
<b>1.5 Distribución de TI</b> .....	<b>22</b>
<b>1.6 Métodos de remoción de TI</b> .....	<b>27</b>
1.6.1 Precipitación de TI.....	30
1.6.2 Adsorción de TI.....	31
1.6.3 Minerales secundarios .....	32
<b>1.7 Antecedentes</b> .....	<b>34</b>
<b>2. Justificación</b> .....	<b>42</b>
<b>2.1 Hipótesis</b> .....	<b>43</b>
<b>2.2 Objetivos</b> .....	<b>44</b>
<b>3. Metodología para estudiar la presencia, distribución y movilidad del TI en el medio ambiente</b> .....	<b>45</b>
<b>3.1 Presencia y distribución de TI en (sub)productos y residuos de procesos minero-metalúrgicos en México.</b> .....	<b>45</b>
3.1.1 Procedencia y preparación de las muestras.....	45
3.1.2 Procedimiento de digestión .....	47
3.1.3 Procedimiento de extracción secuencial .....	49
3.1.4 Caracterización fisicoquímica y mineralógica .....	52
<b>3.2 Retención de TI en minerales secundarios</b> .....	<b>54</b>
3.2.1 Materiales sintéticos .....	55
3.2.2 Adsorción de TI en fases minerales.....	59
<b>4. Resultados y discusión sobre la movilidad de TI en el medio ambiente.</b> .....	<b>62</b>
<b>4.1 Presencia de TI en muestras procedentes de la industria minero-metalúrgica.</b> .....	<b>62</b>
4.1.1 Contenido total de TI en muestras procedentes de la industria minero-metalúrgica.....	62
4.1.2 Composición química y mineral .....	69
4.1.3 Distribución de TI en la fase sólida.....	75
<b>4.2 Retención de TI en minerales secundarios.</b> .....	<b>88</b>
4.2.1 Incorporación estructural de TI en fases secundarias.....	89

Jarosita .....	89
Birnessita .....	94
4.2.2 Fórmula mineralógica.....	98
4.2.3 Adsorción de Tl en fases secundarias.....	101
4.2.4 Desorción de Tl de fases secundarias.....	104
<b>Conclusiones .....</b>	<b>106</b>
<b>Referencias. ....</b>	<b>109</b>
<b>Apéndice.....</b>	<b>121</b>

## Índice de Figuras

Figura 1. Ciclo del TI en el medio ambiente. Adaptado de Belzile y Chen (2017).....	20
Figura 2. Diagrama Eh–pH para el sistema TI–S–O–H. En actividades de especies disueltas de TI de $10^{-8}$ a $10^{-6}$ M (en el rango de ~2-200 ppb) (Tomado de Vink, 1993). .....	25
Figura 3. Principales mecanismos de retención (Manceau et al., 2002).....	29
Figura 4. Proceso de adsorción (a) sucediendo en la superficie de un mineral. Este diagrama muestra la adsorción de cationes metálicos hidratados donde el adsorbente es la superficie de un mineral, el adsorbato es el metal hidratado adsorbido y el metal hidratado en la solución. (b) ilustra los procesos de precipitación y su resultado de crecimiento tridimensional en estructura cristalina (Essington, 2003). ....	30
Figura 5. Metodología empleada.....	45
Figura 6. Procedencia de las muestras naturales estudiadas. ....	46
Figura 7. Etapas generales de procesamiento de minerales.....	47
Figura 8. Imágenes digitales del área estudiada en Cerro San Pedro (CSP) donde (a) indica la ubicación de la pila de residuos (muestra M46) y las escorrentías (muestras M47 y M48) cuyo cauce se direcciona a cuerpos de agua; (b-c) área de procesamiento de minera abandonada en San Luis Potosí, México. ....	48
Figura 9. Estructura cristalina de K-jarosita en el que $K^+$ ocupa el sitio A en la estructura de la jarosita de tipo $AB_3(SO_4)_2(OH)_6$ , donde el sitio B es ocupado por $Fe^{3+}$ (Zahrai et al., 2013).....	55
Figura 10. Esquema del arreglo del equipo de síntesis de jarosita.....	56
Figura 11. Vista superior del esquema de una capa de una birnessita mostrando el sitio vacante en el cual un catión puede ocupar la región entre las capas (Villalobos et al., 2014). ....	57
Figura 12. Concentraciones absolutas de TI ( $mg\ kg^{-1}$ ) distribuidas entre las fracciones geoquímicas analizadas en las muestras seleccionadas, determinadas por el procedimiento de extracción secuencial BCR modificado. El recuadro ampliado muestra detalles del fraccionamiento de TI en ambos sedimentos de CSP. ....	76
Figura 13. Imágenes obtenidas por MEB y análisis EDS en muestras seleccionadas; BEC: modalidad retrodispersados. (a-b) M4- mineral rico en Ag; (c-d) M36 – concentrado mineral de Au – Ag; (e-f) M28 - cenizas volátiles de mineral procesado de Zn – Pb; (g-	

h) M45 – subproducto de refinación. El símbolo (X) indica la donde se realizó el análisis EDS. ....	79
Figura 14. Imágenes obtenidas por MEB y análisis de rayos X de energía dispersiva (EDS) de la muestra M46: (a-b) partícula irregular de óxido de Fe/Mn; (c-d) agregado de nanopartículas de sulfato de Fe; (e-f) microcristales de jarosita; (g-h) bordes rotos de capas de sulfato de calcio. ....	82
Figura 15. Posibles rutas de transporte de Tl desde la pila de residuos (M46) en CSP. ..	87
Figura 16. (a) Patrones obtenidos de la difracción de rayos X de jarositas sintéticas. Se detectaron los siguientes patrones de difracción de polvos: jarosita (PDF 01-076-7596) y dorallcharita (PDF 00-047-1768). (b) Desplazamiento de pico a valores menores en el eje 2Theta, y el incremento de la intensidad conforme aumenta el contenido de Tl en jarosita. (c) Desplazamiento de los picos en el eje 2Theta y desaparición de otro conforme el contenido de Tl aumenta. ....	90
Figura 17. Espectro de infrarrojo de las jarositas sintéticas. ....	92
Figura 18. (a) Estructura de la fase tipo jarosita. Las flechas señalan la elongación del eje “c” conforme incrementa el contenido de Tl <sup>+</sup> en la estructura de la fase. (b) Posición de Tl y O, situados en el centro de la capa de octaedros en la estructura tipo jarosita (Grey y Mumme, 2008) .....	93
Figura 19. Patrones de difracción de fases sintéticas tipo birnessita pura, y con distintos contenidos de Tl. ....	95
Figura 20. Estructura del empaquetamiento de capas en las fases tipo birnessita y posible efecto de la incorporación de Tl en la estructura de la birnessita (Adaptado de Yin et al, 2012) .....	96
Figura 21. Espectro de infrarrojo de las fases tipo birnessita pura y con distintos contenidos de Tl. ....	96
Figura 22. Cinética de adsorción de Tl en jarosita y birnessita, en la que 1 g de cada sorbente fue puesto en contacto con 25 mL de 1 mM Tl, sin modificar pH y a temperatura ambiente, durante intervalos de tiempo de 5 min a 24 h. Se seleccionó 1 h como tiempo de contacto para los estudios posteriores. ....	101
Figura 23. Isotermas de adsorción de Tl en jarosita y birnessita bajo condiciones de pH 2 (a) y pH 6 (b). ....	103
Figura 24. Desorción de Tl en las fases secundarias sintéticas. ....	105
Figura 25. Patrones de DRX de las muestras seleccionadas de subproductos y residuos de muestras minero-metalúrgicas. Se muestran únicamente los picos principales. ....	121

## Índice de Tablas

Tabla 1. Propiedades físicas y químicas de TI. Adaptado de Peter y Viraraghavan (2005) .....	14
Tabla 2. Contenido total de TI ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) en minerales, subproductos, residuos minerales industriales, suelos y sedimentos. Adaptado de Liu et al. (2016) y Belzile y Chen (2017). .....	18
Tabla 3. Contenido de TI en diferentes muestras naturales. Adaptado de Karbowska (2016). .....	23
Tabla 4. Agentes químicos y condiciones experimentales para el fraccionamiento de TI utilizados en este estudio <sup>a</sup> , basados en 0.5 g de peso inicial de muestra. ....	50
Tabla 5. Agentes químicos y condiciones de trabajo empleadas en las síntesis de fases secundarias jarosita y birnessita. ....	58
Tabla 6. Contenido de TI en las muestras recolectadas de actividades minero- metalúrgicas en diferentes zonas de México, determinado por ICP-MS. ....	63
Tabla 7. Patrones obtenidos de la difracción de rayos X en polvos de las muestras seleccionadas. ....	71
Tabla 8. Concentración elemental promedio ( $n=3$ ) de muestras seleccionadas determinado por FRX. ....	74
Tabla 9. Distribución de TI ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) en la fase sólida de minerales, residuos y sedimentos determinado por el procedimiento de extracción secuencial BCR <sup>a</sup> .....	81
Tabla 10. Fórmulas teóricas de jarosita basadas en Aguilar-Carrillo et al. (2018) y fórmulas de birnessita basadas en Gaillot et al., (2003) .....	100
Tabla 11. Concentración elemental determinada mediante análisis SEM-EDS de las partículas indicadas en las Figuras 10 y 11 .....	122

## Resumen

El talio (Tl) y sus compuestos están considerados como no esenciales y altamente tóxicos para los organismos vivos, incluso a bajas concentraciones. Como consecuencia, el Tl es considerado como contaminante prioritario por diferentes agencias ambientales internacionales. Por lo tanto, es necesario un conocimiento detallado de las fuentes de contaminación, la movilidad y dispersión de Tl para evaluar correctamente el impacto ambiental causado por este elemento. Esta tesis se enfoca en el estudio del comportamiento geoquímico de Tl en ambientes minero-metalúrgicos en México. Se analizó y comprobó la presencia de este elemento altamente tóxico en muestras de procesamiento mineral, subproductos, residuos y sedimentos procedentes de distritos mineros ubicados en 9 distintas zonas del país. De las 65 muestras analizadas se seleccionaron ocho (8) con contenidos de Tl entre 5.45 – 199.7 mg kg<sup>-1</sup>, y se sometieron a un procedimiento de extracción secuencial BCR (Community Bureau of Reference) modificado, obteniendo que en los materiales analizados el Tl se distribuye principalmente en las fracciones lábiles (F1 y F2) y potencialmente móviles (F3 y F4), encontrándose en algunos casos en concentraciones mayores a los límites permisibles establecidos por la ley mexicana, lo cual representa un peligro potencial al medio ambiente y la salud humana. Tras la caracterización mineralógica se observó la asociación de Tl a fases minerales presentes en las fracciones F1: intercambiable, F2: reducible amorfa y F3: reducible cristalina, particularmente oxihidróxidos de Fe y Mn. A partir de los resultados obtenidos de las muestras naturales, y para un análisis más profundo de la interacción del Tl con fases sólidas presentes en ambientes minero-metalúrgicos, se estudiaron en laboratorio los procesos de incorporación estructural y adsorción de Tl en las fases secundarias sintéticas similares a las encontradas en estas zonas. Para ello, se sintetizaron jarosita y birnessita en las que se incorporó Tl durante la formación y se encontraron, por medio de DRX y FTIR, variaciones en la estructura de dichas fases provocadas por la presencia de Tl, confirmando la incorporación de contenidos variables de Tl. Asimismo, se evaluó la capacidad de adsorción del Tl en estas fases puras. La jarosita presenta una mayor capacidad



para incorporar Tl en su estructura ( $1.44 \text{ mmol g}^{-1}$ ), mientras que la retención de Tl en birnessita se produce principalmente mediante adsorción superficial ( $>1 \text{ mmol g}^{-1}$ ). Por lo tanto, la movilidad del Tl estará altamente influenciada por el grado de transformación de minerales primarios que contienen Tl, principalmente sulfuros, en oxihidróxidos e hidroxisulfatos de Fe y Mn, por lo que dichas fases pueden ser empleadas en métodos de atenuación natural y almacenamiento de este metal tóxico.

## Introducción

El término “elemento traza” es usado ampliamente para referirse a metales pesados, metaloides, metales de baja densidad y también no metales que no necesariamente presentan los mismos riesgos tóxicos que los metales pesados. Los elementos traza se encuentran comúnmente en concentraciones menores a  $100 \text{ mg kg}^{-1}$  en rocas y suelos y juegan un papel importante en los ciclos biogeoquímicos (Alloway, 2013).

Los suelos contienen elementos traza de varios orígenes: litogénico- adquirido de la litósfera (material parental); pedogénico- debido a los procesos de formación del suelo; y antropogénico- elementos depositados sobre y/o en suelos como resultado de las actividades humanas. Los procesos y factores antropogénicos son los que controlan el comportamiento de estos elementos (Kabata-Pendias y Mukherjee, 2007).

La presencia de concentraciones bajas de elementos traza en el medio puede estimular a los organismos como un efecto de corto plazo, sin embargo, niveles más altos pueden tener efectos negativos. Tales efectos crónicos negativos, consecuencia de la exposición a largo plazo, son difíciles de estimar y aún existe muy poca información al respecto (Mittermüller et al., 2016).

En varios ecosistemas se pueden encontrar elementos traza en cantidades considerables, que pueden tener origen en fuentes naturales o antropogénicas. La liberación de elementos traza representa un problema de contaminación debido a que estos no se degradan en el ambiente y tienden a acumularse en organismos vivos, entrar a la cadena alimenticia y tener efectos tóxicos (Matong et al., 2016). Los procesos naturales que liberan elementos traza pueden ser la meteorización mineral, erupciones volcánicas y erosión natural. Las aportaciones antropogénicas de elementos traza se relacionan a las actividades industriales como minería, fundición, galvanoplastia, descarga de aguas residuales y liberación de gases, así como distintas fuentes difusas provenientes de la agricultura como el uso de lodos

de aguas residuales, fertilizantes y erosión antropogénica (Rinklebe et al., 2017). Los elementos traza, entonces, pueden ser liberados y acumulados en el medio ambiente por efecto de distintos procesos como lixiviación, meteorización, combustión y procesos biológicos, entre otros (Li et al., 2016; Matong et al., 2016).

La creciente problemática generada por los efectos negativos de la movilización y disponibilidad de elementos tóxicos en el medio ambiente, como consecuencia de su liberación en actividades antropogénicas, ha suscitado el desarrollo de distintas estrategias de remediación entre las que destaca la estabilización in situ, que es menos invasiva y de menor costo. La estrategia de remediación in situ emplea el uso de aditivos los cuales deben poseer 1) una alta capacidad de intercambio catiónico o 2) que disminuyan la solubilidad de los elementos traza por medio de la sorción o coprecipitación de estos (Peng et al., 2009). Una alternativa efectiva y económica ha sido el uso de minerales como aditivos; entre los más estudiados y utilizados se encuentran los aluminosilicatos (arcillas y zeolitas) y los oxihidróxidos amorfos y cristalinos ricos en Fe/Al/Mn (Hurel et al., 2017). Los mecanismos de retención de estos materiales consisten en la adsorción de los elementos tóxicos en su superficie, enlace metálico, fijación en la estructura mineral y la precipitación. Es necesario el estudio de la distribución del contenido, migración e interacción de los elementos tóxicos para desarrollar técnicas de remediación apropiadas para controlar el riesgo ecológico que implican.

El talio (Tl) es un elemento traza, y su toxicidad se considera mayor que otros elementos como Pb, Hg, Cr, Ni o Zn (Kazantzis, 2000; Law y Turner, 2011; Anagboso et al., 2013) Es un metal blanco azulado, que puede encontrarse combinado con otras sustancias como bromo, cloro, flúor y yodo. Al combinarse, se presenta incoloro, blanco o amarillo (Peter y Viraraghan, 2005). Los minerales de Tl son raros en la naturaleza, por ello suele ser excluido de la lista de elementos a analizar a pesar de su alta toxicidad. Aunque no tiene una distribución uniforme en la naturaleza y se presenta comúnmente en bajas concentraciones, se ha señalado como extremadamente tóxico debido a que permanece en el aire, agua y suelo

durante mucho tiempo sin degradarse. Sin embargo, a pesar de su importancia ambiental, es un elemento al que no se le ha prestado mucha atención, como consecuencia de la dificultad de detección que existe al usar técnicas analíticas clásicas (Peter y Viraraghavan, 2005). La implementación de técnicas analíticas cada vez más sensibles ha permitido que, en los últimos años, los estudios relacionados sobre el Tl tengan cada vez una mayor relevancia (Nielsen et al., 2004; Das et al., 2007; Amin et al., 2013).

El contenido promedio del Tl en la corteza terrestre es de  $0.49 \text{ mg kg}^{-1}$  (Peter y Viraraghavan, 2005), y se encuentra presente en dos estados de oxidación:  $\text{Tl}^+$  y  $\text{Tl}^{3+}$ , siendo el primero el predominante en sistemas geoquímicos (Kazantzis, 2000). Este metal no se encuentra de forma libre en la naturaleza, sin embargo, se presenta en muchas fases minerales como elemento traza. Su contenido en el suelo se encuentra estrictamente asociado a su presencia en forma monovalente en rocas que han sufrido procesos de transformación. Entre las características de este elemento destaca su alta afinidad al azufre, por lo que forma sulfuros escasamente solubles. Se puede hallar en sulfuros de Pb, Zn y Cu, y en carbón; así como depósitos con altas concentraciones de As (Xiao et al., 2004). La exposición a la oxidación de dichos sulfuros resulta en la difusión del elemento en rocas sedimentarias (Alloway, 2013; Álvarez-Ayuso et al., 2013). Es común también encontrarlo asociado a fases de K, generalmente filosilicatos (Vánek et al., 2009).

El Tl no cuenta con la misma importancia económica que otros elementos traza como Cu, Pb, Hg, Cr, Ni o Zn. Se obtiene a partir del procesamiento de minerales u operaciones de fundido, y posteriormente es descartado como parte de los residuos que son dispuestos y, muchas veces, expuestos al medio ambiente (Peter y Viraraghavan, 2005). La ausencia de información sobre su distribución y vías de dispersión a través de procesos naturales y antropogénicos (minería, combustión de carbón, producción de cemento, etc.) y de su posible impacto al medio ambiente y la salud humana son el motivo de una creciente atención hacia este elemento,

para establecer medidas de prevención y control de su liberación, así como parámetros para la regulación de su presencia en el medio ambiente.

## 1. Talio: Fuentes, toxicidad y métodos de remoción.

### 1.1 Características de TI

El TI es considerado un elemento minoritario, pero ampliamente disperso. Sus dos estados de oxidación son tóxicos para los seres vivos, e incluso más tóxicos que el arsénico, mercurio, cadmio, plomo, cobre o zinc (Peter y Viraraghavan, 2005).

**Tabla 1.** Propiedades físicas y químicas de TI. Adaptado de Peter y Viraraghavan (2005)

Propiedad	Valor
Número atómico	81
Configuración del estado electrónico	[Xe] 4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>1</sup>
Afinidad electrónica	20
Punto de fusión (K)	577
Punto de ebullición (K)	1746
Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	11.85
Radio iónico (Å)	1.70

Generalmente, el TI no forma minerales propios, pero es muy común hallarlo asociado a otros por sustitución, al presentar características tanto calcófilas como litófilas puede encontrarse asociado tanto a sulfuros metálicos como a silicatos (cuarzo, feldespatos, micas) (Kabatas-Pendias, 2011; Kabata-Pendias y Mukherjee, 2007). Por ejemplo, el radio iónico del TI<sup>+</sup> (Tabla 1) es similar al de K<sup>+</sup> (1.64 Å) y, por lo tanto, el TI puede sustituirlo isomórficamente o por intercambio iónico en estructuras minerales en donde el potasio esté presente, como es el caso de la illita (Gomez-Gonzalez et al., 2014; Jacobson et al., 2005; Wick et al., 2018). Estas fases minerales con sustitución isomórfica suelen presentarse en zonas oxidantes cercanas a depósitos de sulfuros.

Los compuestos de TI(I) tienen muchas similitudes con aquellos de los metales alcalinos: TIOH es muy soluble y es una base fuerte; TI<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> también es muy soluble y se parece a los carbonatos de Na y K; TI<sup>+</sup> forma sales incoloras y cristalizadas con muchos oxiácidos, y éstas tienden a ser anhídras; las sales de TI<sup>+</sup> que forman ácidos débiles tienen una reacción básica en soluciones acuosas como resultado de la hidrólisis; así también, el TI en su forma monovalente conforma polisulfuros y poliyoduros (Earnshaw y Greenwood, 1997).

Debido a su baja concentración en el ambiente es necesaria una evaluación precisa con límites de detección con rangos más amplios, lo que ha dado pie al desarrollo de métodos analíticos más sensibles y costeables. Una gran variedad de métodos ha sido propuesta para determinar este y otros elementos en bajas concentraciones; técnicas micro-analíticas modernas tales como la espectroscopía de inducción de plasma acoplado (ICP-AES), espectroscopía de absorción atómica electro-térmica o de flama, espectroscopía de masas con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS), espectrómetro de absorción atómica con cámara de grafito (GF-AAS), fluorescencia de rayos X (XRF) y técnicas electro-analíticas que proveen no solo la oportunidad de determinar concentraciones con límites de detección muy sensibles, sino que también proveen información directa o indirecta sobre la especiación, es decir, cómo se encuentra asociado el elemento traza al mineral (LA-ICP-MS, SEM-EDS-CL). Sin embargo, a pesar de la existencia de múltiples técnicas, en la actualidad se siguen desarrollando nuevos métodos con el objeto de ser más accesibles para la determinación de elementos traza (Cook et al., 2009; Pandey et al., 2014).

### *1.2 Usos de TI*

Durante principios del siglo XX, las sales de TI se utilizaron extensivamente para tratamientos médicos como sífilis, tuberculosis, malaria y control de hongos. Asimismo, desde 1920 y durante 45 años, las sales de TI fueron utilizadas como rodenticidas e insecticidas, siendo éste su principal uso (Peter y Viraraghavan, 2005). Actualmente, las sales de TI se emplean en la producción de joyería, termómetros, materiales semiconductores de cerámica y lentes ópticos (Galván-Arzate y Santamaría, 1998; Ramsden, 2007). Sus compuestos se utilizan principalmente en aleaciones, dispositivos electrónicos, equipos electrónicos especializados de investigación, semiconductores, fuegos artificiales, pigmentos, tintes, separación mineralógica, entre otros; y existe una creciente demanda de TI como recurso para algunas industrias como semiconductores, cristal de fibra óptica,

obtención de imágenes por escintigrafía, en superconductividad y como sonda molecular para emular la función biológica de iones alcali- metálicos, fuegos artificiales, pigmentos, tintes y plaguicidas para madera (Lin y Nriagu, 1998; Peter and Viraraghavan, 2005).

### *1.3 Fuentes de Tl en el medio ambiente*

En general, la presencia de elementos traza en el medio ambiente se deriva de fuentes naturales y fuentes antropogénicas, la mayoría de las cuales involucran la presencia de distintos metales y metaloides.

#### 1.3.1 Fuentes naturales

De forma natural, el Tl está presente en el material parental y también participa en la formación de ciertos minerales como lorandita  $\text{TlAsS}_2$  (59% Tl), hutchinsonita ( $\text{PbTlAs}_5\text{S}_9$ ), crookesite  $(\text{Cu,Tl,Ag})_2\text{Se}$  (17% Tl), urbaita  $\text{TlAs}_2\text{SbS}_5$  (30% Tl) o sulfuro de Tl(I). Este último, el cual es poco soluble, se asocia fuertemente a materiales como arcillas y compuestos de hierro o manganeso, incluyendo piritas (Karbowska y Zembrzuski, 2016). En sistemas hidrotermales se asocia también a sulfuros, tales como pirita ( $\text{FeS}_2$ ), esfalerita (ZnS) o marcasita ( $\text{FeS}_2$ ). Su concentración en rocas ígneas varía entre 0.05 a 1.7  $\text{mg kg}^{-1}$  ( Lin y Nriagu, 1998: Karbowska y Zembrzuski, 2016).

#### 1.3.2 Fuentes antropogénicas

En la actualidad, la producción de Tl a nivel mundial no supera las 15,000 toneladas al año. Los rubros industriales que producen o usan Tl y sus compuestos no son la mayor fuente de su liberación al ambiente y, a pesar de que sus usos son contados, se estima que entre 2000 y 5000 toneladas de Tl al año son liberadas al medio ambiente como consecuencia de la presencia de este metal en materiales utilizados para procesos industriales (Alloway, 2013).

Las principales fuentes antropogénicas de liberación de Tl son: emisiones gaseosas y residuos sólidos (y, en algunos casos, lixiviados) que resultan de la producción de



cemento; combustión de carbón y aceites; y extracción y fundición de metales no ferrosos (Kazantzis, 2000). También es común que el Tl se presente en materiales procesados provenientes de minas de sulfuro para la recuperación de metales de valor como oro, cobre, plomo, zinc y uranio (Twidwell y Williams-Beam, 2002). De este modo, focos de contaminación tales como plantas de fundición de metales, depósitos minerales de Zn–Pb y los subproductos y residuos de los procesos de extracción mineral, pueden tener un gran impacto en aguas, suelos, sedimentos, vegetación, y finalmente también en la salud de la población (Alloway, 2013).

Como se mencionó anteriormente, se estima que aproximadamente 5000 ton de Tl son liberadas al medio ambiente al año debido a las distintas actividades industriales en las que está involucrado. De éstas, se calcula que 1000 ton se originan en la combustión de carbón (Karbowska, 2016). Una cantidad considerable de Tl se encuentra asociado a sulfuros (aproximadamente 70%) y el contenido restante se asocia a aluminosilicatos y compuestos orgánicos.

En residuos de la combustión de carbón –lodos y cenizas– se han hallado altas concentraciones de Tl (López-Antón et al., 2013). De acuerdo al Programa Internacional en Seguridad Química (IPCS, 1996), el punto de fusión de la mayoría de los compuestos de Tl es entre 200-500 °C y el punto de ebullición 400-800 °C. Durante el tostado de minerales que contengan sulfuros ricos en Tl, una fracción de este podría evaporarse (Gomez-Gonzalez et al., 2015a). Por ello se atribuye que, durante la combustión de carbón, y también en la producción de cemento, las altas temperaturas favorecen la oxidación de las fases sólidas, produciéndose la liberación de Tl que posteriormente se condensa sobre la superficie de las partículas de ceniza. Cuanto mayor es el tiempo de contacto entre el Tl y la ceniza y gases de escape, mayor será la concentración de Tl asociado a dichas cenizas, generalmente de 2 a 10 veces mayor que en su estado previo a la combustión (Karbowska, 2016).

En cuanto a la extracción extensiva de minerales de sulfuros, su procesamiento, tratamiento y fundición es una de las mayores fuentes de difusión y contaminación antropogénica de Tl en el medio ambiente (Tabla 2); así también puede encontrarse

en altas concentraciones en procesos de concentración de minerales con metales de valor. La concentración obtenida de su recuperación a partir de metales no ferrosos y piritas varía de 10-80%, lo cual depende principalmente de su contenido en el mineral.

**Tabla 2.** Contenido total de TI ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) en minerales, subproductos, residuos minerales industriales, suelos y sedimentos. Adaptado de Liu et al. (2016) y Belzile y Chen (2017).

Origen de la muestra	Ubicación	Concentración de TI
<i>Materias primas y residuos</i>		
Mineral crudo de Zn-Pb	Polonia	1.85-2.05
Concentrado de mezcla	Polonia	6.1-10.1
Concentrado de galena	Bélgica	6.3-7.3
Depósito de Zn- Pb	Polonia	30-6300
Faja pirítica ibérica	España	50-70
Inclusión de As-Pb-Tl-S	Suiza	19,200-79,500
Matriz mineral rica en As	Macedonia	226
Minerales provenientes de depósitos Au-As-Sb-Tl	Guizhou, China	1400
Sulfuros de Hg-As provenientes de depósitos de Hg-Tl-As	Guizhou, China	100-35,000
Minerales provenientes de depósitos de Pb-Zn	Yunnan, China	110-154
Sulfuros de As-Tl provenientes de depósitos de As-Tl	Yunnan, China	51,400-86,500
Cinabrio, HgS proveniente de depósitos de Hg	Guangxi, China	152
Pirita, $\text{FeS}_2$ proveniente de depósitos de Hg	Guangxi, China	24.7
Galena, PbS proveniente de depósitos de Sb	Hunan, China	1.2
Pirita, $\text{FeS}_2$ proveniente de depósitos de pirita	Anhui, China	1,100-35,000
Concentrado de Zn	Guangdong, China	87.7
Pirita rechazada	España	40-60
Polvo de combustión de plantas de producción de cemento	Alemania	42-2,370
Colas de flotación de minerales de Pb-Zn	Yunnan, China	53
Escoria inferior del horno de fundición de pirita	Guangdong, China	44.7
Cenizas de pirita	Guangdong, China	49.6
Polvo de fundición de Pb-Zn	Guangdong, China	32,800-4,050
Residuos ácidos de fundición de Pb-Zn	Guangdong, China	13,300
<i>Suelos y sedimentos</i>		
Suelo contaminado con residuos	Aznalcóllar, España	0.5-9.4
Sedimentos contaminados de lago	Reserva Malter, Alemania	1.6-3.3
Suelos cultivados cerca de fundidoras de metales	Novelles-Godault, Francia	0.29-0.89
Suelos cercanos a jales de escorias de pirita	China	1.68-7.31
Suelo de una mina de Pb-Zn-Cu abandonada	China	24.8-53.8
Sedimentos de río afectado por actividades mineras	China	8.86-19.1 $\mu\text{g g}^{-1}$
Suelo y sedimento cercanos a un área minera	Polonia	
	Sedimento	7.5 $\mu\text{g g}^{-1}$
	Suelo	350-415 $\text{ng g}^{-1}$

Los depósitos de sulfuros contienen cantidades significantes de metales de importancia económica y minerales de ganga donde es posible encontrar elementos potencialmente tóxicos (EPT), entre ellos el TI, presentes de forma discreta como

sulfuros o como trazas asociado a otras fases minerales de la ganga. La extracción de metales y minerales en estos depósitos conlleva a la mineralización de los sulfuros, y posteriormente a la oxidación de estos minerales que son dispuestos en los residuos mineros, volviéndolos una fuente potencial de contaminación (Blowes et al., 2014). El Tl puede presentarse en sulfuros como  $\text{HgS}$ ,  $\text{AsS}$  y  $\text{As}_2\text{S}_3$ , así como en distintos depósitos minerales (Salatic y Deusic, 1988), donde la composición geoquímica y mineralogía del medio serán las que controlen principalmente el posible impacto negativo al medio ambiente (Lindsay et al., 2015).

En menas que contienen Tl, éste se puede presentar en asociaciones complejas de hasta 20 minerales de metales y elementos minoritarios. Esto provoca que la separación de los distintos concentrados sea extremadamente difícil y requiera el uso de procesos y tratamientos químicos. Un ejemplo es la producción de ácido sulfúrico a partir de la extracción de azufre en el procesamiento de pirita,  $\text{FeS}_2$ , mineral que suele presentar un amplio rango de elementos traza (Cd, Co, Cr, Mn, Ni, Pb, Tl y Zn) en concentraciones variables. Durante el tostado de la pirita, el Tl inicialmente asociado a los sulfuros puede incorporarse en oxihidróxidos metálicos amorfos y cristalinos, y posteriormente transportarse y disolverse en el agua después del lavado, mientras que otra fracción puede quedar retenida en la fase sólida de los residuos (Lopez-Arce et al., 2017).

Como se menciona previamente, el Tl suele hallarse en minerales como la esfalerita ( $\text{ZnS}$ ), mineral abundante en jales mineros, lo cual podría representar un riesgo ambiental, considerando que el Tl es tóxico incluso a muy bajas concentraciones (Cook et al., 2009). De acuerdo a Lin y Nriagu (1998), la mayor parte de la producción de Tl procede de la esfalerita, uno de los principales minerales de zinc en depósitos ricos en sulfuros. Sin embargo, aún persisten inconsistencias sobre el tipo de asociación que existe entre el elemento y el mineral, ya que no siempre es posible determinar el tipo de asociación entre el elemento y la fase mineral (incorporación estructural, inclusión, solución sólida o adsorción) (Cook et al., 2009).

Los suelos, sedimentos, y aguas que se encuentran cerca de zonas de mineralización hidrotermales en áreas con actividad minera son más susceptibles de tener altos niveles de concentración de TI (Lis et al., 2003; Gómez-González et al., 2015a). Como consecuencia del procesamiento de minerales, el TI es fácilmente movilizado y transportado junto con otros elementos durante la meteorización de sulfuros, pudiendo alcanzar otros compartimentos del medio ambiente, y estar accesible para organismos vivos, ocasionando efectos negativos (Figura 1).

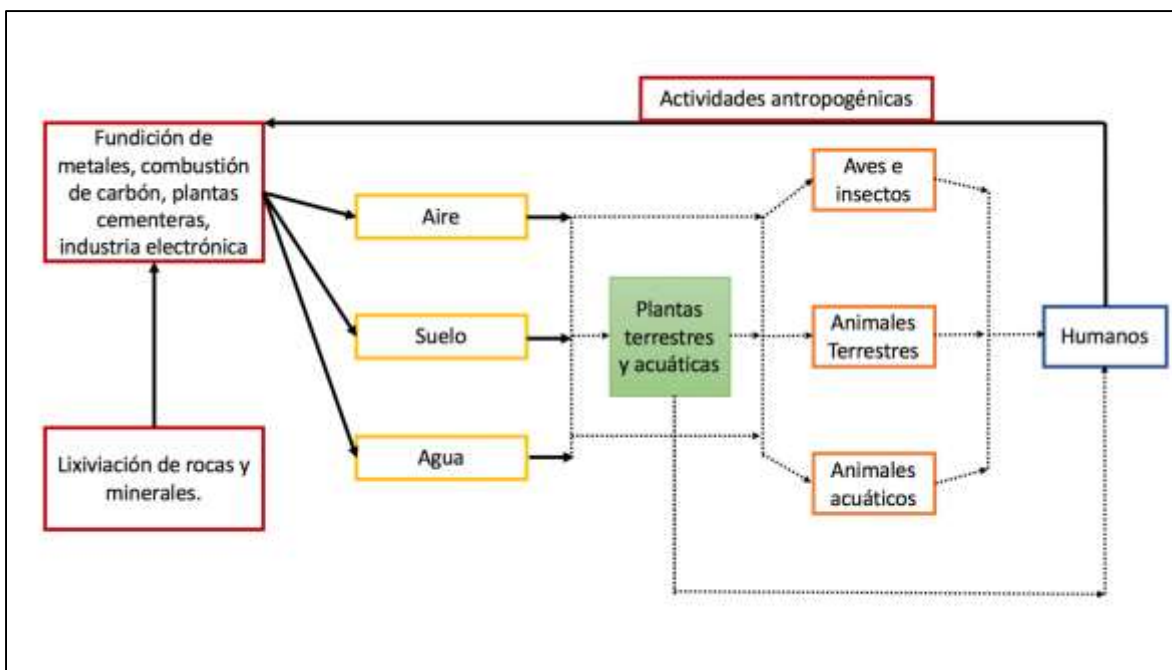


Figura 1. Ciclo del TI en el medio ambiente. Adaptado de Belzile y Chen (2017).

#### 1.4 Toxicidad

El TI ha sido catalogado como altamente tóxico en distintos países como Estados Unidos, donde el límite máximo del contaminante presente en aguas está establecido en  $0.14 \text{ mg L}^{-1}$  para efluentes industriales y  $2 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$  para agua potable; y China donde el límite es de  $0.1 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$  para agua potable (Pu et al., 2013). Por tanto, el TI es tóxico incluso en concentraciones extremadamente bajas y, debido a

su elevada solubilidad, tiende a permanecer en el medio ambiente y acumularse en organismos vivos (Karbowska et al., 2016). En México, su presencia en suelos se regula por la norma NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004 establece como concentraciones de referencia totales para TI en suelos de uso agrícola/industrial/comercial y de uso industrial 5.2 y 67 mg kg<sup>-1</sup>, respectivamente. A pesar de su alta toxicidad, este elemento no tiene una regulación propia en aguas, sino que la NOM-052-SEMARNAT-2005 presenta como concentración de referencia para contaminantes solubles no normados, los valores de la tabla de “Universal Treatment Standards” del Código Federal de Regulaciones de los Estados Unidos de América, donde la concentración de referencia de TI soluble es 0.020 mg L<sup>-1</sup>, un valor muy en alto en comparación con los estándares de TI en aguas establecidos en otros países como se menciona previamente.

La causa principal de la toxicidad de los compuestos de TI es la similitud entre los iones TI (TI<sup>+</sup>) y potasio (K<sup>+</sup>), la cual resulta en el desorden de los procesos metabólicos y ciclos biogeoquímicos asociados a la sustitución del potasio por el TI (Vaněk et al., 2012). La recepción de TI por parte de las plantas se ve favorecida en suelos con acidez alta lo cual puede ser atribuido a la concentración del TI en las fases soluble e intercambiable, que son más biodisponibles (Jia et al., 2013).

La exposición humana al TI puede ocurrir a través de la inhalación de partículas transportadas en el aire y en la comida (Peter y Viraraghavan, 2005), así como el consumo de frutas y vegetales cultivadas en regiones con altos niveles de TI en el suelo (Karlsson, 2006). Sin embargo, la información acerca de sus efectos negativos en la salud es limitada. Los síntomas de intoxicación aguda por TI dependen de la edad, ruta de administración y dosis. Las dosis que se han comprobado letales varían de 6 a 40 mg kg<sup>-1</sup>, y en promedio entre 10 y 15 mg kg<sup>-1</sup> (WHO/IPCS, 1996). Al entrar al cuerpo humano por inhalación (respiración) e ingestión (por medio de bebidas y alimentos), el TI se distribuye a través del cuerpo y provoca efectos negativos en muchos órganos (Jiang et al., 2018). El TI entra rápidamente al torrente sanguíneo y se transporta a todo el organismo, y se acumula en huesos, riñones y

el sistema nervioso. En consecuencia, el funcionamiento de numerosas enzimas se ve interrumpido (Karbowska, 2016). El envenenamiento agudo por TI en humanos causa gastroenteritis, polineuropatía, y alopecia o pérdida de cabello. Los síntomas de intoxicación crónica por TI son cansancio, fatiga, dolores de cabeza e insomnio, náusea y vómito, dolor muscular y de articulaciones, entumecimiento de dedos de pies y manos seguido de debilidad motora (Blain y Kazantzis, 2015). Además, el TI presenta riesgos mutagénicos, cancerígenos y teratogénicos (Lee et al., 2015). De acuerdo a casos reportados, también se ha observado que exposiciones altas de TI en mujeres embarazadas tienden a resultar en partos prematuros y bajo peso del recién nacido (Jiang et al., 2017).

### *1.5 Distribución de TI*

El TI es movilizado y transportado junto a otros elementos mediante procesos de meteorización química y física. Sin embargo, una vez liberado, el TI tiende a persistir en suelos y sedimentos (Tabla 3), ya que suele encontrarse asociado a (aluminio)silicatos, fases más resistentes a la meteorización química. También existe una elevada retención de TI en aquellos medios que contengan altas cantidades de arcillas, materia orgánica y oxihidróxidos de Fe y Mn. El TI, además, es retenido en los horizontes más superficiales, excepto en suelos ácidos en los que su movilidad es mayor (Alloway, 2013).

La contaminación de suelos y aguas por TI antropogénico es resultado, principalmente, de la extracción y beneficio de minerales, combustión de carbón y producción de cemento. En el ambiente terrestre, el TI suele estar asociado a la matriz del suelo, el cual limita considerablemente su transporte. Sin embargo, las sales solubles de TI son susceptibles de lavarse y alcanzar el medio acuático. Tales compuestos pueden lixiviarse a corrientes de agua subterránea e incrementar, así, los riesgos de exposición (Karbowska, 2016). Estudios previos han demostrado que el TI puede liberarse al suelo, agua o sedimentos cercanos cuando los residuos que

lo contienen están expuestos a la lluvia ácida (Yang et al., 2005) o como consecuencia del propio drenaje ácido (Rouleau et al., 2003; Perotti et al., 2018)

**Tabla 3.** Contenido de TI en diferentes muestras naturales. Adaptado de Karbowska (2016).

Tipo de muestra	Sitio de procedencia	Rango de concentración
Sedimento	Canal Deule (Francia)- sedimentos contaminados cercanos a una fundidora de metales	1.8-1111 $\mu\text{mol L}^{-1}$
	Bahía Reigous, Francia	0.0001-2.6 $\mu\text{mol L}^{-1}$
	Lago Winter Green (USA)	0.01-0.11 $\text{mmol g}^{-1}$
	Lago cercano a mina de carbón (Canadá)	0.001-0.02 $\mu\text{mol L}^{-1}$
	Ríos (Polonia)	0.0077-0.72 $\mu\text{mol g}^{-1}$
	Aguas profundas de mar (Lanmuchang, China)	0.064-5.382 $\mu\text{mol L}^{-1}$
	Agua subterránea (Lanmuchang, China)	<0.0024 $\mu\text{mol L}^{-1}$
	Agua superficial (Lanmuchang, China)	0.24-3.67 $\mu\text{mol L}^{-1}$
	Sedimentos de arroyo (zona impactada por el procesamiento de Zn-Pb)	0.0073-0.0323 $\mu\text{mol g}^{-1}$
Aguas residuales	Zona minera Boleslaw-Bukowno (Silesia, Polonia)	0.2447 $\mu\text{mol L}^{-1}$
Suelos	Suelo superficial (Polonia)	0.2-145.8 $\mu\text{mol kg}^{-1}$
	Suelo profundo (Polonia)	0.1-171.7 $\mu\text{mol kg}^{-1}$
	Área impactada por actividad minera (Lanmuchang, China)	0.2-0.6 $\mu\text{mol kg}^{-1}$
	Suelo natural (Lanmuchang, China)	7-34 $\mu\text{mol kg}^{-1}$
	Suelo cercano a planta cementera (Corea)	0.0059-0.0632 $\mu\text{mol g}^{-1}$

El contenido total de EPT en suelos es la suma de las concentraciones de los elementos derivados de minerales en el material geológico parental sobre el cual el suelo se ha desarrollado (fuente litogénica) y se deriva también de un amplio rango de posibles fuentes antropogénicas (contaminación). Estas incluyen la deposición de partículas atmosféricas (<30  $\mu\text{m}$  de diámetro), gotas de lluvia que contengan EPT, o formas gaseosas, aplicaciones directas de fertilizantes agrícolas, agroquímicos y varios materiales orgánicos incluyendo lodos de aguas residuales (Alloway, 2013).

Debido a la característica del TI para sustituir al K en algunas arcillas y óxidos de Mn, se asume que estas fases minerales juegan un papel fundamental en los mecanismos de retención de este elemento en el medio ambiente. Esta suposición

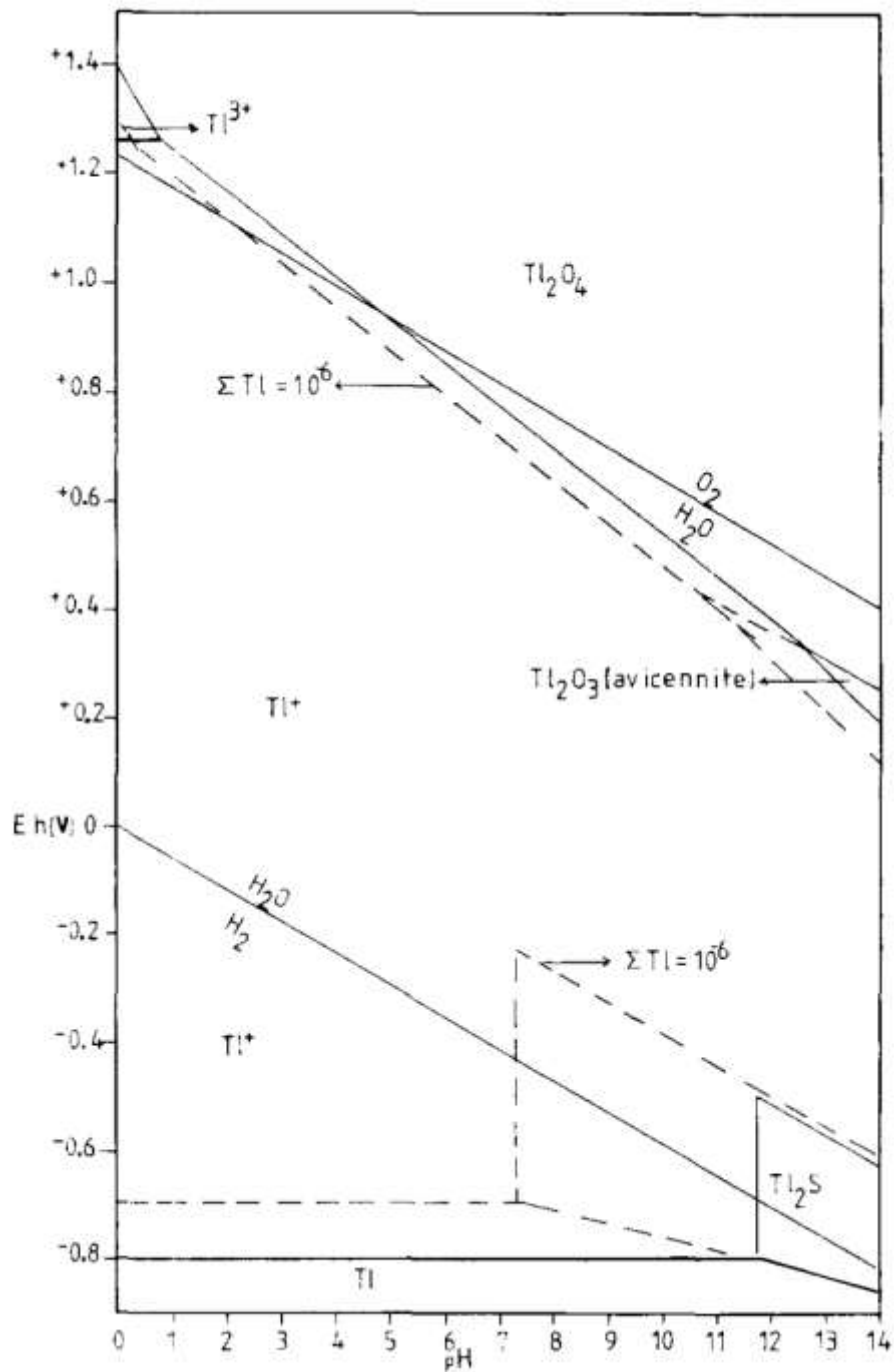


se apoya en estudios macroscópicos de correlaciones entre los contenidos de arcilla y Tl en suelos, así como la detección de la luminiscencia producida por el Tl en algunos minerales donde se encuentra sustituyendo al potasio, como feldespatos, moscovita, leucita, adularia y otros aluminosilicatos (Gomez-Gonzalez et al., 2015b). Adicionalmente reacciones de intercambio no específicas con materia orgánica o arcillas también pueden contribuir a la retención de Tl(I) (Jacobson et al., 2005; Voegelin et al., 2015).

Asimismo, su acumulación en plantas parece estar en función de su concentración en la fracción móvil del suelo. El proceso de asimilación de Tl por las plantas es relativamente fácil ya que, generalmente, se presenta como análogo del K, tal y como se indicó anteriormente. Su transferencia del suelo a las plantas depende, además, de las propiedades específicas de cada especie, así como de las propiedades del suelo tales como textura y contenido húmico, capacidad de intercambio catiónico, pH y otras propiedades (Alloway, 2013).

La concentración total de Tl es un dato importante pero no suficiente para poder medir de forma eficaz el peligro que la presencia de este elemento representa para el medio ambiente. La biodisponibilidad ambiental, así como su movilidad, dependen de su especiación química (Vanêk et al., 2010). En el medio ambiente, la especie  $Tl^{3+}$  alcanza una toxicidad 50,000 veces mayor que la de la forma monovalente, la cual es la especie predominante. En la figura 2 se muestra que la especie  $Tl^+$  ocupa casi todo el rango Eh–pH. Únicamente bajo condiciones extremas de oxidación y alcalinidad pueden presentarse las especies  $Tl_2O_3$  y  $Tl_2O_4$ . Por ello, el amplio dominio de la especie  $Tl^+$  debe considerarla como un elemento muy móvil en las interfaces superficiales (Vink, 1993; Voegelin et al., 2015). El  $Tl^+$  puede sufrir reacciones fotoquímicas o procesos microbiológicos que lleven a su oxidación, y en su forma  $Tl^{3+}$  precipitar como  $Tl_2O_3$  o adsorberse en coloides de Fe, Mn, o Zn (Wong et al., 1999; Lis et al., 2003; Voegelin et al., 2015; Huangfu et al., 2017).





**Figura 2.** Diagrama Eh-pH para el sistema Tl-S-O-H. En actividades de especies disueltas de Tl de 10<sup>-8</sup> a 10<sup>-6</sup> M (en el rango de ~2-200 ppb) (Tomado de Vink, 1993).

La movilidad de TI es un factor crucial para su potencial efecto tóxico, y ésta puede ser determinada mediante estudios de extracción química secuencial (Karbowska et al., 2014). Los métodos de extracción secuencial son utilizados para estimar la movilidad potencial de elementos de interés en muestras sólidas (suelos, lodos, residuos, sedimentos), al simular distintas condiciones ambientales de extracción. Resultan de especial interés el comportamiento de EPT, pues su objetivo es establecer el riesgo potencial de contaminación. Los elementos poco móviles o asociados a fases inertes o poco reactivas presentan un menor riesgo de liberación en comparación con las fracciones que están constituidas por fases fácilmente solubles y/o intercambiables. En los métodos de extracción secuencial, la muestra interactúa sucesivamente con diferentes soluciones de extracción selectiva y se cuantifica la cantidad movilizada de analitos (Mittermüller et al., 2016). En estudios recientes que han sido llevados a cabo en otros países, la gran mayoría reporta un patrón de distribución en el cual el TI se presenta mayormente en la fracción menos disponible del suelo. Sin embargo, hay una diferencia entre la distribución del TI de origen natural y el de origen antropogénico. En un estudio de Yang et al. (2005) realizado a distintas muestras de suelo impactado por actividades mineras, el TI antropogénico se encontró retenido principalmente en las fracciones lábiles (más del ~80%), especialmente en la fracción intercambiable y la reducible (más del ~30% y ~45%, respectivamente), mientras que, en muestras de suelo no impactado por actividades mineras, el TI se halló predominantemente en la fracción residual (~98%).

La concentración de elementos en las fases sólidas (residuos, suelos, sedimentos, etc.) puede dividirse en “total” y “potencialmente disponible”, esta última es la fracción del contenido total que puede movilizarse y asimilarse por los seres vivos. Las concentraciones totales incluyen todas las formas o especies del elemento, ya sea como ion asociado a la estructura cristalina de minerales primarios y secundarios; adsorbido sobre la superficie de minerales secundarios, tales como arcillas, óxidos y carbonatos; asociado en el estado sólido de la materia orgánica, y

como iones libres y formando complejos orgánicos e inorgánicos solubles en la solución del suelo (Alloway, 2013).

Actualmente existe poca información acerca del fraccionamiento del TI en muestras de relevancia ambiental (Xiao et al., 2004) y, menos aún, sobre el fraccionamiento de TI en materiales provenientes del procesamiento de minerales, como por ejemplo los concentrados y las colas en procesos de flotación (Karbowska et al., 2014; Liu et al., 2016). Por su parte, en México no existe información reportada acerca de la presencia, distribución y liberación de TI al medio ambiente durante los procesos de extracción y beneficio de minerales. Debido al riesgo que el TI representa para la salud humana y el medio ambiente, el estudio de su comportamiento geoquímico es esencial, ya que proveerá información respecto a la distribución, especiación, movilidad y destino final del TI en el medio ambiente (Vaněk et al., 2013).

#### *1.6 Métodos de remoción de TI*

Existen diversas técnicas de remediación de áreas contaminadas por EPT, tanto in situ como ex situ, tales como:

- Lavado: utilizando agua o un surfactante (sustancia con superficie activa). No se emplea comúnmente, y está limitado por el uso de grandes cantidades de agua.
- Solidificación/estabilización/inmovilización: se realizan modificaciones con materiales que tengan una alta capacidad de ligar EPT en las fracciones menos móviles y/o inmovilizarlos al mantener un pH neutral.
- Biodegradación: las sustancias que contienen EPT son degradados por medio de la actividad microbiana. Esta técnica debe ser específica para cada sitio y sus efectos son a largo plazo.
- Contención: minimización de la migración de contaminantes al instalar barreras superficiales y también en zonas profundas.

- Encapsulación: recubrimiento de sitios con una capa de material de baja permeabilidad para evitar la filtración de agua y corrientes de agua.
- Fitorremediación: esta técnica provee un método adecuado de inmovilización de contaminantes con plantas que hiperacumulan EPT.
- Inmovilización de EPT mediante sorción en oxihidróxidos metálicos (Fe, Al y Mn) y arcillas, los cuales presentan una gran versatilidad respecto a la retención de numerosos contaminantes de distinta naturaleza.

A causa de la complejidad de los sistemas ambientales suelo-sedimento-agua, tanto la presencia de múltiples contaminantes como los costos son algunos de los obstáculos al plantear estrategias de remediación.

La sorción es uno de los procesos fisicoquímicos más importantes para la retención e inmovilización de EPT en el medio ambiente (Figura 3). La adsorción es un proceso de superficie que resulta en la retención de una sustancia disuelta (adsorbato) sobre la interfase de un sólido (adsorbente), mientras que la precipitación consiste en el incremento de volumen de una estructura cristalina o amorfa como resultado de un crecimiento en sus tres dimensiones.

Por otro lado, la sustitución isomórfica es una característica comúnmente encontrada en minerales secundarios, en la que, durante la formación del mineral, cationes y/o aniones se incorporan en vacantes de la estructura cristalina debido a la similitud con los iones del mineral. El resultado de este proceso se ejemplifica en la sustitución de  $Mn^{4+}$  por una amplia variedad de metales como  $Fe^{3+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ , o  $Pb^{2+}$  en óxidos de manganeso (Essington, 2003) (Figura 4).

Debido a la alta toxicidad de Tl tanto en su forma monovalente como trivalente, se ha requerido el uso de distintos métodos de retención con el objeto de prevenir su movilización, como cementación con Zn; precipitación reductiva u oxidativa; adsorción probada con distintos materiales químicos y biológicos; e intercambio iónico (Twidwell y Williams-Beam, 2002).

La Agencia de Protección Ambiental de EE. UU. (USEPA, 2002) recomienda la adsorción en alúmina activada, intercambio iónico y oxidación química seguida por precipitación sólida, como técnicas de referencia para la remoción de Tl. Sin embargo, es extremadamente difícil para ambos métodos alcanzar los límites máximos permisibles señalados por las normas reguladoras, debido a la alta competencia que presenta en los sitios de adsorción, y también en el intercambio iónico, por la presencia de iones alcalinos como  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$  los cuales suelen estar a mayores concentraciones que el Tl (Wan et al., 2014).

Por otro lado, en la oxidación química seguida de precipitación, la USEPA recomienda el uso de oxidantes como  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{KMnO}_4$  y  $\text{NaClO}$ . Sin embargo, de acuerdo a Davies et al. (2016) no hay datos reportados sobre la precipitación oxidativa de Tl, por lo que esta técnica tampoco asegura alcanzar concentraciones menores a las marcadas por las normativas.

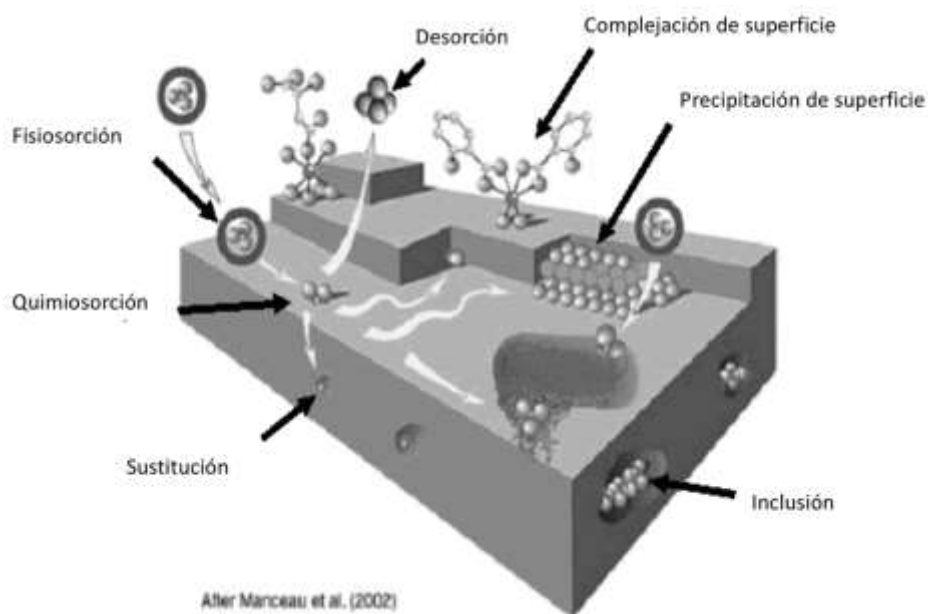
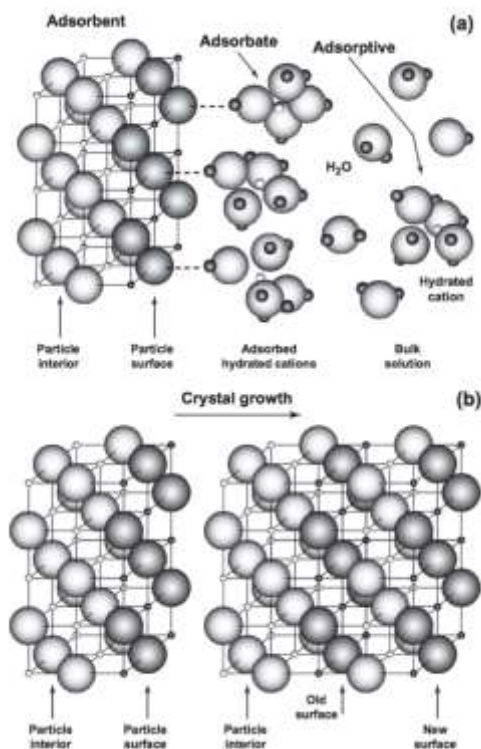


Figura 3. Principales mecanismos de retención (Manceau et al., 2002)



**Figura 4.** Proceso de adsorción (a) sucediendo en la superficie de un mineral. Este diagrama muestra la adsorción de cationes metálicos hidratados donde el adsorbente es la superficie de un mineral, el adsorbato es el metal hidratado adsorbido y el metal hidratado en la solución. (b) ilustra los procesos de precipitación y su resultado de crecimiento tridimensional en estructura cristalina (Essington, 2003).

En el presente trabajo, se realizaron estudios de retención y remoción de TI aplicando las técnicas de adsorción y precipitación, las cuales se describen con más detalle a continuación.

### 1.6.1 Precipitación de TI

Durante el procesamiento de zinc, los concentrados de zinc y plomo son tostados en un proceso de sinterización, el cual es un tratamiento térmico para aumentar el tamaño de grano. En esta etapa, el TI es volatilizado junto al cadmio y posteriormente son depurados de la fase gaseosa. El cadmio es removido por

intercambio iónico y la solución concentrada se precipita como carbonato de cadmio. La fase contiene al Tl como Tl(I), que es oxidado a Tl(OH)<sub>3</sub>. El residuo resultante contiene alrededor de 25-37% de Tl, y es lixiviado nuevamente en ácido clorhídrico con bisulfato de sodio para formar cloruro de Tl(I). Posteriormente la solución es tratada con polvo de zinc para reducir el Tl a su estado elemental. La solución final contiene aproximadamente 1 g L<sup>-1</sup> de Tl (Twidwell y Williams-Beam, 2002).

Por otro lado, la precipitación de jarosita es ampliamente utilizada en la industria de zinc para el control de hierro y otras impurezas (Figueiredo y da Silva, 2011). La jarosita pertenece al supergrupo mineral de la alunita y tiene una fórmula general AB<sub>3</sub>(TO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub>, donde A representa un catión grande, como K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>, Ag<sup>+</sup>, Tl<sup>+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Bi<sup>3+</sup>; B representa un catión más pequeño como Fe<sup>3+</sup> o Al<sup>3+</sup>; y T representa elementos como S(VI), Cr(VI), As(V) o P(V) (Bayliss et al., 2010; Figueiredo y da Silva, 2011). La fórmula de este compuesto es idealmente KFe<sub>3</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub>, pero es posible que otros iones sustituyan parcial o totalmente al potasio (Dutrizac et al., 2005). La jarosita de Tl (Tl<sup>+</sup>), dorallcharita, TlFe<sub>3</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub>, es un mineral que se produce naturalmente y ha sido encontrado en menas con alto contenido de Tl (Zunic et al., 1994; Dutrizac et al., 2005). El Tl<sup>3+</sup>, por su parte, también puede incorporarse en la estructura de la jarosita, sustituyendo hasta en un 20% al Fe<sup>3+</sup> (Dutrizac et al., 2005).

A pesar de las ventajas del empleo de esta técnica de inmovilización, apenas existen trabajos relacionados con la interacción de Tl con minerales tipo jarosita, aun siendo estos unos de los principales minerales presentes en los procesos minero-metalúrgicos.

### 1.6.2 Adsorción de Tl

De entre los diversos métodos para la remoción de contaminantes, la adsorción ha sido propuesta con una de las técnicas de mayor eficacia, bajo costo, facilidad de

recuperación y reutilización para concentrar y remover contaminantes de medios acuosos y suelos bajo determinadas condiciones de operación (Deng et al., 2016). Sin embargo, a pesar de que el carbón activado es el sorbente más utilizado para la remoción de metales, no existen muchos reportes sobre su efectividad en la remoción de Tl (Twidwell y Williams-Beam, 2002).

Conviene recordar que la toxicidad de Tl depende de su asociación con el medio o sus componentes, y generalmente esta asociación es atribuida a simples reacciones de intercambio iónico en óxidos, (aluminio)silicatos o materia orgánica. Sin embargo, de acuerdo a la literatura (Grösslová et al., 2015), los sorbentes más eficientes de Tl incluyen oxihidróxidos de hierro y manganeso, y arcillas tipo illita. Esta afinidad se debe fundamentalmente a dos mecanismos de retención que controlan la movilidad del metal: (i) la adsorción específica de Tl sobre las fases minerales y (ii) el reemplazamiento del ion  $K^+$  dentro de las estructuras minerales, debido a que ambos comparten características y comportamiento geoquímico similares (Grösslová et al., 2015).

### 1.6.3 Minerales secundarios

La meteorización de cualquier material parental involucra la descomposición física y química de minerales, la liberación de algunos de los elementos constituyentes en formas solubles, y la formación de nuevos minerales a través de reacciones químicas entre los productos de meteorización (Alloway, 2013). Los factores que controlan el conjunto de procesos de meteorización de minerales en rocas y suelos son: oxidación, reducción, hidrólisis, hidratación, complejación/quelación, así como la composición de la solución (Kabata-Pendias y Mukherjee, 2013).

Sin embargo, la formación de estas fases minerales también puede ocurrir en ambientes minero-metalúrgicos a partir de la alteración de la materia prima, así como de los subproductos y residuos generados. En la producción de drenaje ácido de mina (DAM) ocurre la oxidación química y biológica de sulfuros metálicos presentes en residuos mineros o en colas de procesos minero-metalúrgicos, dando lugar a fases secundarias cuyas características dependen de las condiciones en la



solución tales como pH, reacciones redox, y concentración de elementos presentes, tanto mayoritarios como traza. Por ejemplo, un incremento en el pH puede implicar que las especies metálicas tiendan a precipitarse como hidróxido, oxihidróxido o hidroxisulfato (Karapınar, 2016). Además, estos factores pueden variar dependiendo del tipo de fase. De este modo, partículas ricas en Fe y/o Mn, y en medio ácido son de las más importantes entre los factores que controlan el comportamiento de los elementos traza en ambientes terrestres (Kabata-Pendias y Mukherjee, 2013). Durante mucho tiempo se ha reconocido el importante papel que juegan los oxihidróxidos en suelos y sedimentos debido a que elementos tóxicos pueden adsorberse sobre su superficie o coprecipitarse al estar presentes durante la formación de las fases secundarias mencionadas. Los sulfuros metálicos que más comúnmente son fuente de DAM son los de Fe: piritita, pirrotita ( $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ ,  $0.7 < x < 1.0$ ) y marcasita, aunque los sulfuros de Cu, Zn, Pb o As también contribuyen a su formación (Lindsay et al., 2015). Dependiendo de las condiciones específicas del sitio, los principales minerales secundarios de hierro que pueden precipitar son goethita ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ), lepidocrocita ( $\gamma\text{-FeOOH}$ ), schwertmannita ( $\text{Fe}_{16}\text{O}_{16}(\text{OH})_y(\text{SO}_4)_z \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ), jarosita, y ferrihidrita ( $\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), siendo ésta última una fase metaestable que actúa como fuente de hierro para la formación de otras fases de hierro más cristalinas como goethita, lepidocrocita y hematita (Karapınar, 2016). En el proceso de formación de estas fases secundarias se pueden concentrar una gran cantidad de elementos traza, entre ellos el Tl (Figueiredo y da Silva, 2011). También se han aplicado óxidos y oxihidróxidos de otros iones metálicos, como  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Sn}^{4+}$ ,  $\text{Ti}^{2+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$  y  $\text{Mn}^{4+}$ , como sorbentes de elementos traza, debido a la alta capacidad de sorción y afinidad que presentan estas fases hacia ciertos elementos tóxicos (Adriano, 2011; Wan et al. 2014).

Más recientemente ha habido un mayor enfoque en cuanto al uso de esta técnica para la remoción de Tl, evaluando adsorbentes como óxidos de manganeso (Jacobson et al., 2005; Vánek et al., 2011; Nielsen et al., 2013; Wan et al., 2014) debido a que este tipo de fases presentan mayor grado de adsorción que la materia

orgánica, óxidos de hierro y arcillas; mayor área superficial; un punto de carga cero (PZC) muy bajo, por lo que la superficie se encuentra cargada negativamente en un rango mayor de pH, desarrollando atracción electrostática hacia cationes; y capacidad de intercambio catiónico relativamente alto (Twidwell y Williams, 2002). Por otro lado, las arcillas son el producto principal de la meteorización del material parental y la formación de suelo como consecuencia de los procesos de interacción entre el agua y las rocas (Velde y Meunier, 2008). Estos minerales han sido y continúan siendo evaluados como adsorbentes naturales de contaminantes debido a su bajo costo y a la alta eficiencia de remoción mostrada. Su alta capacidad de adsorción se debe a su gran área superficial; estabilidad química; estructura en capas, y su alta capacidad de intercambio catiónico (Deng et al., 2015). Por último, minerales como carbonatos, fosfatos, sulfatos, nitratos y cloruros también tienen una influencia importante en la distribución y comportamiento de elementos traza en suelos desarrollados bajo condiciones geológicas y climatológicas específicas (Kabata-Pendias y Mukherjee, 2013), aunque debido a su relativa solubilidad no son fases secundarias relevantes para la remoción de Tl.

En resumen, los minerales secundarios como arcillas y oxihidróxidos de Fe y Mn, tanto amorfos como cristalinos, son ampliamente utilizados y evaluados en cuanto a su capacidad de retención de distintos EPT, debido a las características sorbentes que presentan, su bajo costo y también debido a que son constituyentes ampliamente distribuidos o presentes en los diferentes compartimentos del medio ambiente (aguas, suelos y sedimentos). Por lo anterior, estas fases tienen una gran relevancia en el estudio de la distribución e inmovilización de Tl.

### *1.7 Antecedentes*

Suelos derivados de material parental con mineralización de sulfuros ricos en Tl, así como suelos, sedimentos y aguas próximas a zonas industriales presentan un mayor riesgo de contener niveles elevados de este elemento como consecuencia

del procesamiento de materias primas y de la alteración de residuos procedentes de actividades minero-metalúrgicas (Fallis, 2013).

Numerosos estudios sobre la incidencia del TI en suelos y sedimentos han mostrado diferentes valores de concentración de TI en suelos no contaminados (Lis et al., 2003; Gómez-González et al., 2015a; Lee et al., 2015; Karbowska, 2016). Gracias al desarrollo de técnicas de detección sensibles a concentraciones de menor rango, ha sido posible realizar análisis de fraccionamiento de TI en distintos suelos alrededor del mundo, especialmente en áreas impactadas por actividades que involucran su potencial liberación.

Yang et al. (2005) analizaron muestras de suelo recolectadas en una pila expuesta de residuos de pirita con alto contenido de TI en una planta de producción de ácido sulfúrico en la provincia Guangdong, en el sur de China. Los resultados indican que hay una diferencia en el comportamiento del TI natural y el TI antropogénico, ya que se distribuyen de manera diferente en las muestras que estudiaron. La mayor concentración de TI antropogénico se encontró retenida principalmente en las fracciones lábiles (más del ~80%), especialmente en la fracción intercambiable y la reducible (más del ~30% y ~45%, respectivamente) mientras que, en muestras de suelo no impactado por actividades mineras, el TI se halló predominantemente en la fracción residual (~98%). Por su parte, Jakubowska et al. (2007) estudiaron el fraccionamiento del TI en dos suelos formados sobre la terraza de la llanura aluvial de un riachuelo que fluye a través del área de exploración de minerales de Pb y Zn, que a su vez contienen TI. Las muestras estudiadas se sometieron al esquema de extracción secuencial BCR, cuyo procedimiento consta de la extracción de las fracciones: soluble, intercambiable, reducible, oxidable y residual. A partir de ello se determinó su movilidad, obteniendo que la mayor concentración de TI natural se presenta en la fase residual, mientras que el TI antropogénico se encuentra en gran parte en la fase lábil. Se observó también su presencia en las fracciones móviles del suelo analizado.

Vanêk et al. (2012) aplicaron el procedimiento de extracción secuencial en muestras provenientes de un área impactada por la fundición de Zn de una mina localizada en la parte sur del altiplano de la meseta de Cracow-Silesia, Polonia. A partir de los resultados concluyeron, también, que existen diferencias significativas de la presencia de Tl en las fracciones de dos perfiles diferentes, pertenecientes a suelos de un bosque y un pastizal utilizado para pastoreo, demostrando el efecto que tiene el uso de suelo en el comportamiento del Tl. Posteriormente, Karbowska et al. (2014) analizaron las mismas muestras minerales, y las sometieron al método de extracción secuencial BCR, a partir del cual obtuvieron que en los materiales analizados el Tl se concentró principalmente en la fracción oxidable, sobre todo en el caso de las muestras provenientes de flotación de galena, y en la fracción residual en la cual el Tl no es móvil.

Anagboso et al. (2013) analizaron la distribución y fraccionamiento de Tl en los sedimentos de un estuario de Tamar (Reino Unido) cuya captación fue usada, previamente, en la explotación de minerales de azufre. A las muestras les fue aplicado el método de extracción secuencial BCR con modificación, donde encontraron al Tl total ( $80 \text{ ng g}^{-1}$ ) distribuido en las fracciones reducible, oxidable y residual en un promedio de 50, 18 y 30% respectivamente, y en la intercambiable solo se detectó en tres casos. También en muestras provenientes de sedimentos cercanos a depósitos de minerales de zinc-plomo, Lis et al. (2003) encontraron concentraciones de Tl de  $150$  y  $35 \text{ mg kg}^{-1}$  en sedimentos acuáticos y suelo, respectivamente.

Voegelin et al. (2015) encontraron suelos contaminados con altos contenidos de Tl, sugiriendo que puede ser retenido por fases secundarias que se encuentran presentes en depósitos de sulfuros y en suelos impactados por la minería. En otro estudio, llevado a cabo por Vanêk et al. (2009) encontraron que en suelos impactados por actividades mineras y con presencia de Tl, éste se distribuyó principalmente a silicatos y arcillas como illita en la fracción residual, y en cuanto a

la fracción más lábil del suelo, el Tl se encontró asociado a óxidos de manganeso, comprobando su alta afinidad a estas fases secundarias.

En España, Gomez-González et al. (2015a,b) analizaron muestras de suelos de dos áreas impactadas en zonas mineras cuyos residuos permanecen en el sitio afectando a suelos y sedimentos del curso de aguas naturales cerca de la ciudad de Madrid. Se examinó el contenido total y la distribución de Tl con un procedimiento de extracción secuencial, encontrando que, en ambas zonas muestreadas, el Tl presente estaba mayormente asociado a cuarzos y aluminosilicatos cuya liberación de Tl es muy baja.

Yang et al. (2005) encontraron que la fracción de Tl que ha sido liberada por minerales meteorizados es más fácil de extraer de la fracción mineral original. Por tanto, el Tl puede encontrarse adsorbido sobre las diferentes fases sólidas presentes en el medio gracias a los procesos de meteorización natural. Su movilidad y disponibilidad estarán altamente influenciadas por la composición de la solución acuosa donde se encuentre y por el tipo de fases minerales. Sin embargo, la información relacionada a las asociaciones que forma este elemento está limitada (Karlsson, 2006), a pesar de que la retención de EPT sobre las fases sólidas es uno de los principales procesos geoquímicos que determinan su movilidad, biodisponibilidad y destino final en el medio ambiente (Sparks, 2005), principalmente oxihidróxidos de Fe, Mn y Al, y arcillas debido a su elevada reactividad.

Dutrizac (1997) estudió la eliminación del Tl en el procesamiento de Zn a partir de la precipitación de jarositas de amoníaco, sodio y potasio, demostrando que la mayoría del Tl presente en el circuito hidrometalúrgico de zinc puede ser precipitado selectivamente en una pequeña masa de jarosita al llevarse a cabo la reacción de precipitación en ausencia (o baja concentración) de una fuente de metales alcalinos. Las jarositas de Tl resultantes,  $Tl(Fe)_3(SO_4)_2(OH)_6$ , pueden ser estabilizadas con cemento y/o almacenadas para la prevención de su liberación al medio ambiente.

En 2005, Dutrizac et al. evaluaron el comportamiento del Tl trivalente en compuestos de jarosita en una serie de experimentos a escala de laboratorio, en los que intentaron, sin éxito, precipitar jarositas de Na y K integrando al  $Tl^{3+}$  sustituyendo al  $Fe^{3+}$  ( $NaTl_3(SO_4)_2(OH)_6$  y  $KTl_3(SO_4)_2(OH)_6$ ). Lograron incorporar cantidades significativas de  $Tl^{3+}$  en jarositas de potasio, obteniendo precipitados con la composición de  $K(Fe_{3-x}Tl_x)(SO_4)_2(OH)_6$ . La presencia de  $Tl^{3+}$  fue confirmada por medio de espectroscopía XANES la cual mostró que la mayor parte del Tl presente se encuentra como parte de la estructura de la fase secundaria y el resto, en menor medida, como  $Tl_2O_3$ . El proceso de precipitación de minerales secundarios es una alternativa viable para la eliminación del Tl; sin embargo, a pesar de su importancia, no sólo económica sino también ambiental, no existen más estudios publicados al respecto en la actualidad.

Recientemente, en contraste con los pocos estudios centrados en la determinación de fuentes de liberación de Tl, un mayor número de investigaciones se han enfocado a la alternativa del control del contenido de Tl presente en suelos por medio de procesos de sorción. En 2005, Jacobson et al. estudiaron y compararon las características de sorción de concentraciones traza de Tl con las de Ag en distintos suelos y en contacto con fases minerales. Asimismo, determinaron la influencia de diversos factores ambientales por medio de la simulación de lluvia ácida y la competencia iónica con  $K^+$  y  $NH_4^+$ ; realizaron isotermas de sorción de corto y largo plazo en condiciones batch al poner en contacto soluciones sintéticas con concentraciones de  $Tl^+$  y  $Ag^+$  con tres suelos de Nueva York enriquecidos con illita, ferrihidrita ( $Fe^{3+})_{4-5}(OH,O)_{12}$  y birnessita ( $\delta-MnO_2$ ). A partir de los resultados, concluyeron que el Tl se retiene de forma débil en todos los suelos analizados, además de que la sorción del Tl se ve favorecida en suelos que contengan arcillas (illita) y la influencia de la materia orgánica es despreciable en el proceso. En la sorción a largo plazo, concluyeron que son los óxidos de manganeso los que juegan un papel importante en la retención del Tl y que la ferrihidrita no retiene efectivamente al Tl.

Vaněk et al. (2010) evaluaron el comportamiento del TI en presencia de LMWOA (ácidos orgánicos de bajo peso molecular), e identificaron que, en los sistemas estudiados, el TI se incorporó en fases estables (illita o silicatos amorfos), y que en presencia de los ácidos cítrico y oxálico hubo mayor movilización de TI, lo cual lo atribuyeron a la complejación de elementos como Ca, Mg y Al. Además, en ambientes ricos en carbonatos, el TI tiende a co-precipitarse con los carbonatos recién formados. Por otro lado, la disolución promovida por el ácido acético fue considerada como el mecanismo que liberó la mayor parte de TI. De la misma forma que los otros autores, hallaron que las fases responsables de la retención más eficaz de TI son los óxidos de manganeso (III, IV), illita y silicatos amorfos.

Posteriormente, Vaněk et al. (2011) analizaron la influencia de la illita y la birnessita en la atenuación, por medio de la retención, y biodisponibilidad de TI en suelos contaminados. Para ello, midieron la presencia de TI en plantas (*Sinapis alba* L.) por medio de extracción secuencial y ensayos de sorción. Los resultados mostraron que la aplicación de birnessita al suelo contaminado modificó la especiación del TI hacia su forma más insoluble, reduciendo su biodisponibilidad y acumulación en la planta. Por su parte, la illita tuvo un efecto menor en la retención del TI, sin embargo, esto podría atribuirse a la composición de los suelos estudiados.

Liu et al. (2011) llevaron a cabo el estudio de la sorción de  $Tl^+$  en goethita, pirolusita ( $MnO_2$ ) y un sedimento proveniente de China, en función del pH, en un rango de 3 a 9, y la presencia o ausencia de dos ácidos húmicos naturales, obteniendo que los tres materiales resultaron tener una alta capacidad de sorción de TI, y ésta es fuertemente dependiente del valor de pH, siendo mayor en la pirolusita, seguida de la goethita y el sedimento. Además, observaron que, en general, la baja complejación de  $Tl^+$  y los ácidos húmicos y la presencia de estos tiene un efecto negativo en la sorción del metal tanto en la pirolusita como en el sedimento estudiado.

Deng et al. (2016) realizaron un estudio de la capacidad de adsorción y desorción de  $Tl^+$  de soluciones acuosas de las fases Na-montmorillonita y kaolinita en el que



a partir de los resultados obtenidos hallaron que la retención de este metal es altamente dependiente del pH, y que la capacidad de adsorción de Na-montmorillonita fue mayor que la de la kaolinita. Con base en los estudios de desorción y regeneración de los sorbentes utilizados, y tras cinco procesos consecutivos de adsorción-desorción, encontraron que ambos minerales aún retuvieron al  $Tl^+$  de manera eficaz, por lo que proponen a Na-montmorillonita y kaolinita como posibles materiales eficientes para la remoción del TI.

Por su parte, en México la información sobre la presencia de TI en el medio ambiente es prácticamente nula: Alfonso et al. (2003) reportaron la presencia de sulfuros de TI al estudiar los respiraderos hidrotermales en Punta Mita, Nayarit donde hallaron que éstos producen montículos de toba calcárea, los cuales se acompañan de minerales de Ba, Hg y TI; sin embargo, no se presenta información cuantitativa al respecto. En Zimapán, Hidalgo, Armienta et al. (2012) estudiaron la geoquímica y mineralogía de muestras recolectadas en distintos perfiles de colas de depósitos ricos en arsénico donde se determinó la movilidad de distintos EPT en la presencia de  $CaCO_3$ , incluyendo el TI. Éste se halló en concentraciones en el rango de 0.01 a 1.5  $mg\ kg^{-1}$ , y al ser analizada su movilidad con respecto a la calcita, se concluyó que ésta no tiene un papel importante en la movilización del TI.

Hasta la fecha, únicamente Cruz-Hernández et al. (2018) han reportado un estudio sobre el estudio de la movilidad de TI en muestras provenientes de zonas impactadas por actividades mineras en México y España. Particularmente, en México se analizaron muestras procedentes de La Colorada y El Tecolote, ambas presas de residuos mineros en el estado de Sonora; así como dos plantas de producción de Cu y As ubicadas en el distrito minero de San Luis Potosí. Encontraron concentraciones totales máximas de TI de 1.19  $mg\ kg^{-1}$  en La Colorada; 0.701  $mg\ kg^{-1}$  en El Tecolote; y 46.7  $mg\ kg^{-1}$  en el distrito minero de San Luis Potosí. Las muestras fueron sometidas a un procedimiento de extracción secuencial BCR, y observaron que, aunque las muestras presentan una concentración baja de TI en las fracciones más disponibles, la exposición y meteorización de estos residuos





podría representar un riesgo potencial para la salud, por lo cual debe continuar investigándose.

## 2. Justificación

A pesar de su toxicidad, el TI ha sido poco estudiado, como consecuencia de la dificultad de ser detectado con las técnicas analíticas convencionales (Alloway, 2013). Su comportamiento durante los procesos biogeoquímicos en los que participa es poco conocido. Debido a su baja concentración en el medio ambiente, la presencia y riesgos del TI no han sido estudiados en detalle hasta la actualidad. Sin embargo, sus nuevos usos y creciente demanda podrían tener como consecuencia una mayor liberación de este elemento tóxico debido a actividades antropogénicas en las que se encuentra involucrado, como la minería, y su presencia en pasivos ambientales activos o abandonados, en zonas que potencialmente podrían generar contaminación, ya sea por la liberación del elemento presente en las rocas, el procesamiento de materias primas o la adición de compuestos que favorezcan su liberación y transporte (Xiao et al., 2004), lo que supone un alto riesgo de contaminación del sistema suelo-agua y de ingreso a la cadena trófica.

Un amplio número de investigaciones han estudiado la adsorción de EPT para su remoción, utilizando oxihidróxidos de Fe, Mn y Al, carbón activado, arcillas, biomasa, entre muchos otros materiales (Twidwell y Williams-Beam, 2002; Liu et al., 2011; Vânek et al., 2011; Aguilar-Carrillo y Herrera-García, 2018; Wick et al., 2018). Recientemente, de entre los EPT, ha surgido un creciente interés ambiental en el estudio del TI por varios motivos: **(i)** es un metal tóxico incluido en la lista de los elementos contaminantes prioritarios de la USEPA (Sparks, 2005) con una toxicidad más acentuada que As, Hg, Cd o Pb (Nriagu, 1998); **(ii)** presenta límites permisibles extremadamente bajos en la normatividad internacional tanto en suelos ( $1 \text{ mg kg}^{-1}$ ) como en aguas residuales ( $0.14 \text{ mg L}^{-1}$ ), aguas de consumo ( $2 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ ), y la salud humana ( $1.7 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ ) (Twidwell y Williams-Beam, 2002) [*\*Nota: no existe normativa oficial mexicana referente al TI en aguas*]; **(iii)** no es removido eficientemente mediante técnicas de tratamiento convencionales, pudiendo alcanzar aguas subterráneas y sistemas fluviales (Casiot et al., 2011; Tatsi y Turner, 2014); **(iv)** se

encuentra en efluentes derivados del procesamiento de minerales de valor (Au, Ag, Cu, Pb, Zn, Hg, U) (Casiot et al., 2011; Liu et al., 2016; Gomez-Gonzalez et al., 2015; Lis et al., 2003); y **(v)** suele aparecer en el medio ambiente asociado a otros elementos tóxicos (As, Pb) (Voegelin et al. 2015; Candeias et al., 2015), procedentes de la mineralización de sulfuros y óxidos.

### *2.1 Hipótesis*

El Tl se encuentra presente en depósitos minerales de Zn-Pb y Au-Ag en México. El procesamiento minero-metalúrgico de estos materiales favorece la solubilidad del Tl y su movilidad a la fracción lábil de los subproductos y residuos generados. La posterior meteorización de estos materiales a partir de diferentes actividades minero-metalúrgicas promueve la oxidación y solubilización de sulfuros y otras fases presentes, liberando iones al medio, y favorece la formación de minerales secundarios. Estas fases secundarias, como oxihidróxidos de hierro y manganeso, son materiales abundantes en los sistemas naturales y son eficaces para la inmovilización de Tl en el medio ambiente, mediante mecanismos de adsorción superficial e incorporación en la estructura mineral, reduciendo su disponibilidad y el riesgo ambiental que representa.

## 2.2 Objetivos

### *Objetivo general*

Determinar la presencia de Tl en materiales y subproductos del procesamiento de metales de valor (principalmente Pb y Zn) en México y, en el caso correspondiente, evaluar su disponibilidad y movilidad en el medio ambiente, así como estudiar el comportamiento geoquímico del Tl en presencia de fases secundarias características de estos ambientes, tanto durante como después de su formación.

### *Objetivos específicos*

- Determinar la presencia de Tl en materiales y subproductos provenientes de la industria minero-metalúrgica en México.
- Realizar la caracterización mineralógica de los materiales y subproductos minero-metalúrgicos con contenido de Tl y estudiar su distribución en las muestras estudiadas.
- Evaluar la capacidad de retención de Tl en fases secundarias puras (jarosita y birnessita), comúnmente presentes en zonas impactadas por actividades minero-metalúrgicas, en condiciones batch en función del pH.
- Comparar la capacidad de incorporación estructural frente a la adsorción superficial de talio en jarosita y birnessita.
- Comparar la efectividad de la retención superficial de Tl entre las fases secundarias puras empleadas.

### 3. Metodología para estudiar la presencia, distribución y movilidad del TI en el medio ambiente.

Con el objetivo de llevar a cabo una investigación integral con respecto al comportamiento del TI en el medio ambiente, se propusieron dos vías principales a seguir (Figura 5).

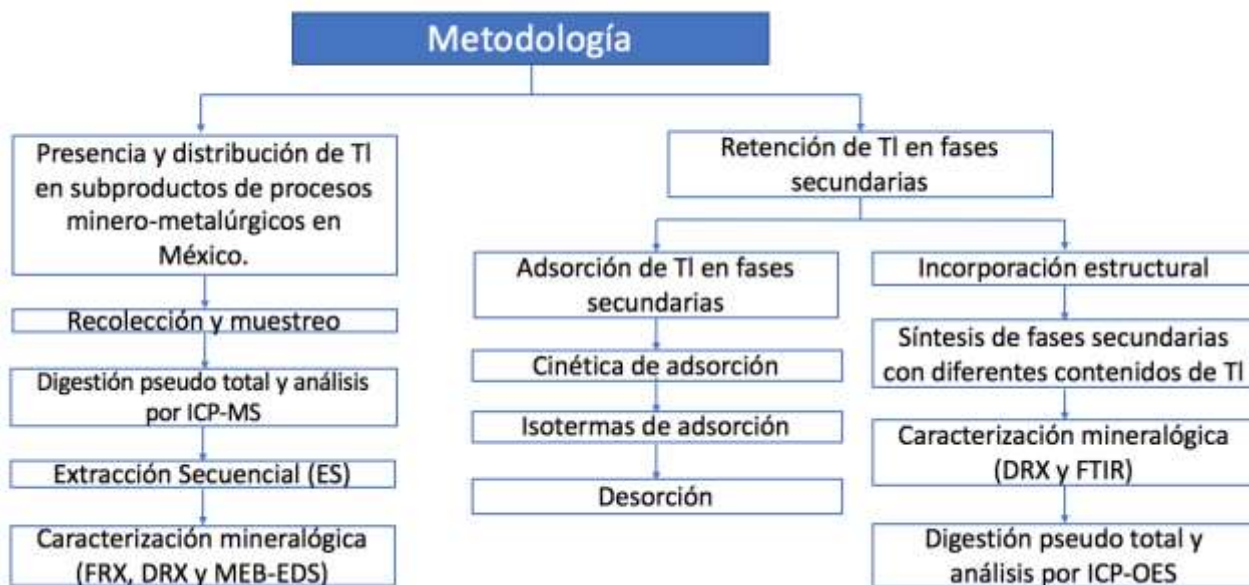


Figura 5. Metodología empleada.

#### 3. 1 Presencia y distribución de TI en (sub)productos y residuos de procesos minero-metalúrgicos en México.

En esta etapa se estudió la presencia de TI en muestras provenientes de procesos relacionados con la extracción y el procesamiento de minerales de valor en México, mediante la caracterización cualitativa y cuantitativa de estos a través de las técnicas y procedimientos que se detallan a continuación.

##### 3.1.1 Procedencia y preparación de las muestras

Se emplearon 63 muestras de (sub)productos y residuos provenientes de distintos distritos mineros en los estados de Guanajuato, Zacatecas, San Luis Potosí,

Michoacán, Jalisco, Sonora, Estado de México y Oaxaca (Figura 6). Cabe mencionar, que gran parte de las muestra fueron facilitadas por el M.M.I.M. José Manuel Martínez Gutiérrez y la M. C. María del Carmen Ojeda Escamilla del Instituto de Metalurgia (UASLP). Las muestras estudiadas corresponden a diferentes etapas del proceso de extracción y beneficio de metales como Pb-Zn, Au, y Ag: mineral crudo, productos del proceso de flotación (pre y post), concentrados, colas, cenizas y residuos.



**Figura 6.** Procedencia de las muestras naturales estudiadas.

Adicionalmente, se recolectaron dos muestras de sedimento en el área de Cerro de San Pedro (CSP), SLP. Se prestó especial atención a las muestras recolectadas en CSP, ya que corresponden a un área de acumulación prolongada de residuos, por lo que se consideró relevante para evaluar el impacto ocasionado de la lixiviación intermitente de dichos residuos sobre los sedimentos circundantes (Figura 7). Debido a un acuerdo de privacidad, no tenemos la facultad de revelar más detalles

que los incluidos en esta Tesis sobre las plantas de procesamiento y fundición, ni divulgar los nombres de las compañías.

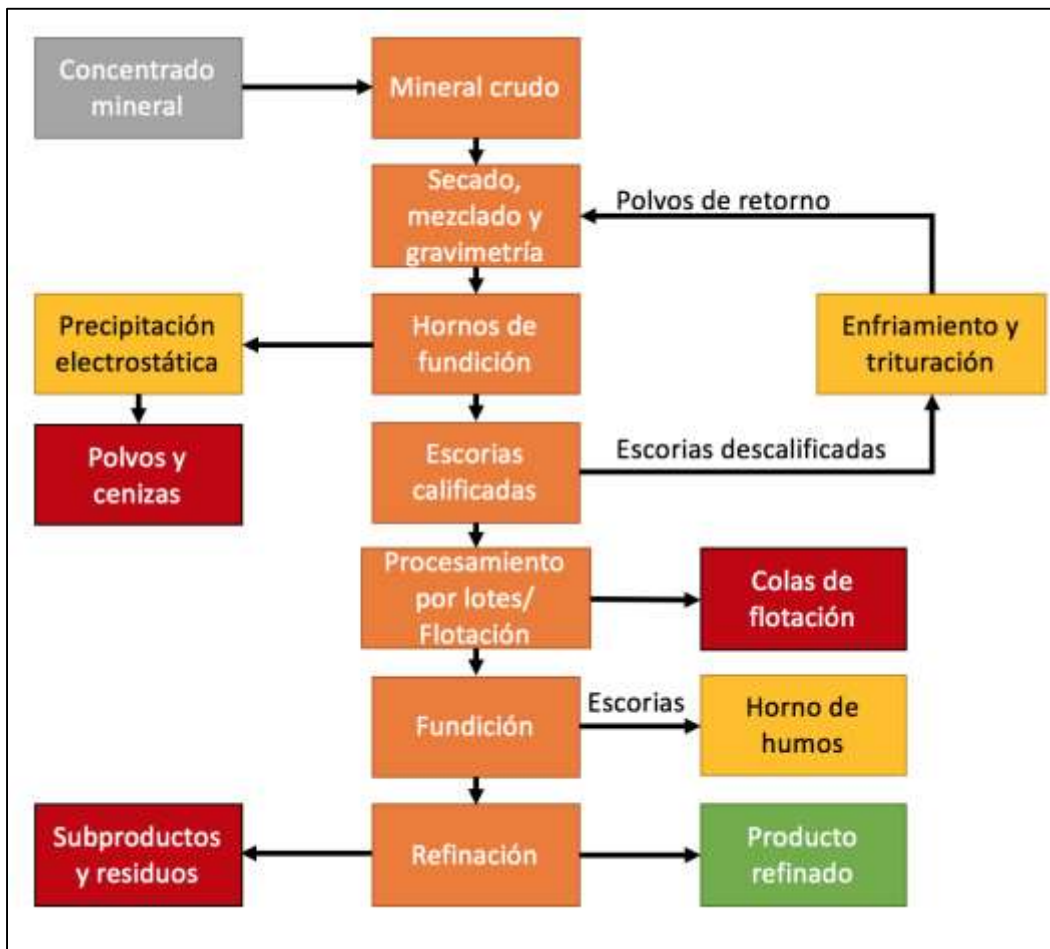


Figura 7. Etapas generales de procesamiento de minerales.

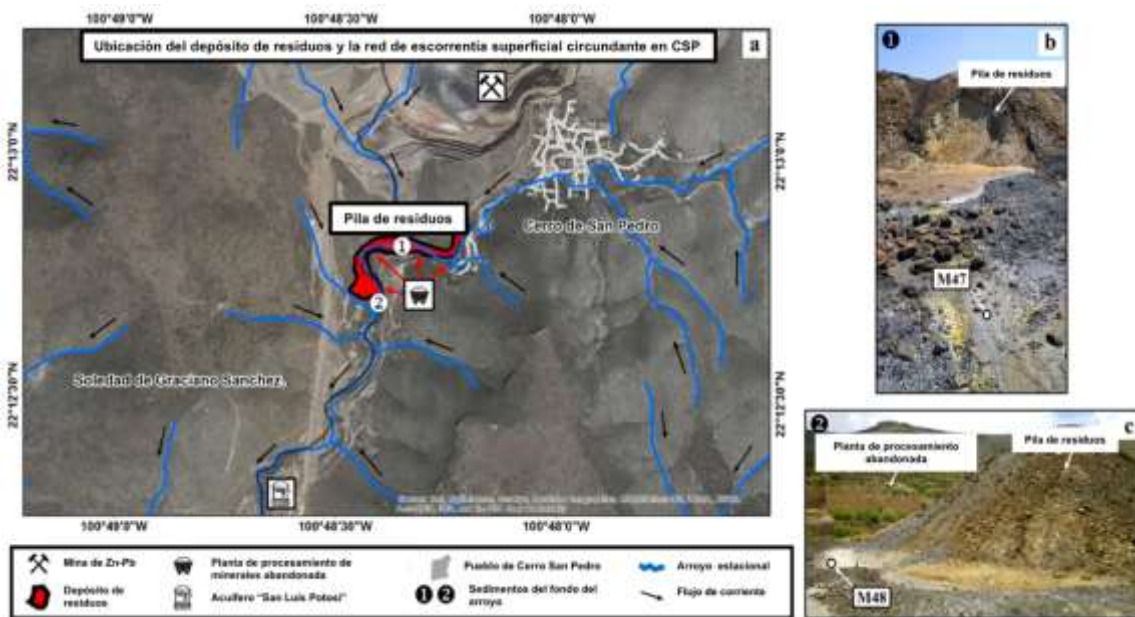
En todos los casos, las muestras fueron trituradas, secadas en estufa a ~40°C durante varios días, tamizadas (<45 µm) y homogeneizadas antes de su respectiva caracterización fisicoquímica y mineralógica.

### 3.1.2 Procedimiento de digestión

Para evaluar la presencia y determinar la concentración de TI, las 63 muestras se sometieron a un procedimiento de digestión ácida pseudo-total con *agua regia* (de aquí en adelante, se referirá como “total”). Este procedimiento se considera



adecuado para estudios ambientales ya que pretende investigar la cantidad de elementos traza que se pueden liberar en condiciones ambientales comunes respecto a parámetros como pH, temperatura y presión (Rieuwerts et al., 2014). Brevemente, 0.5 g de muestra se mezclaron con 10 mL de *agua regia* (7.5 mL HCl y 2.5 mL HNO<sub>3</sub> concentrados) en vasos de teflón y digeridos a 120° C en un horno de digestión microondas (CEM-Mars X) durante 30 minutos. Las soluciones ácidas obtenidas se filtraron con papel de filtro No. 42 (Whatman), se llevaron a 50 mL con agua ultra pura (18.2 MΩ) y se refrigeraron a 4°C hasta su análisis por ICP-MS. Además, para el control de calidad, se utilizó el material SRM 2710 (Montana Soil) del National Institute of Standards and Technology (USA) como referencia (1.3 mg kg<sup>-1</sup> TI). Todos los experimentos se realizaron por triplicado.



**Figura 8.** Imágenes digitales del área estudiada en Cerro San Pedro (CSP) donde (a) indica la ubicación de la pila de residuos (muestra M46) y las escorrentías (muestras M47 y M48) cuyo cauce se direcciona a cuerpos de agua; (b-c) área de procesamiento de minera abandonada en San Luis Potosí, México.

Todas las determinaciones de TI en las muestras recolectadas se realizaron mediante ICP-MS. La técnica de ICP-MS trabaja bajo los principios de la excitación



atómica. Una solución es bombeada dentro de un ambiente térmico, y un sistema de nebulización forma una nube de elementos totalmente atomizados que son excitados por medio de un proceso de colisión, el cual eleva a los electrones a un estado excitado, y posteriormente son separados según su relación carga/masa. Esta señal es detectada por un espectrómetro. La técnica de ICP-OES resulta similar, sin embargo, se diferencia en que una vez formados los iones, conforme los átomos regresan a su estado estable, una señal de radiación característica es emitida y es este el parámetro detectado y medido.

Se llevaron a cabo diluciones de 1:9 (w/w) para asegurar que la concentración de las muestras estuviese dentro del rango apropiado para los estándares empleados en el análisis. Adicionalmente se realizaron curvas de calibración que se midieron antes y después de cada serie de muestras, incluyendo los blancos, además de chequeos de calibración cada 10 muestras para evaluar la exactitud de los resultados. Las soluciones de calibración fueron preparadas a partir de la misma matriz de soluciones estándar certificadas. Los blancos fueron analizados para corregir los efectos de fondo presentados por el equipo. Cada valor reportado es el promedio de tres análisis realizados, se registró <5% de diferencia para cada muestra, y <2% de diferencia relativa para los estándares de control utilizados. Los análisis separados de muestras duplicadas presentaron una diferencia de ~5% para cada elemento. Los límites de detección mostraron que se podían detectar concentraciones en el rango de unos pocos  $\mu\text{g L}^{-1}$  de cada elemento. Las concentraciones promedio se obtuvieron a partir de tres mediciones consecutivas en los equipos (dependiendo del caso) ICP-MS Thermo X series 2 e ICP-OES iCAP 7000 series modelo iCAP 7400 duo marca Thermo Scientific del Instituto de Geología de la UASLP.

### 3.1.3 Procedimiento de extracción secuencial

El contenido total de un elemento es, únicamente, un parámetro de referencia para la evaluación de su comportamiento potencialmente tóxico y el riesgo potencial que

implica. La concentración “disponible” de un elemento es un estimado de la fracción del elemento, el cual se presenta como iones libres, complejos solubles o en formas fácilmente disponibles. La disponibilidad se ve afectada por muchos factores incluyendo pH, potencial redox, nivel de macronutrientes, contenido de agua disponible y temperatura (Alloway, 2013). El fraccionamiento de elementos traza en matrices sólidas utilizando procedimientos de extracción secuencial junto con la medición de su contenido total se realiza con el objeto de identificar las especies químicas en las que el elemento traza se encuentra presente en las distintas matrices del medio. Por tanto, el transporte, movilidad y toxicidad potencial del elemento traza dependen no sólo de su concentración, sino también de su distribución entre las distintas fracciones de la matriz donde se encuentra.

Con el objetivo de identificar a qué fases minerales de las muestras investigadas se encuentra asociado principalmente el TI, se sometió a un procedimiento de extracción secuencial (Tabla 4) a aquellas muestras que presentaron un contenido total de TI mayor a  $10 \text{ mg kg}^{-1}$ , determinado previamente por medio de la digestión con *agua regia* (Tabla 5). Además, los sedimentos (0-5 cm de profundidad) adyacentes a los residuos también se emplearon para el estudio del fraccionamiento de TI.

Se utilizó como base el procedimiento estándar BCR y, debido al origen de las muestras, se añadió una etapa adicional para determinar el contenido de TI asociado a fases minerales pobremente cristalinas o amorfas, principalmente de oxihidróxidos e hidroxisulfatos metálicos (Fe, Mn) (Tabla 4) (Caraballo et al., 2009). El procedimiento de extracción secuencial se realizó como se describe a continuación:

**Tabla 4.** Agentes químicos y condiciones experimentales para el fraccionamiento de TI utilizados en este estudio<sup>a</sup>, basados en 0.5 g de peso inicial de muestra.

Fracción	Definición	Fases de segmentación	Condiciones de extracción
F1	Intercambiable/extraíble con ácido	Cationes solubles e intercambiables, carbonatos	20 mL de 0.11 M CH <sub>3</sub> COOH (pH~3), agitado durante 16 h a temperatura ambiente
F2	Reducible amorfa	Oxihidróxidos y oxihidroxisulfatos amorfos de Fe y Mn	20 mL de 0.25 M NH <sub>2</sub> OH·HCl (pH 1.5), agitado durante 16 h a temperatura ambiente
F3	Reducible cristalina	Oxihidróxidos cristalinos de Fe y Mn	20 mL de 0.5 M NH <sub>2</sub> OH·HCl en 25% CH <sub>3</sub> COOH (pH 3, buffer), agitado durante 30 minutos (en oscuridad) a 90°C
F4	Oxidable	Materia orgánica y sulfuros	(Doble) 10 mL de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (30%), a 85°C, agitación intermitente durante 2h hasta su evaporación.  25 mL de 1 M CH <sub>3</sub> COONH <sub>4</sub> (pH 2), agitado durante 16 h a temperatura ambiente
R	Residual	Aluminosilicatos y otros minerales cristalinos	Se asume como la diferencia entre la concentración total determinada por digestión con <i>agua regia</i> y la suma de las cuatro fracciones previas.

<sup>a</sup> Procedimiento basado en Ure et al. (1993) con un paso intermedio adicional tomado de Caraballo et al. (2009).

- **Fracción intercambiable (F1):** Se añadieron 20 mL de una solución 0.11 M de CH<sub>3</sub>COOH (pH ~3) a 0.5 g de muestra en tubos de polietileno de 50 mL y se mantuvo en agitación a 30 rpm durante 16 h. La suspensión resultante se centrifugó a 3000 rpm durante 15 minutos y se filtró a través de filtros de membrana PVDF de 0.45 µm. El sobrenadante se transfirió a un tubo de polietileno, se acidificó con HNO<sub>3</sub> y se almacenó a 4 °C hasta su posterior análisis por ICP-MS. El residuo sólido resultante se lavó dos veces con 10 mL de agua ultra pura (18.2 MΩ) antes de ser usado para la siguiente etapa de extracción.

- **Fracción reducible amorfa (F2):** Al residuo sólido de la fracción F1 se le añadieron 20 mL de una solución 0.25 M NH<sub>2</sub>OH·HCl en 0.10 M HCl (pH 1.5) y se llevó a 60 °C en baño maría con agitación manual intermitente durante 2 h. La

suspensión resultante siguió el mismo esquema de separación del sobrenadante y residuo sólido que la F1.

- **Fracción reducible cristalina (F3):** Al residuo sólido de la fracción F2 se le añadieron 20 mL de una solución 0.5 M  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$  en 25%  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (pH 3) y se llevó a 90 °C en baño maría durante 3 h con agitación manual intermitente. La suspensión resultante siguió el mismo esquema de separación del sobrenadante y residuo sólido que la F1.

- **Fracción oxidable (F4):** Al residuo sólido proveniente de la fracción F3 se le añadieron 10 mL de una solución 30%  $\text{H}_2\text{O}_2$  y se calentó a 85 °C durante 2h hasta evaporación. A continuación, se agregaron 25 mL de una solución 1.0 M  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  y se mantuvo en agitación a temperatura ambiente durante 18 h. La suspensión resultante siguió el mismo esquema de separación del sobrenadante que la F1.

- **Fracción residual (R):** La fracción residual se calculó como la diferencia entre la concentración total del TI extraído por digestión con *agua regia* y la suma de las concentraciones de TI en las cuatro fracciones (F1+F2+F3+F4).

Por último, al igual que en los experimentos de digestión, se empleó el material NIST SRM 2710 (Montana Soil) como referencia. Todos los experimentos se realizaron por triplicado. En todos los casos, la medición del contenido de TI presente en cada fracción extraída se realizó mediante ICP-MS bajo el protocolo previamente detallado en la sección 3.1.2 *Procedimiento de digestión*.

#### 3.1.4 Caracterización fisicoquímica y mineralógica

Además del análisis de contenido total de TI, se realizó también el análisis geoquímico de elementos mayoritarios por medio de espectroscopía de Fluorescencia de Rayos X (FRX) (Olympus DELTA Professional), del Instituto de Metalurgia de la UASLP, equipado con un tubo de ánodo de rayos X Rh, con un haz dual de energía mayor a 40 KeV (165 eV de resolución) y un detector de corriente

de silicio. Se colocó un gramo de polvo de cada muestra en los portamuestras correspondientes y se cubrieron con una película Mylar®. El objetivo de realizar el análisis de FRX es el de conocer la composición elemental de materiales midiendo la fluorescencia de rayos X característica que emite cada muestra cuando es alcanzada por un haz de rayos X (Essington, 2003). La reproducibilidad de las mediciones se aseguró con la repetición por triplicado de los análisis y utilizando los materiales de referencia SRM 2710a y 2711 procedente del National Institute of Standards and Technology (NIST, USA), y OREAS 111b (Orea Research and Exploration Pty Ltd, Australia, (Hamlyn, 2009).

Para determinar las fases minerales cristalinas presentes en cada muestra, y posteriormente poder correlacionar el contenido de TI y sus asociaciones, se realizó la difracción de rayos X (DRX) en las muestras seleccionadas anteriormente por tener el mayor contenido de TI ( $> 10 \text{ mg kg}^{-1}$ ). Esta técnica consiste en emitir electrones desde una fuente de energía que chocan con los electrones que residen en los orbitales electrónicos del material analizado, desplazando a los electrones de los orbitales y dejando vacantes. Los electrones de la capa externa se desplazan para llenar estas vacantes. La energía perdida por estos electrones de reemplazo se libera y emite una radiación característica, la cual es medida e identificada (Essington, 2003). Para ello, se realizó el procedimiento estándar DRX en el que las muestras preparadas se montaron en portamuestras de aluminio. Las mediciones fueron hechas en un difractómetro Bruker D8, en el Instituto de Metalurgia de la UASLP, operado con voltaje de aceleración de 40 kV, corriente de filamento de 35 mA y utilizando radiación de  $\text{CuK}\alpha$  y un cromatógrafo de grafito. Las muestras se examinaron en el ángulo  $2\theta$  en el rango  $2-70^\circ$ , con step  $0.02^\circ$  y tiempo de paso de 0.3 s. La identificación de las fases minerales se realizó con la base de datos PDF-2 utilizando el software de difracción DIFFRAC.EVA.4.2.1V.

Se analizó la morfología y la textura de superficie de las muestras utilizando MEB, del Instituto de Metalurgia de la UASLP, con el detector de electrones retrodispersados (BSE) y con la señal de electrones secundarios (SEI). Esta técnica

permite el análisis elemental y morfológico de cualquier material que pueda soportar vacío. La interacción entre el haz de electrones y el material de estudio resulta en la emisión de partículas, que son posteriormente recolectadas en un detector para producir información acerca de la superficie. El producto final de la colisión del haz de electrones con la superficie es una imagen de la superficie del material de estudio. A su vez, los átomos de la superficie del material son excitados por el haz de electrones emitiendo longitudes de onda específicas de rayos X que son característicos de cada elemento, de tal manera que se puede determinar la composición de la muestra. Las muestras fueron secadas en horno durante toda la noche a  $\sim 50$  °C, se ensamblaron en una resina epoxi de baja viscosidad (EpoThin™ 2), y se pulieron con un set de lijas gradualmente cada una más fina, utilizando como lubricante una emulsión de aceite/agua de baja viscosidad. Las muestras fueron observadas en un microscopio Jeol-JSM-6610LV equipado con un filamento de tungsteno y un detector de rayos X Oxford 20 mm<sup>2</sup> X-Max SDD. Se realizaron, también, análisis de microsonda y perfiles en microsonda con un sistema microanalítico de espectrometría de dispersión por rayos X (EDS) EDAX DX4i en el MEB con una resolución de 3.0 nm (30 kV). Las condiciones de operación utilizadas en el microscopio y el sistema analítico fueron las siguientes: un rango de ángulo de inclinación de  $-10$  a  $+90^\circ$ , voltaje de aceleración de 30 kV, distancia de trabajo de 10 mm y rango de corriente de 1pA-1  $\mu$ A.

### *3.2 Retención de TI en minerales secundarios*

En el presente trabajo se propuso el uso de fases minerales secundarias presentes comúnmente en zonas impactadas por actividades minero-metalúrgicas para evaluar los principales mecanismos de retención del TI: incorporación estructural y adsorción superficial. Para ello, en función de los resultados obtenidos en las muestras naturales, se llevaron a cabo ensayos de (ad)sorción y desorción de TI en dos fases secundarias seleccionadas: jarosita y birnessita. Además, para estudiar el comportamiento del TI durante la formación de fases secundarias se realizaron las respectivas síntesis de jarosita y birnessita añadiendo distintas cantidades de TI

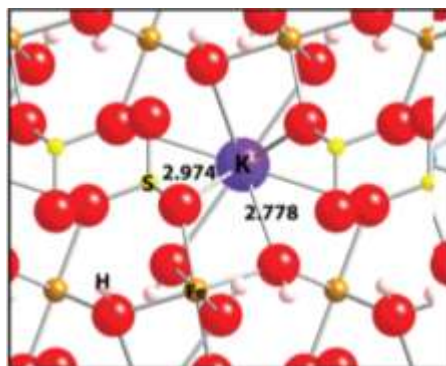
en la solución inicial. A continuación, se presenta a detalle la metodología de los experimentos realizados.

### 3.2.1 Materiales sintéticos

#### Jarosita

Es un mineral muy común en zonas de oxidación de depósitos de sulfuros o en suelos ácidos. En la industria metalúrgica su precipitación es altamente utilizada para el control de hierro y otras impurezas indeseadas como, por ejemplo, arsénico (Ahoranta et al., 2016).

Se sintetizó la jarosita por medio del método de Dutrizac (1997) para obtener una fase cuya fórmula teórica corresponde a  $KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$  (Figura 9). Para ello se añadió 0.180 M KCl a una solución de 0.325 M  $Fe_2(SO_4)_3$ , ajustando el pH en el rango de 1.2 – 1.5 con 0.1 M NaOH, y se agitó por un periodo de 24 h a 95 °C en un reactor con baño de temperatura controlada (Figura 10). El precipitado obtenido se lavó con 1 L de agua ultra pura (18.2 MΩ), se filtró (Whatman #42) y se secó durante 8 h a ~40 °C. La fase obtenida se caracterizó mediante DRX, MEB, digestión total y análisis por ICP-OES para conocer los contenidos elementales totales.

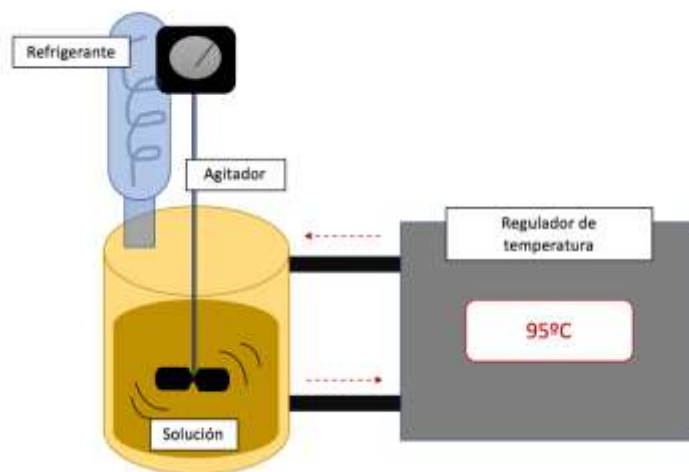


**Figura 9.** Estructura cristalina de K-jarosita en el que  $K^+$  ocupa el sitio A en la estructura de la jarosita de tipo  $AB_3(SO_4)_2(OH)_6$ , donde el sitio B es ocupado por  $Fe^{3+}$  (Zahrai et al., 2013).

En la realización de la síntesis de TI-jarosita se siguió el mismo método que para la jarosita con el fin de obtener una fase de la forma  $MFe_3(SO_4)_2(OH)_6$  donde  $M = TI$ . Se añadieron concentraciones crecientes de  $Tl^+$  (0.045, 0.09, 0.18 M  $TlNO_3$ ) en la



solución inicial equivalentes al 25, 50 y 100% del valor estequiométrico del  $K^+$  a una solución de 0.325 M  $Fe_2(SO_4)_3$ , para estudiar la capacidad de incorporación de TI en la estructura, ajustando el pH en el rango de 1.2 – 1.5 con 0.1 M NaOH, y se agitaron por un periodo de 24 h a 95 °C en un reactor con baño de temperatura controlada. El precipitado obtenido fue lavado con 1 L de agua ultra pura (18.2 M $\Omega$ ), filtrado (Whatman #42) y secado durante 8 h a 40 °C.



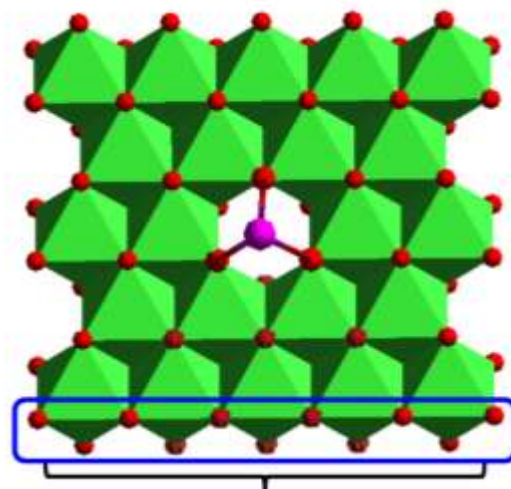
**Figura 10.** Esquema del arreglo del equipo de síntesis de jarosita.

### **Birnessita**

Los óxidos de manganeso son minerales sumamente importantes y de interés ambiental debido a que sus estructuras cristalinas tienen capacidades de adsorción y oxidación. Por lo tanto, la birnessita natural juega un rol esencial en el control del comportamiento geoquímico de muchos elementos traza en ambientes acuáticos y terrestres, y esto es atribuido principalmente a los defectos estructurales en forma de sustituciones isomórficas de  $Mn^{3+}$  y vacantes de  $Mn^{4+}$ , los cuales resultan ser sitios de adsorción de cationes debido a un déficit de carga positiva (Figura 11). La fase mineral está conformada por capas empaquetadas de octaedros de  $MnO_6$  que comparten bordes entre sí, y las capas a su vez se encuentran separadas por una monocapa de moléculas de agua (Kwon et al., 2013; Wang et al., 2012). La



birnessita es el óxido de manganeso más común en el medio ambiente y se encuentra en tamaños de partícula a escala nanométrica. La birnessita sintética ha sido estudiada ampliamente porque representa el comportamiento de materiales naturales de composición similar (Manning et al., 2002).



**Figura 11.** Vista superior del esquema de una capa de una birnessita mostrando el sitio vacante en el cual un catión puede ocupar la región entre las capas (Villalobos et al., 2014).

Se sintetizó birnessita utilizando el método de McKenzie (1971) acondicionado por Wang et al. (2012). Brevemente, se añadieron 45 mL de una solución 6 M HCl, a 0.7 mL por minuto, a 400 mL de una solución 0.45 M  $\text{KMnO}_4$  a punto de ebullición. Inmediatamente después de agregar el HCl a la solución, se bajó la temperatura y se mantuvo a 60 °C durante 12 h. El precipitado obtenido se lavó con 1 L de agua ultra pura (18.2 M $\Omega$ ), se filtró (Whatman #42) y secó durante 8 h a 40 °C.

En la síntesis de TI-birnessita se siguió el mismo método que para la birnessita, en donde además se añadieron concentraciones crecientes de TI(I) (0.05, 0.025 y 0.1 M  $\text{TINO}_3$ ) en la solución inicial equivalentes al 6%, 12% y 25% del valor estequiométrico del  $\text{K}^+$ . El precipitado obtenido se lavó con 1 L de agua ultra pura (18.2 M $\Omega$ ), se filtró (Whatman #42) y secó durante 8 h a 40 °C.

**Tabla 5.** Agentes químicos y condiciones de trabajo empleadas en las síntesis de fases secundarias jarosita y birnessita.

<b>Fase sintética</b>	Jarosita $[KFe_3(SO_4)_2(OH)_6]$ (Dutrillac, 1997)	Birnessita $[MnO_xnH_2O]$ (McKenzie, 1971)
<b>Agentes químicos</b>	0.180 M KCl, 0.325 M $Fe_2(SO_4)_3$ , 0-10 mL 0.1 M NaOH para ajuste de pH	0.45 M $KMnO_4$ , 6 M HCl (0.7 mL/min)
<b>Condiciones de trabajo</b>	pH 1.2 – 1.5 Temperatura 95°C Agitación durante 24 h	Temperatura de ebullición y posteriormente ~60°C Agitación durante 12 h

### 3.2.1.1 Caracterización de las fases sintéticas

En todos casos, tanto las fases sintéticas puras (jarosita y birnessita) como aquellas a las que se añadió TI (TI-jarosita y TI-birnessita) fueron caracterizadas fisicoquímica y mineralógicamente siguiendo los procedimientos indicados en las secciones 3.1.2 y 3.1.4, con el fin de comprobar que se tratase de la fase deseada.

Las fases sintéticas también se estudiaron mediante espectroscopía infrarroja (FTIR) en un espectrómetro Nicolet iS10, en la Facultad de Ingeniería de la UASLP, para determinar posibles variaciones estructurales como consecuencia de la presencia de TI. La metodología de este equipo consiste en la emisión de radiación infrarroja de entre 10,000 a 100  $cm^{-1}$  a través de la muestra de interés en la que cierta cantidad de radiación se absorbe o atraviesa. La radiación absorbida se convierte en energía vibracional por las moléculas de las muestras. La señal resultante en el detector se presenta como un espectro, usualmente en el rango de 4,000 a 400  $cm^{-1}$  que es característico para distintos grupos funcionales, lo cual permite la identificación química de la muestra. Brevemente, unos pocos miligramos

de muestra finalmente molida se colocaron sobre un cristal de diamante formando una película uniforme recubriendo la totalidad del cristal con ayuda de un dispositivo de alta presión. Posteriormente se tomaron espectros de las muestras como el promedio de 32 escaneos agregados con una resolución de  $2 \text{ cm}^{-1}$ , usando el espectro del cristal limpio como valor de fondo. Se corrigieron todos los espectros antes de su interpretación utilizando la herramienta de corrección de línea base. Por último, la posición de los picos correspondientes a las bandas de absorción se determinó utilizando el software Omnic v.9.

### 3.2.2 Adsorción de TI en fases minerales.

#### 3.2.2.1 Cinéticas de adsorción

Se realizó el estudio de la cinética de adsorción con el objeto de establecer el tiempo óptimo de contacto. Para ello se añadió 1 g de sorbente a 25 ml de una solución 1 mM TI en tubos de plástico de 50 mL y se agitaron durante distintos periodos de tiempo: 5, 10, 15, 30, 60, 120, 240, 960 y 1440 minutos, sin ajustar el pH ni la temperatura. Posteriormente las suspensiones se centrifugaron a 3000 rpm durante 15 minutos, se filtraron con papel de filtro #42 (Whatman), se acidificaron con  $\text{HNO}_3$  y se guardaron en refrigerador hasta su análisis por ICP-OES.

#### 3.2.2.2 Isotermas de adsorción

Cuando se estudia la retención de un soluto en partículas sólidas, la concentración remanente del soluto en el compuesto C (mol/L o kg/L) puede ser comparada con la concentración de este compuesto retenida en las partículas sólidas Q (mol/kg o kg/kg). La relación  $Q=f(C)$  se llama isoterma de adsorción (Limousin et al., 2007). Una isoterma de adsorción entonces, es útil para establecer la afinidad de la sustancia con cada material utilizado como adsorbente bajo las condiciones químicas impuestas (Essington, 2003).

La adsorción fue estudiada en función del pH (2 y 6) para simular 2 escenarios diferentes: condiciones características de DAM (pH 2) y condiciones de neutralización mediante el incremento de pH (pH 6), debido a que las condiciones de acidez influyen directamente en la reactividad de la superficie de los minerales secundarios. Los ensayos de adsorción se llevaron a cabo por triplicado, añadiendo 1 g de jarosita o birnessita a tubos de plástico de 50 mL con distintas concentraciones crecientes de TI en el rango de 50 a 1000 mg L<sup>-1</sup> TI, utilizando soluciones 0.1 M HNO<sub>3</sub> y 0.1 M NaOH para ajustar al pH adecuado, y las suspensiones se agitaron a 30 rpm durante 1 h. Se centrifugaron a 3000 rpm durante 15 minutos; se filtraron con filtros de PVDF de 0.45 μm (Acrodisc), se acidificaron con HNO<sub>3</sub> y se almacenaron a 4 °C hasta el análisis de contenido total de TI por ICP-OES. En todos los casos, la cantidad de TI retenido por las fases sólidas se obtuvo por diferencia entre la cantidad añadida inicialmente y la obtenida en equilibrio en la solución. Las isotermas de adsorción correspondientes fueron estudiadas al ajustar los datos experimentales obtenidos al modelo de Langmuir (1).

Ecuación de Langmuir:

$$S = \frac{Qk_L C}{1+k_L C} \quad (1)$$

donde S es la cantidad del elemento adsorbido por el adsorbente (mmol kg<sup>-1</sup>), C es la concentración de adsorbato en equilibrio en la solución (mmol L<sup>-1</sup>), Q es sorción máxima (mmol kg<sup>-1</sup>) y K<sub>L</sub> (L mmol<sup>-1</sup>) es una constante relacionada a la afinidad de la adsorción.

### 3.2.2.3 Desorción de TI retenido en fases minerales.

Con el objeto de evaluar la estabilidad y efectividad de la retención de TI en las fases minerales, se llevó a cabo un estudio de desorción (Deng et al., 2016). Para ello, se utilizaron las fases sólidas remanentes de la interacción con las soluciones de mayor concentración (1000 mg L<sup>-1</sup>) en los experimentos previos de isotermas de adsorción. Los sólidos remanentes se lavaron con ~250 mL de agua ultra pura (18.2 MΩ), se secaron en estufa a ~50°C durante 48 h. Posteriormente, a 0.5 g de cada muestra

se le añadieron 25 mL de una solución 0.01 M  $\text{NaNO}_3$ . Las suspensiones se agitaron durante 1 h a temperatura ambiente, se centrifugaron a 3000 rpm durante 15 minutos para después ser filtrados con filtros PVDF de 0.45  $\mu\text{m}$  (Acrodisc), se acidificaron con  $\text{HNO}_3$  y se guardaron en refrigerador hasta su análisis por ICP-OES. A partir de los resultados obtenidos, se calculó el porcentaje de TI desorbido respecto a la cantidad previamente retenida.

#### **4. Resultados y discusión sobre la movilidad de Tl en el medio ambiente.**

##### *4.1 Presencia de Tl en muestras procedentes de la industria minero-metalúrgica.*

##### **4.1.1 Contenido total de Tl en muestras procedentes de la industria minero-metalúrgica.**

Se analizó el contenido de Tl en las 63 muestras recolectadas de diferentes sitios de actividades minero-metalúrgicas, de las cuales 48 mostraron contenidos de Tl superiores a  $0.01 \text{ mg kg}^{-1}$  (Tabla 6). Cabe mencionar que estos valores fueron obtenidos a partir de la digestión con *agua regia* y, como se mencionó anteriormente, representan la cantidad de Tl que puede ser potencialmente liberado bajo condiciones naturales (Escarré et al., 2011; Anagboso et al., 2013; Rieuwertts et al., 2014). Asimismo, se analizó el estándar Montana Soil 2710 (NIST) empleando el mismo procedimiento que el realizado en las muestras, obteniendo como resultado una concentración de Tl de  $0.71 \text{ mg kg}^{-1}$  (Tabla 6), valor que se encuentra dentro del rango de concentración certificado. Con lo anterior, se corroboró la validez de los procedimientos de digestión y determinación de Tl por ICP-MS utilizados en las muestras minero-metalúrgicas bajo las condiciones experimentales de esta Tesis.

Las muestras de minerales, subproductos y, particularmente, residuos de sitios impactados por actividades minero-metalúrgicas analizadas en este estudio presentaron un alto contenido de Tl en comparación con la concentración promedio en la corteza terrestre o  $0.49\text{-}1 \text{ mg kg}^{-1}$  (Peter y Viraraghavan, 2005; Kabata-Pendias, 2011). El contenido de Tl correspondiente a cada muestra varía dependiendo del distrito minero, tipo de mineral, y etapa del proceso, y son comparables con otros valores de Tl reportados previamente en distintos lugares del mundo, como Polonia (Lis et al., 2003; Karbowska et al., 2014), España (Alastuey et al., 1999; Gómez-González et al., 2015b; López-Arce et al., 2017), y China (Xiao et al., 2012; Yang et al., 2009; Liu et al., 2016).

**Tabla 6.** Contenido de TI en las muestras recolectadas de actividades minero-metalúrgicas en diferentes zonas de México, determinado por ICP-MS.

Código	Muestra	Concentración de TI <sup>a</sup> (mg kg <sup>-1</sup> )
<b>Baja California</b>		
M5	Mineral crudo rico en Ag	0.50–0.57
<b>Estado de México</b>		
M35	Mineral rico en Au–Ag	11.1
M36*	Concentrado de mineral de Au–Ag	78.5
M37	Colas de flotación ricas en Au–Ag	5.43
<b>Guanajuato</b>		
M1	Mineral crudo rico en Au–Ag	0.41
M2	Concentrado de Au–Ag	0.61–1.70
M3	Colas de flotación de Au–Ag	0.28
<b>Jalisco</b>		
M14	Concentrado mineral de Pb–Ag	0.62
M15	Concentrado mineral de Pb–Zn–Ag	0.89
M16	Sulfuros y óxidos de mineral de Pb–Zn–Ag	0.50
<b>Michoacán</b>		
M8	Mineral crudo de Ag procedente de depósitos As–Sb–Pb	5.39
<b>Morelos</b>		
M22*	Óxidos de mineral rico en Au–Ag	45.6
<b>Oaxaca</b>		
M17	Mineral crudo rico en Pb–Zn–Cu	0.57
M18	Concentrado mineral de Cu	4.31
M19	Concentrado mineral de Pb	5.20
M20	Concentrado mineral de Zn	1.10
M21	Colas de flotación ricas en Pb–Zn–Cu	0.30
<b>San Luis Potosí</b>		
M6	Mineral crudo rico en Cu	0.46–0.53
M7	Concentrado de Ag procedente de mineral de Cu	2.33–2.42
M25	Mineral rico en Zn–Pb–Cu–Au	0.13
M26	Colas de flotación ricas en Zn–Pb–Cu–Au	0.08
M27	Desechos de mineral de Zn–Pb	1.47
M28*	Cenizas de mineral de Zn–Pb	49.6
M29	Cenizas de mineral rico en Zn	1.82
M41	Concentrado mineral rico en Zn procedente de depósitos de Cu–Zn	1.26

M42	Residuos ricos en jarosita procedentes de fundición de Cu–Zn	7.29
M43	Cenizas de Cu–Zn	1.71
M44	Subproducto refinado rico en Cu	9.96
M45*	Subproducto refinado rico en Cd	169.8
M46*	Pila de residuos de minerales de Zn–Pb–Cu (CSP)	199.7
M47*	Sedimento (Zn–Pb área de procesamiento, CSP)	5.45
M48*	Sedimento (Zn–Pb área de procesamiento, CSP)	5.90
<b>Sonora</b>		
M24	Molybdenita de depósitos de Cu	1.12–3.23
<b>Zacatecas</b>		
M4*	Mineral crudo rico en Ag	12.6
M9	Primera flotación de Cu	0.29
M10	Segunda flotación de Cu	0.32
M11	Tercera flotación de Cu	0.43
M12	Concentrado mineral de Cu	0.95–1.03
M13	Colas de flotación de Cu	0.14–0.20
M23	Mineral crudo rico en Zn–Pb–Ag	1.42–374
M30	Óxidos de depósitos de Pb–Zn–Cu–Ag	0.40–0.52
M31	Sulfuros de depósitos de Pb–Zn–Cu–Ag	0.74–1.92
M32	Concentrado mineral de Pb	3.32
M33	Concentrado mineral de Zn	0.82
M34	As procedente de depósito mineral de Pb–Zn–Cu–Ag	1.71–3.30
M38	Mineral crudo rico en Pb–Zn–Ag	0.41
M39	Concentrado mineral de Ag	1.18
M40	Colas de mineral de Pb–Zn–Ag	0.29
SRM	NIST 2710 <sup>b</sup>	0.71 (0.50–0.76)

\* Muestras seleccionadas para su estudio posterior.

<sup>a</sup> La concentración de TI fue medida por ICP-MS después de la digestión con agua regia realizada por microondas.

<sup>b</sup> En paréntesis, el rango de recuperación de la muestra estándar SRM 2710 Montana soil certificada por el National Institute of Standards and Technology (NIST)

En general, los concentrados de minerales tienen un mayor contenido de TI que los minerales naturales y los residuos, tal y como se observa en las muestras M1 a M3 (mineral crudo, concentrado y colas de flotación de mineral de Au-Ag), M17 a M21



(mineral crudo y concentrados de Cu, Pb y Zn), y M35 a M37 (mineral crudo, concentrado y colas de flotación de Au-Ag) procedentes de los distritos mineros Guanajuato, Oaxaca y Estado de México, respectivamente. Estos resultados confirman que el contenido de Tl generalmente aumenta durante los procesos de flotación y coincide con la información reportada por Karbowska et al. (2014) y Liu et al. (2016) con respecto a los contenidos de Tl presentes en el mineral crudo y procesado. Asimismo, los resultados presentados en la Tabla 6 muestran claramente la presencia de Tl en depósitos de sulfuros polimetálicos junto con otros metales y metaloides como Zn, Cu, Pb, Ag, Sb o As debido a las propiedades calcófilas del Tl (Peter y Viraraghavan, 2005). Por ejemplo, se encontraron concentraciones similares de Tl a las mostradas en la Tabla 6 en pirita y cinabrio (24.7 y 152 mg kg<sup>-1</sup>, respectivamente) de depósitos de Hg en Guangxi, China (Xiao et al., 2012); en galena, esfalerita y pirita (1.2, 1.6 y 9.2 mg kg<sup>-1</sup>, respectivamente) en depósitos de Sb en Hunan, China (Zhou et al., 2011); o en blenda y galena (10.1 y 7.3 mg kg<sup>-1</sup>, respectivamente) en depósitos de Zn–Pb en Polonia (Karbowska et al., 2014).

En general, se considera que contenidos de Tl mayores a 1 mg kg<sup>-1</sup> en muestras sólidas son potencialmente contaminantes y representan un peligro para la salud humana y el medio ambiente (Kabata-Pendias, 2011). Por ello, esta concentración está propuesta como la concentración máxima permisible (MAC, por su nombre en inglés) para muestras naturales sólidas de relevancia ambiental (Kabata-Pendias, 2011). En esta tesis, 28 de las 48 muestras con contenido de Tl presentan una concentración mayor al valor MAC, entre ellas los sedimentos próximos a los residuos de la antigua planta de procesamiento de Zn–Pb, en el distrito minero histórico de Cerro San Pedro (M47-M48, Tabla 6, Figura 8). De acuerdo a los resultados, los subproductos y residuos obtenidos tras el procesamiento de minerales de Zn-Pb-Cu contienen por lo general, mayores contenidos de Tl que aquellas fracciones procedentes del procesamiento de minerales de Au–Ag. De hecho, la muestra con el mayor contenido de Tl de todas las analizadas en este

estudio corresponde a la recolectada en la pila de residuos de Zn–Pb en CSP (M46, 199.7 mg kg<sup>-1</sup>), seguida por un subproducto obtenido en una planta de fundición de Cu–Zn (M45, 169.8 mg kg<sup>-1</sup>) (Tabla 6). Aunque la mayor fuente de TI se asocia a depósitos ricos en sulfuros, el TI también se puede encontrar asociado con oxihidróxidos metálicos como consecuencia de la oxidación de sulfuros de Fe que contienen TI (Kazantzis, 2000; Vaněk et al., 2013; Gomez-Gonzalez et al., 2015b; López-Arce., 2017), caso que se presenta en la muestra M22, mineral rico en Au y Ag procedente de Temixco, Morelos (Tabla 6, Figura 6), en la que altas cantidades de TI se asociaron a oxihidróxidos de Fe, como se discute en la sección 4.1.2 *composición química y mineral*.

Cuando los sulfuros minerales son expuestos a altas temperaturas (900-1200°C) durante procesos de tostado o fundición, el TI se puede movilizar y transformarse en su forma gaseosa (se volatiliza) debido a sus bajos puntos de fusión y de ebullición. Posteriormente, al entrar a la chimenea y disminuir la temperatura, se condensa parcialmente en la superficie de las cenizas. Por ello, los subproductos obtenidos durante la fundición de sulfuros, como escorias, cenizas y polvos, pueden contener cantidades significativas de TI, lo cual facilita su movilización (Nriagu, 1998; Liu et al., 2016). Esto puede atribuirse a la estructura superficial de los componentes de estos materiales, ya que el TI gaseoso obtenido durante la fundición se adsorbe más fácilmente por estas pequeñas partículas amorfas o de baja cristalinidad, las cuales suelen presentar más sitios de adsorción. Consecuentemente, cuanto mayor sea el tiempo de exposición entre las cenizas y los gases producidos durante la tostación/fundición, mayor será la concentración de TI en las cenizas, que podría ser varios órdenes de magnitud mayor en comparación al contenido de TI previo a dicha tostación/fundición (Karbowska, 2016; Liu et al., 2016). Una de las muestras tratadas en el presente trabajo resulta un excelente ejemplo de este hecho. La muestra M28 consiste en cenizas volátiles procedentes del proceso de tostación de mineral rico en Zn–Pb, en donde la concentración de TI (46.6 mg kg<sup>-1</sup>) es mayor en comparación al contenido de TI en el mineral crudo (M25) (0.13 mg kg<sup>-1</sup>, Tabla 6). La distribución de TI entre las escorias, las cenizas volátiles

y el gas de combustión depende principalmente del modo en que el TI se presenta en el mineral crudo y en el material procesado, así como la tecnología empleada para llevar a cabo el proceso de tostación/fundición. Los parámetros operativos como la preparación del combustible, el proceso de quemado, el tamaño de partícula, así como las propiedades fisicoquímicas de las fases que contienen TI son otros de los factores que influyen en la volatilización del TI (Folgueras et al., 2017).

Este comportamiento también ha sido observado en otras actividades industriales en las que se involucran procesos de tostación de sulfuros, tales como la producción de cemento o ácido sulfúrico, así como en plantas de energía a partir de carbón, debido a que el carbón puede contener de 0.11 a 135 mg kg<sup>-1</sup> de TI incorporado en los sulfuros presentes (Cheam, 2001; Anton et al., 2013; Chen et al., 2013). Debido al débil mecanismo de sorción de TI en estos escenarios (principalmente adsorción), la movilización de TI a partir de cenizas y polvos industriales puede representar un peligro potencial de contaminación por TI. Tal es el caso reportado por la Organización Mundial de la Salud (WHO/IPCS, 1996) donde indicaron que el TI procedente de polvos se encontraba más disponible para su adsorción por plantas que el TI presente en un suelo procedente de una zona minera de Pb–Zn. Por lo tanto, es necesario un mayor y mejor cuidado en el tratamiento y disposición de estos residuos con el objeto de evitar la movilización y solubilización de TI en el medio ambiente.

Con respecto a la concentración de TI encontrado en los sedimentos analizados, M47: 5.45 mg kg<sup>-1</sup> y M48: 5.90 mg kg<sup>-1</sup> (Tabla 6), es un orden de magnitud mayor al contenido de fondo promedio de 0.39 mg kg<sup>-1</sup> (n=848) calculado a partir de sedimentos contaminados y no contaminados de Europa de acuerdo a los datos FOREGS elaborados por el EuroGeoSurvey (Salminen, 2005), la fuente de información más grande hasta la fecha en este tema. En general, la distribución de TI presente en sedimentos de arroyo es esencialmente natural, relacionado a

asociaciones geológicas entre minerales félsicos y granitos. Sin embargo, las anomalías de Tl presentes en sedimentos, compiladas en la base de datos FOREGS, indican éstas que son el resultado de la contaminación por actividades mineras y metalúrgicas, típicamente asociadas con depósitos minerales de Zn–Pb. Lis et al. (2003) encontraron también, que la explotación de minerales de Zn–Pb conlleva a un incremento significativo de la concentración de Tl en la capa superficial de suelos y sedimentos próximos al lugar de operación. Lo anterior coincide con los procesos que tienen lugar en el área de estudio (CSP), en donde los sedimentos reciben los lixiviados procedentes de los residuos mineros (Figura 8 b,c). El contenido de Tl en las muestras de sedimento (M47 y M48) es de la misma magnitud que los datos reportados por Jakubowska et al. (2007) y Karbowska et al. (2014) en sedimentos de riachuelos estacionales ( $6.6 \text{ mg kg}^{-1}$  y  $7.5 \text{ mg kg}^{-1}$ ) cercanos a la mina Trzebionka de Zn–Pb, en Polonia. Altas concentraciones de Tl en sedimentos suponen una amenaza directa al medio ambiente y la salud humana debido a su posible lixiviación en aguas subterráneas, su movilización aguas abajo, y su absorción por parte de raíces de plantas teniendo como consecuencia su acumulación en la biomasa. Todo esto, dando como resultado, la posible entrada de Tl en la cadena trófica y su almacenamiento en organismos vivos, trayendo consigo efectos dañinos a la salud (Kazantzis, 2000; Peter y Viraraghavan 2005; Karbowska, 2016).

Al comparar el contenido de Tl entre la muestra perteneciente a la pila de residuos, M46 ( $199.7 \text{ mg kg}^{-1}$ , Tabla 6) con el de los sedimentos del área impactada M47-M48 ( $5.45\text{-}5.90 \text{ mg kg}^{-1}$ , Tabla 6) se observa que el sedimento recoge material procedente del residuo, lo que sugiere que la concentración de Tl en la pila de residuos puede haber sufrido los fenómenos de dilución y dispersión. Esto puede deberse al grado de solubilidad del Tl presente en los residuos o a una posible dispersión del Tl a través de vectores ambientales, es decir, en partículas coloidales con capacidad para transportar metales y metaloides en sistemas sólido-líquido (Hamon et al., 2005; Gomez-Gonzalez et al., 2018) que se discute posteriormente sección 4.1.3 *Distribución de Tl en la fase sólida*. Esto podría tener importantes

implicaciones ambientales para la movilidad potencial del TI (y otros EPT asociados), a cuerpos de agua.

#### 4.1.2 Composición química y mineral

Aquellas muestras con un contenido superior a  $10 \text{ mg kg}^{-1}$  (10 veces mayor al valor MAC) fueron seleccionadas para estudios posteriores, con excepción de la muestra M35 (mineral crudo rico en Au-Ag) debido a su similitud, de procedencia y contenido de TI, con la muestra M4 (mineral crudo rico en Ag) (Tabla 6). De acuerdo a dicho contenido de TI, se seleccionaron 6 muestras para un análisis más detallado: tres procedentes de diferentes procesos de pos-flotación (M4, mineral crudo rico en Ag; M22, óxidos de mineral rico en Au-Ag; y M36, concentrado de mineral de Au-Ag), la ceniza volátil de un proceso de tostado de mineral de Pb-Zn (M28), un subproducto rico en Cd obtenido de un depósito mineral de Zn-Pb-Cu (M45), y una muestra perteneciente a una pila de residuos (M46) de un depósito mineral de Zn-Pb-Cu en el distrito minero de Cerro San Pedro (CSP). Cabe resaltar que se dio especial atención a la muestra proveniente del patio de residuos de Pb-Zn en CSP (M46), debido a que la zona donde se ubica está próxima a arroyos estacionales que alimentan el acuífero “San Luis Potosí” ( $126 \cdot 10^6 \text{ m}^3/\text{año}$ ) (CONAGUA, 2002), el cual es utilizado como suministro de agua para actividades agrícolas y domésticas (Figura 8). Además, el distrito minero de CSP es una zona de intensa actividad minera desde 1870, hasta la fecha (Petersen et al., 2001; Studnicki-Gizbert y Schecter, 2010), lo que resultó en una prolongada producción y disposición de grandes cantidades de residuos en donde ya se reportaron altos niveles de concentración de As, Pb, Cd y Zn (Vázquez, 2012). Así también, se estudiaron los sedimentos (M47 y M48) debido a su importancia ambiental.

La composición elemental, así como las principales fases minerales presentes en cada muestra se presentan en la Tabla 7, Tabla 8 y Figura 25 del apéndice, respectivamente. Los materiales de referencia utilizados fueron Montana soils 2710a y 2711a (NIST) y el mineral de referencia OREAS111b, los cuales fueron

sometidos a los mismos procedimientos descritos para las muestras, dando como resultado concentraciones similares a los valores de los elementos seleccionados a los certificados (Tabla 8) y cumpliendo en todos los casos el método 6200 de la USEPA (USEPA, 2007).

Los resultados muestran que las fases sólidas contienen cantidades relativamente altas de Pb, Zn, Cu, así como sulfuros y sulfatos de Fe, y bajas cantidades de elementos traza como Cd, As, Sb, o Mn, dependiendo de las características del depósito mineral y etapa de procesamiento. Todas las muestras analizadas presentan una característica disminución de S durante el procesamiento de las materias primas, ya que los sulfuros sufren una fuerte oxidación que conlleva la pérdida de azufre en forma de  $\text{SO}_{2(g)}$ . En general, las muestras enriquecidas en TI con altas cantidades de Ag (M22, M36) presentan concentraciones menores de Zn, Pb, Cu y Cd que aquellas donde el contenido de Ag es despreciable, lo cual se puede deber también al tipo de muestra, ya que las muestras con alto contenido de Ag son concentrados minerales obtenidos de un proceso de post-flotación, mientras que aquellas muestras con bajo contenido de Ag son subproductos y residuos derivados de minerales de Zn-Pb. Por tanto, las diferentes etapas en el procesamiento del mineral afectaron la composición mineralógica de las muestras. Por ejemplo, la muestra M22 presenta cuarzo ( $\text{SiO}_2$ ) y jarosita ( $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ ) como fases cristalinas principales, mientras que el mineral de sulfuro cernyta ( $\text{Cu}_2\text{CdSnSn}_4$ ) se detectó únicamente en la muestra M36 (Tabla 7). Por el contrario, las muestras M28 (cenizas de mineral de Zn-Pb), M45 (subproducto refinado rico en Cd), y M46 (pila de residuos de Zn-Pb-Cu, CSP) muestran, en los espectros de DRX, un gran número de picos debido al mayor número de procesos de transformación a los que fueron sometidas (Tabla 6, Tabla 7). En cuanto a la muestra M28, las fases minerales principales encontradas fueron bromuros y cloruros, lo cual se confirmó posteriormente por análisis de microscopía MEB con EDS (Figura 13, e-f) en el que se observaron partículas con múltiples fases ricas en Cu, Pb, Zn, Cl y Br como componentes principales. La composición elemental de

las cenizas analizadas en este estudio concuerda con la de muestras de polvos procedentes de otros procesos de fundido de Pb-Zn (Liu et al., 2016).

**Tabla 7.** Patrones obtenidos de la difracción de rayos X en polvos de las muestras seleccionadas.

Muestra	Fases principales <sup>a</sup>	Fración amorfa (wt%)
M4	Cuarzo (Q), Sulfuro de Cr-Zn (ZnS <sup>Cr</sup> )	19.1
M22	Cuarzo, Plumbojarosita (Pb-Jr)	19.6
M28	Cu(OH)Cl (Cc), PbBrCl (Lbc); Pb <sub>3</sub> O <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) (Lo)	20.0
M36	Cuarzo (Q), Cernyita (Cn)	10.3
M45	Lavendula (Lv), Parabutlerita (pbt), Cu <sub>3</sub> (AsO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (CuAs), Szmikita (Sz), Franklinita (Fk)	19.3
M46	Cuarzo (Q), Jarosita (Jr), Birnessita (Bn), Bassanita (Bs), MnO·H <sub>2</sub> O (MnO), Zeolita rica en Cd-Zn (Zt), Yeso (G)	17.7
M47	Cuarzo (Q), Yeso (G), Jarosita (Jr), PbHAsO <sub>4</sub> (La), Kaolinita (K)	14.7
M48	Cuarzo (Q), Yeso (G), Jarosita (Jr), Azufre elemental (S)	13.2

<sup>a</sup>Los difractogramas de cada muestra pueden ser encontrados en el apéndice de esta tesis.

El coeficiente de correlación de Pearson ( $r$ ) se calculó para analizar la posible relación entre la concentración total de TI y la concentración de otros elementos presentes en las muestras. En general, el contenido de TI no muestra una correlación significativa con otros elementos. Sin embargo, se observa una correlación positiva entre las concentraciones de TI y Mn ( $r=0.79$ ,  $R^2=0.54$ ) así como S ( $r=0.81$ ,  $R^2=0.57$ ), mostrando cierta afinidad entre el TI y estos elementos (Tabla 8). Este resultado sugiere que el TI puede estar asociado a minerales de Mn y S a través de diferentes mecanismos de sorción, muy probablemente incorporación estructural o adsorción superficial. La formación de minerales de Mn y S en las muestras empleadas apoyaría esta correlación (Tabla 7). De hecho, este fenómeno ya ha sido reportado previamente en estudios de muestras minero metalúrgicas (Lis et al., 2003; Gomez-Gonzalez et al., 2015a; Liu et al., 2016; Aguilar-Carrillo y Herrera-García, 2018; Cruz-Hernández et al., 2018).



En algunos casos, un bajo contenido de S puede ser interpretado como un riesgo bajo de contaminación, sin embargo, residuos con baja concentración de S (<3 wt%) pueden resultar fuentes de DAM y provocar un amplio impacto sobre el medio ambiente (Parviainen et al., 2012). Este dato es sumamente relevante al estudiar el caso del distrito minero de CSP donde se localizan las muestras de una pila de residuos de Zn-Pb (M46), y sedimentos (M47 y M48) (Figura 8), ya que a pesar de que la pila de residuos presenta un bajo contenido de azufre (~5 wt%), los sedimentos cercanos son ricos en Fe y S, y acumulan cantidades significativas de elementos contaminantes como Pb, Zn, As y Tl liberados por la continua meteorización de dichos residuos (Tabla 8).

La concentración de los elementos en los sedimentos es mayor que en la pila de residuos (con excepción de Zn y Mn), con Fe y S como los componentes principales. Los resultados de difracción de rayos X muestran que la jarosita y el yeso ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) son fases presentes en los sedimentos analizados (M47-M48, Tabla 7). Estas 2 fases también están presentes en la muestra de la pila de residuos, sugiriendo que las fases minerales que se encontraron en los sedimentos proceden de los residuos, pues a pesar de que en la superficie no se observan sulfuros, se pueden hallar sulfatos, producto de la meteorización de los sulfuros que existen en el interior de la pila (Montes-Avila et al., 2018). Es decir, la meteorización de los residuos produce la oxidación y la solubilización de los sulfuros y otras fases presentes, liberando los iones oxidados de Fe(II)/Fe(III), S(VI), As(III)/As(V), Mn(II)/Mn(IV), entre otros, y promueve la formación de minerales secundarios, los cuales pueden llegar a los sedimentos. Es importante mencionar también que la presencia de fases amorfas o de baja cristalinidad como los oxihidróxidos de Fe/Mn, así como el arseniato férrico amorfo (AFA) en los sedimentos no se puede descartar, ya que aproximadamente el 13-15% de la fase sólida corresponde a una fracción amorfa de acuerdo a la estimación del grado de cristalinidad obtenido en el análisis semicuantitativo de DRX (Tabla 7).



La presencia de las fases cristalinas y amorfas de Fe/Mn en suelos y sedimentos impactados por residuos minero-metalúrgicos es ampliamente conocido ya que tienen un papel importante en la retención de EPT (Blowes et al., 2014).

Se puede observar una gran disminución en la concentración de TI entre la muestra de la pila de residuos (M46, 199.7 mg kg<sup>-1</sup>), y los sedimentos (M47-M48, 5.45 y 5.90 mg kg<sup>-1</sup>, respectivamente). Esto puede deberse a diversos factores como (i) la pérdida progresiva de sulfuros debido a la continua oxidación superficial a la que están sometidos los residuos; (ii) los mecanismos de atenuación naturales tales como la adsorción y transporte de TI asociado a minerales secundarios de reciente formación; y (iii) muy probablemente al aumento de la escorrentía superficial de la pluma contaminante y que finalmente podría alcanzar aguas subterráneas por percolación. Además de la diferente concentración de TI, también es relevante que las fases cristalinas de Mn no se observaron en los sedimentos a pesar de estar presentes en la pila de residuos, debido fundamentalmente a la diferente concentración de Mn en los sedimentos, siendo un orden de magnitud menor que en los residuos (Tabla 8). Esto puede ser debido a la transformación de las fases de Mn en los valores de pH de los lixiviados procedentes de los residuos (pH 1.9-2.3), provocando la solubilización de la mayor parte del Mn y su movilización en vez de precipitarse nuevamente en el sedimento (Tu et al., 1994). Por tanto, la meteorización de los residuos puede dar lugar a la formación de coloides ricos en Mn, los cuales son partículas ampliamente distribuidas en estos ambientes y que pueden ser transportadas fácilmente. Consecuentemente, las fases coloidales de Mn pueden actuar como vectores geoquímicos (portadores) para el transporte de TI en sistemas residuo-sedimento-cauce, jugando un papel clave en la movilización del TI (Lis et al., 2013).

**Tabla 8.** Concentración elemental promedio (n=3) de muestras seleccionadas determinado por FRX.

Muestra	Tl <sup>a</sup>	Au	Ag	Pb	Cu	Zn	Cd	Fe	As	Sb	Mn	S
	mg kg <sup>-1</sup>			wt%								
<i>Materiales</i>												
M4	12.6	BDL <sup>c</sup>	178	1.02	0.12	1.22	0.038	0.73	BDL	0.06	0.01	0.35
M22	45.6	9.84	1480	3.71	0.14	0.17	BDL	21.7	0.58	0.24	0.03	2.06
M28	49.6	27.4	BDL	13.4	9.29	6.95	0.23	0.29	0.21	0.082	0.03	2.04
M36	78.5	97.7	4610	0.82	0.18	1.85	0.015	12.8	0.46	0.12	0.04	4.06
M45	169.8	BDL	BDL	0.76	5.48	45.9	18.9	0.09	0.01	4.46	0.11	2.96
M46	199.7	BDL	BDL	0.073	0.013	2.61	0.010	12.8	0.041	0.007	0.61	5.14
<i>Sedimentos</i>												
M47	5.45	BDL	BDL	0.53	0.022	0.31	BDL	20.9	0.397	0.010	0.041	3.30
M48	5.95	BDL	BDL	0.74	0.023	0.80	0.008	13.7	0.135	0.012	0.014	3.15
<i>Estándares<sup>b</sup></i>												
NIST 2710a	BDL	BDL	36	0.56	0.37	0.41	BDL	4.83	0.15	BDL	0.18	0.87
NIST 2710a values	1.52 ± 0.2	0.2	40	0.55 ± 0.00	0.34 ± 0.01	0.42 ± 0.00	12.3 ± 0.3	4.32 ± 0.08	0.15 ± 0.00	0.01 ± 0.00	0.21 ± 0.01	n.r
NIST 2711a	BDL	BDL	BDL	0.130	0.01	0.034	0.004	2.62	0.01	BDL	0.06	0.051
NIST 2711a values	3	n.r.	6	0.14 ± 0.00	0.01 ± 0.00	0.04 ± 0.00	0.005 ± 0.00	2.82 ± 0.04	0.01 ± 0.00	0.002 ± 0.00	0.07 ± 0.00	n.r.
OREAS 111b	BDL	BDL	BDL	0.04	2.23	0.40	BDL	31.9	0.02	BDL	BDL	14.9
OREAS 111b values	n.r.	n.r.	<20	0.04 ± 0.00	2.44 ± 0.13	0.43 ± 0.02	0.002 ± 0.00	35.5 ± 1.8	0.02 ± 0.00	0.002 ± 0.00	n.r.	n.r

<sup>a</sup> Concentración total de Tl medida por ICP-MS después de pseudo-digestión total asistida por microondas, incluidas para comparación.

<sup>b</sup> Valores de concentraciones de referencia certificadas y no certificadas en mg kg<sup>-1</sup> y % con las desviaciones estándar de los materiales certificados seleccionados.

<sup>c</sup> Por debajo del límite de detección.

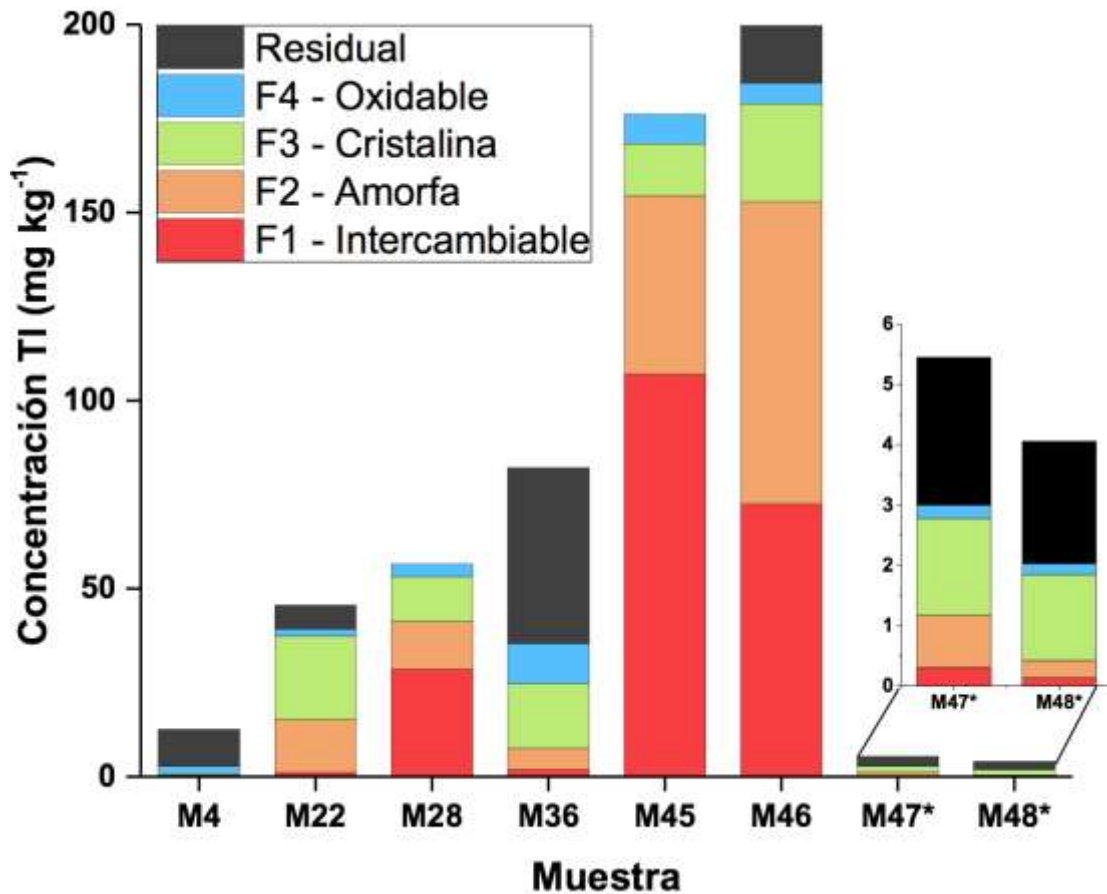
n.r., no reportado.

#### 4.1.3 Distribución de TI en la fase sólida

Se realizó el fraccionamiento de TI en las muestras seleccionadas utilizando un procedimiento de extracción secuencial BCR modificado con el objeto de conocer la concentración del mismo que puede ser movilizada con facilidad y transportarse a otros compartimentos del medio ambiente. Por tanto, se estudió su distribución entre las distintas fracciones de la matriz de cada muestra, así como del material de referencia SRM 2710 (Tabla 9). Aunque el NIST 2710 sólo está certificado para el contenido total de TI, puede resultar útil para la evaluación de la cantidad de TI extraíble. De hecho, existen otros trabajos que también emplearon materiales de referencia similares para el estudio de la distribución de TI mediante procedimientos de extracción secuencial (Gómez-González et al., 2015b; Liu et al., 2016). Adicionalmente, y para una mejor comparación de la posible movilización de TI entre las muestras estudiadas, se muestran también los valores absolutos de TI extraídos en cada fracción en cada muestra (Figura 12). La fracción lábil de TI se considera como la suma de las concentraciones medidas en las fracciones intercambiable y reducible amorfa (F1 y F2). Por otro lado, la fracción potencialmente móvil, que requeriría de condiciones específicas para la liberación del TI asociado a ésta, se considera como la suma de las concentraciones reducible cristalina y oxidable (F3 y F4). Por último, la fracción residual (F5) se considera ambientalmente inaccesible, ésta representa la diferencia entre la concentración total de TI extraído por digestión con *agua regia* y la suma de las fracciones F1-F4. Como lo describen Bacon y Davidson (2008) y Anagboso et al. (2013), las asociaciones de TI presentadas en la Tabla 4 son aproximadas, y aunque tienen como objetivo fases minerales específicas, los resultados muestran estrictamente la solubilidad del TI en contacto con determinados reactivos bajo condiciones específicas.

La distribución de TI en concentrados minerales de Au y Ag (M4 y M36) se presentó principalmente en la fracción residual (78 y 55% respectivamente), seguido por las fracciones oxidable (16 y 13%) y reducible (3 y 22%) (Tabla 9, Figura 12). Sin embargo, se encontraron pequeñas cantidades de TI en las fracciones intercambiable, F1 (1.7-2.3%) y reducible amorfa F2 (1.8-7.3%). La presencia de TI en la fracción residual está

ligada a la asociación del TI a aluminosilicatos y otros minerales bien cristalizados como cuarzo, feldspatos o micas; mientras que en la fracción oxidable se encuentran numerosos sulfuros ( $ZnS$ ,  $Cu_2CdSnS_4$ ) como lo muestran los resultados de DRX (Tabla 7). Estas fases fueron observadas también por medio de análisis en MEB-EDS en forma de partículas de aluminosilicatos y sulfuros metálicos (Figura 13, a-b y c-d, respectivamente). Se tiene el indicio de que la presencia de TI en la fracción residual en muestras derivadas de procesos minero-metalúrgicos refleja la existencia de TI en matrices refractarias formadas durante el procesamiento del material (Anagboso et al., 2013).



**Figura 12.** Concentraciones absolutas de TI ( $mg\ kg^{-1}$ ) distribuidas entre las fracciones geoquímicas analizadas en las muestras seleccionadas, determinadas por el procedimiento de extracción secuencial BCR modificado. El recuadro ampliado muestra detalles del fraccionamiento de TI en ambos sedimentos de CSP.

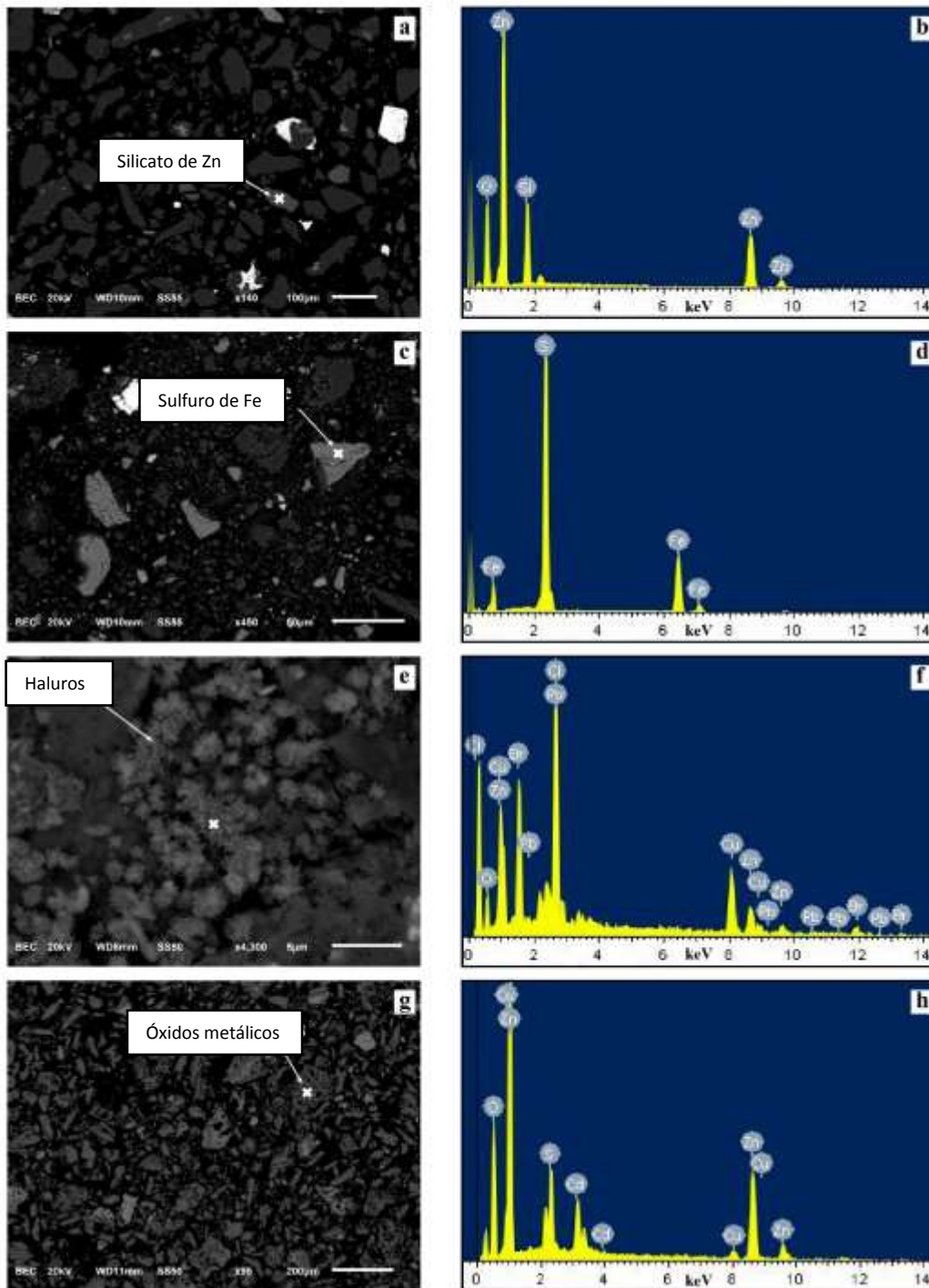
Desde una perspectiva ambiental, el TI asociado a la fracción residual presenta un bajo potencial de ser liberado en condiciones naturales. Por ello, el contenido de TI asociado a esta fracción es prácticamente inmóvil si se compara con las otras fracciones (Bacon y Davidson, 2008; Lukaszewski et al., 2018). Por el contrario, el TI presente en las muestras obtenidas tras procesos de tostación (M28) y refinado (M45) se encontró principalmente en las fracciones intercambiable (58 y 63%) y amorfa (26 y 28%, respectivamente) (Tabla 9, Figura 12), indicando una mayor afinidad del TI hacia sitios superficiales de adsorción y fases amorfas. Los procesos de tostación y fundido que se llevan a cabo a altas temperaturas pueden activar y liberar cantidades considerables de TI debido a la oxidación parcial de los sulfuros que contengan TI asociado. El TI se libera y se transforma en gas durante la combustión del mineral concentrado, y posteriormente se deposita sobre las partículas de cenizas por medio de mecanismos de sorción débil como adsorción fisicoquímica o reacciones de condensación (Liu et al., 2016).

La mineralogía de las muestras M28 y M45 indican que las fases cristalinas principales corresponden a haluros metálicos (M28), y óxidos y sulfuros (M45). Asimismo, los análisis DRX indican que ambas muestras presentan una fracción amorfa de aproximadamente 20% cada una (Tabla 7), lo cual coincide con las altas cantidades de TI encontradas en la fracción F2 de estas muestras, sugiriendo que, en estos casos, el TI también se halla asociado a fases pobremente cristalinas (Martín et al., 2004; López-Arce et al., 2017). En los análisis realizados por MEB en ambas muestras se observó la formación de partículas amorfas que podrían (re)adsorber TI (Figura 13, e-h). Es muy común la presencia de haluros (F, Cl, Br) en menas de Pb –Zn (Ackermann et al., 1999) y pueden desarrollar un papel importante en la volatilización de TI debido a la formación de haluros estables de TI, así como óxidos bajo condiciones de fuerte oxidación (Liu et al., 2016). Aunque ninguno de estos haluros de TI se encontró en el análisis de DRX, por medio de MEB-EDS se observaron cantidades relativamente altas de Cl y Br en micropartículas irregulares de ceniza (Figura 13, e-f). Lo anterior sugiere que los haluros pueden haber contribuido a la casi completa volatilización de TI mediante la formación

de haluros gaseosos de TI (Anton et al., 2013) plantearon efectos similares durante la combustión de carbón donde distintos haluros de TI (TIBr, TICl) prevalecen a altas temperaturas.

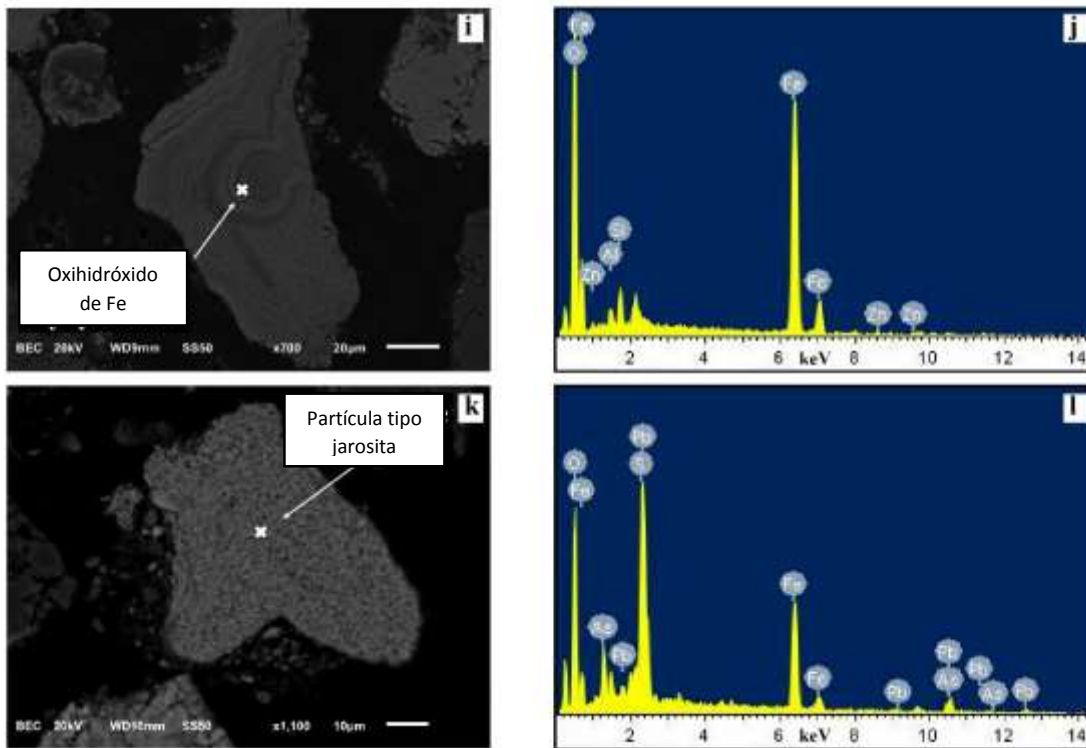
En cuanto a la muestra M22 (óxidos de mineral rico en Au-Ag), sólo se extrajo una cantidad pequeña de TI en la fracción intercambiable ( $1.12 \text{ mg kg}^{-1}$ , 2.5%, Tabla 9). El TI hallado en esta muestra se encuentra asociado principalmente a las fracciones pobremente cristalina F2 ( $14.1 \text{ mg kg}^{-1}$ , 31%) y cristalina F3 ( $22.2 \text{ mg kg}^{-1}$ , 49%), posiblemente oxihidróxidos metálicos. Esto coincide con el tipo de muestra (óxidos procedentes del procesado de Au-Ag, Tabla 6) así como con el contenido elemental determinado por FRX en donde el Fe es el elemento mayoritario, seguido por Pb (Tabla 8). Además, el análisis por medio de DRX confirmó la presencia de fases de Fe con Pb como la plumbojarosita ( $\text{Pb}_{0.5}\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ ) (Tabla 7). Es ampliamente conocido que los compuestos tipo jarosita pueden incorporar EPT en su estructura mineral, siendo uno de los mecanismos más empleados en la industria para purificar concentrados de interés (Bayliss et al., 2010; Aguilar-Carrillo et al., 2018).

De hecho, la jarosita que contiene TI (TI-jarosita) es un mineral secundario muy importante para almacenar TI (Dutrizac, 1997; Dutrizac et al., 2005; Voegeling et al., 2015), tal y como sugiere la muestra M42 de este estudio en donde una cantidad significativa de TI se encuentra asociada a colas ricas en jarosita ( $7.29 \text{ mg kg}^{-1}$ , Tabla 6). Además, por medio del análisis DRX se comprobó que la muestra M22 contiene una fracción amorfa de aproximadamente 20% (Tabla 7), probablemente constituida por fases de Fe teniendo en cuenta la cantidad de este elemento en la muestra (21.7 wt%, Tabla 8). Este resultado, junto con la cantidad de TI extraída en la fracción F2 ( $14.1 \text{ mg kg}^{-1}$ ; 31%, Tabla 9), sugiere que hay una relación entre el TI y fases de Fe (López-Arce et al., 2017). Esta observación coincide con los resultados obtenidos en las muestras M28 y M45 donde un alto porcentaje de TI también se halló en la fracción amorfa, F2 (Tabla 9). La presencia de oxihidróxidos de Fe amorfos se confirmó por medio de MEB-EDS (Figura 13, i-j), donde se detectaron aglomerados de pequeñas partículas cristalinas ricas en Fe con altas cantidades de Pb y As (Figura 13, k-l), probablemente compuestos tipo jarosita en los que el TI pudo haberse incorporado.



**Figura 13.** Imágenes obtenidas por MEB y análisis EDS en muestras seleccionadas; BEC: modalidad retrodispersados. (a-b) M4- mineral rico en Ag; (c-d) M36 – concentrado mineral de Au – Ag; (e-f) M28 - cenizas volátiles de mineral procesado de Zn – Pb; (g-h) M45 – subproducto de refinación. El símbolo (X) indica la donde se realizó el análisis EDS.





**Figura 13 (continuación).** (i-l) M22- óxidos de mineral de Au-Ag. El símbolo (X) representa la ubicación donde se realizó el análisis EDS.

A pesar de que algunos autores mencionan que el Tl no se retiene en minerales de Fe (excepto jarosita) (Jacobson et al., 2005; Smeaton et al., 2012; Coup y Swedlund, 2015; Voegelin et al., 2015), los resultados de esta tesis concuerdan con otros estudios donde oxihidróxidos amorfos de Fe (y Mn) procedentes de actividades minero-metalúrgicas juegan un rol importante en la retención de Tl en áreas impactadas (Martín et al., 2004; Gómez-González, et al., 2015b; López-Arce et al., 2017). Por último, en la fracción oxidable F4 de la muestra M22, la cual se relaciona comúnmente a la materia orgánica y sulfuros, se extrajeron pequeñas cantidades de Tl ( $1.74 \text{ mg kg}^{-1}$ , 3.8%, Tabla 9). Ninguna de las fases identificadas por DRX de esta muestra corresponden a sulfuros (Tabla 7), indicando que la mayor parte del S se encuentra en su forma oxidada [S(VI)], probablemente como  $\text{SO}_4^{2-}$  en compuestos de jarosita.



**Tabla 9.** Distribución de TI (mg kg<sup>-1</sup>) en la fase sólida de minerales, residuos y sedimentos determinado por el procedimiento de extracción secuencial BCR<sup>a</sup>

Muestra	F1		F2		F3		F4		TI lábil <sup>d</sup>		Residual <sup>e</sup>		Total <sup>f</sup>
	TI <sup>b</sup>	% <sup>c</sup>	TI	%	TI	%	TI	%	TI	%	TI	%	TI
<i>Materiales</i>													
M4	0.21	1.67	0.23	1.83	0.40	3.17	1.98	15.8	2.82	22.4	9.78	77.6	12.6
M22	1.12	2.46	14.1	31.0	22.2	48.8	1.74	3.82	39.2	86.0	6.4	14.0	45.6
M28	28.5	57.5	12.8	25.8	11.9	24.0	3.39	6.83	56.6	114.1	n.a.	n.a.	49.6
M36	1.84	2.34	5.76	7.31	17.2	21.8	10.6	13.4	32.0	44.9	46.8	55.1	78.8
M45	107.0	63.2	47.5	28.1	13.8	8.14	7.85	4.64	176.1	104.0	n.a.	n.a.	169.8
M46	72.5	36.3	80.4	40.3	26.0	13.0	5.46	2.73	184.4	92.3	15.3	7.67	199.7
<i>Sedimentos</i>													
M47	0.30	5.53	0.87	16.0	1.61	29.5	0.22	3.98	3.00	55.0	2.45	45.0	5.45
M48	0.13	2.20	0.29	4.90	1.43	24.0	0.18	2.97	3.92	34.1	2.03	65.9	5.95
<i>Material de ref.</i>													
SRM 2710	0.07	9.3	0.16	22.6	0.40	55.8	<0.01	n.a.	0.63	87.7	0.087	12.3	0.71

<sup>a</sup> El procedimiento BCR modificado se describe en la sección 3.1.3 *Procedimiento de extracción secuencial* y en la tabla 4.

<sup>b</sup> Valor promedio de TI extraído en la etapa correspondiente del procedimiento BCR, calculado por ICP-MS.

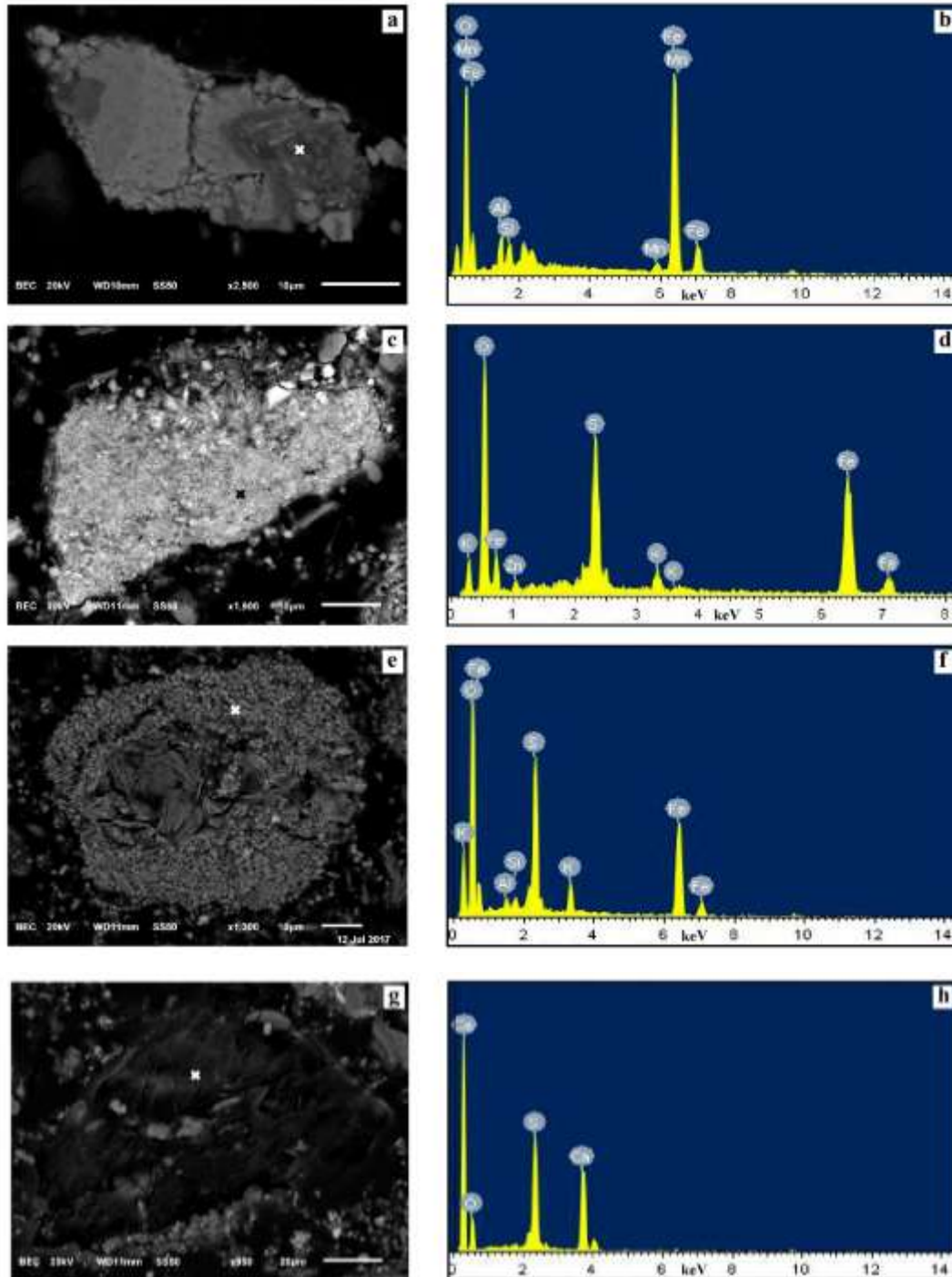
<sup>c</sup> Porcentaje de TI extraído de cada fracción, comparado al contenido total determinado por ICP-MS (Tabla 6).

<sup>d</sup> Suma del TI extraído en las etapas del procedimiento BCR modificado (F1+F2+F3+F4).

<sup>e</sup> Residual = Total – Suma (F1+F2+F3+F4).

<sup>f</sup> Concentración total TI en muestras seleccionadas determinada por ICP-MS después de digestión ácida con *agua regia* (Tabla 6).

n.a., no aplica.



**Figura 14.** Imágenes obtenidas por MEB y análisis de rayos X de energía dispersiva (EDS) de la muestra M46: (a-b) partícula irregular de óxido de Fe/Mn; (c-d) agregado de nanopartículas de sulfato de Fe; (e-f) microcristales de jarosita; (g-h) bordes rotos de capas de sulfato de calcio.

Por lo tanto, el TI extraído en la fracción F4 puede estar asociado a otras fases oxidables que no sean sulfuros o, en su defecto, a sulfuros que no se identificaron por medio de los análisis DRX o MEB-EDS debido a sus límites de detección (5 wt% y 1 wt%, respectivamente). Obviamente, no se considera la existencia de la materia orgánica debido a la procedencia de la muestra M22.

Desde un punto de vista ambiental, la muestra M46, procedente de una pila de residuos, merece especial atención. Como se menciona previamente, estos residuos fueron dispuestos a cielo abierto durante décadas, cerca de corrientes de agua temporales que eventualmente desembocan en un acuífero de la zona (Figura 8). Por lo tanto, la meteorización y el deterioro de los residuos ha tenido lugar en este sitio, promoviendo el DAM. Además, el contenido de TI más elevado de este estudio se encontró en esta muestra (199.7 mg kg<sup>-1</sup>, Tabla 6). Por lo tanto, el análisis de la distribución de TI en la pila de residuos es crucial para estudios posteriores respecto a la movilización de TI y las estrategias de atenuación a emplear. De acuerdo a los resultados de extracción secuencial de esta muestra (Tabla 9, Figura 12), la mayor proporción de TI se presenta en la fracción pobremente cristalina F2 (80.4 mg kg<sup>-1</sup>, 40%), seguida muy de cerca por la fracción intercambiable F1 (72.5 mg kg<sup>-1</sup>, 36%). Por el contrario, el contenido de TI presente en la fracción residual es relativamente bajo. La gran mayoría de los estudios relacionados con la distribución de TI en subproductos y residuos mineros reportan que el mayor contenido de TI suele presentarse en la fracción residual, alcanzando valores de hasta el 89% en residuos mineros de escorodita (Gómez-González et al., 2015b) o incluso hasta el 97% en residuos mineros de esfalerita (Álvarez-Ayuso et al., 2013). En esta tesis, sin embargo, los resultados muestran que más del 75% de TI presente en la pila de residuos está asociado a las fracciones más fácilmente extraíbles o móviles, indicando que una gran fracción de TI está débilmente asociada a las superficies minerales. Sólo una pequeña cantidad de TI está asociada a las fracciones menos móviles. Por lo tanto, los procesos de erosión y meteorización a través del tiempo produjeron un enriquecimiento de TI en las fracciones potencialmente móviles en las que el TI puede liberarse más fácilmente (F1 y F2). Lis et al. (2003) reportaron que la oxidación de sulfuros a partir de residuos de Zn–Pb provocó la formación de sulfatos,

incrementando la movilización y dispersión de TI. En este sentido, los resultados obtenidos por DRX de la muestra M46 muestran la presencia de diferentes fases de sulfatos (como jarosita, basanita, yeso) (Tabla 7). Algunos autores han descrito la formación de sulfatos de TI, como lanmuchangita [ $\text{TIAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ], en áreas con altos niveles de TI y sulfato como consecuencia de un alto grado de oxidación (Chen et al., 2003; Xiong, 2009). La dorallcharita [ $(\text{TI},\text{K})\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ ], un mineral clasificado en la familia de la jarosita-alunita y que se asocia comúnmente a fases amorfas de Fe/Mn, es otra fase sólida que juega un papel importante en el control de la solubilidad del TI en áreas impactadas (Makreski et al., 2017; Xiong, 2009). Aunque la dorallcharita no se identificó por DRX ni por MEB-EDS, una sustitución parcial de TI en la estructura de la jarosita es muy probable, considerando que existe solución sólida entre dorallcharita y jarosita, y que el TI se concentra preferentemente en materiales tipo jarosita (Zunic et al., 1994). Se ha sugerido también que el TI se incorpore en la estructura del yeso, con el  $\text{TI}^+$  sustituyendo  $\text{Ca}^{2+}$  tal y como el  $\text{K}^+$  reemplaza  $\text{Ca}^{2+}$  en la estructura de  $\text{CaSO}_4$  debido a la similitud en las cargas/tamaño de radio iónico (Cruz-Hernández et al., 2018; Lu et al., 2002). Los sulfuros, sin embargo, no fueron detectados por análisis DRX ni por MEB, coincidiendo con el bajo contenido de TI extraído en la fracción oxidable F4 (2.7%, Tabla 9, Figura 12).

De acuerdo a la composición elemental de la muestra M46, el Fe fue el elemento más abundante seguido por S, Zn y Mn (Tabla 8), como queda confirmado por la presencia de óxidos de Mn (birnessita) y aluminosilicatos de Zn (Tabla 7, Figura 13). Es ampliamente sabido que los oxihidróxidos de Fe/Mn, así como los hidroxisulfatos de Fe, como jarosita y schwermannita, tienen una elevada capacidad de sorción de metales en el medio ambiente (Benjamin y Lecke, 1981; Tessier et al., 1996; Sparks, 2005; DeGraff, 2007). Estudios recientes llevados a cabo en áreas impactadas por actividades minero-metalúrgicas han demostrado que las fases sólidas de Fe/Mn también juegan un papel de suma importancia en la movilización de TI mediante procesos de complejación superficial, oxidación y precipitación, especialmente cuando están presentes fases poco cristalinas (Casiot et al., 2011; Kabata-Pendias, 2011;

Vanek et al., 2011; Wan et al., 2014; Li et al., 2017). Como resultado, el TI se puede adsorber sobre la superficie de estos minerales secundarios, o incluso puede incorporarse a la estructura de la jarosita y birnessita. Por ejemplo, Cruz-Hernández et al. (2018) encontraron una correlación lineal ( $r^2=0.91$ ) entre Mn y el TI extraído en esta fracción en suelos impactados por procesos metalúrgicos, sugiriendo que los minerales que controlan la movilidad de TI son los óxidos de Mn de baja cristalinidad debido al mecanismo de oxidación-precipitación en la superficie (Peacock y Moon, 2012). Tomando en cuenta que la muestra M46 contiene una fracción amorfa de aproximadamente 17%, y las concentraciones de Fe, Mn y S determinadas por FRX (Tabla 8), la presencia de fases de Fe/Mn de baja cristalinidad como oxihidróxidos y/o hidroxisulfatos no se puede descartar. Las imágenes obtenidas por MEB de la muestra M46 se presentan en la Figura 14 donde se observan: oxihidróxidos irregulares de Fe/Mn (Figura 14, a-b), pequeñas partículas de sulfato de Fe formando grandes agregados (Figura 14, c-d), microcristales euhédricos de jarosita (Figura 14, e-f), y sulfato de calcio (Figura 14, g-h) junto con partículas grandes de cuarzo alrededor. Por lo tanto, los resultados obtenidos muestran claramente que el TI es extraído en su mayoría en las fracciones F2 y F1, las cuales extraen el TI asociado a oxihidróxidos amorfos de Fe/Mn y al TI intercambiable, respectivamente.

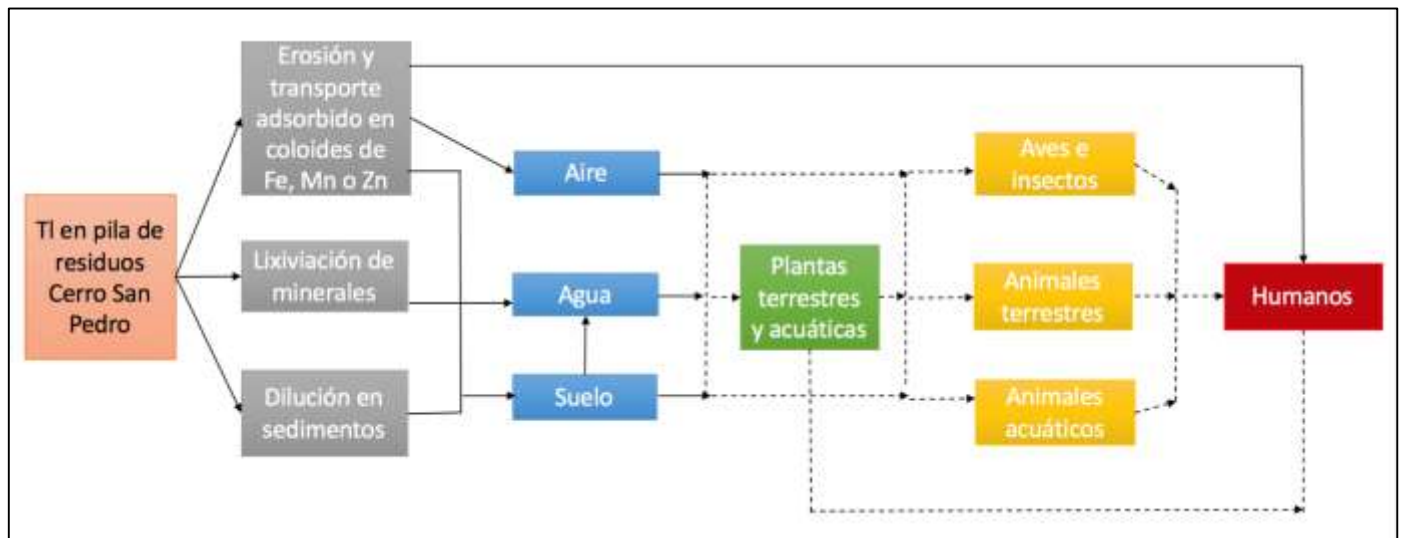
Es de gran relevancia el porcentaje de TI potencialmente móvil asociado a la pila de residuos (M46), especialmente en las fracciones más lábiles: F1 y F2, ya que corresponden a concentraciones por encima de los valores máximos establecidos por la normatividad mexicana para suelos no contaminados para uso agrícola/residencial ( $5.2 \text{ mg kg}^{-1}$ ) y uso industrial ( $67 \text{ mg kg}^{-1}$ ) (SEMARNAT, 2007). Sin embargo, estos valores de la norma mexicana distan mucho de los estándares recomendados internacionalmente. Por ejemplo, el valor establecido en Francia y Canadá para suelos de uso agrícola es de  $1 \text{ mg kg}^{-1}$  de TI (CCME, 1999; Peter y Viraraghavan, 2005). Las concentraciones máximas de TI en España son de  $0.23\text{-}0.39 \text{ mg kg}^{-1}$  para áreas residencial/agrícola y  $2.30 \text{ mg kg}^{-1}$  para usos industriales (BOCM, 2007; BOJA, 2015). En otros países, los límites de TI para áreas no contaminadas son aún más rigurosos

(Kabata-Pendias, 2011). Adicionalmente, la cantidad de TI fácilmente intercambiable (F1) de la pila de residuos (M46) es extremadamente alta ( $1.81 \text{ mg L}^{-1}$ ) comparada con los estándares ambientales para aguas residuales ( $0.14 \text{ mg L}^{-1}$ ) y agua para beber ( $0.002 \text{ mg L}^{-1}$ ) (Peter y Viraraghavan, 2005; USEPA, 2016). Todos estos valores de referencia internacionales para TI son, por lo menos, un orden de magnitud menor en comparación con los niveles mexicanos (cuando existen).

Con respecto a los sedimentos (M47-M48), ambas muestras mostraron un comportamiento similar en la distribución de TI (Tabla 9, Figura 12). El TI se asocia principalmente a la fracción residual (45-66%) seguida por la fracción reducible cristalina (24-30%), por lo tanto, su movilidad y solubilidad están limitadas. El fraccionamiento de TI que presentan estos sedimentos está apoyado por los resultados obtenidos por medio de análisis de DRX, donde se muestra la presencia de cuarzo-kaolinita y jarosita como los minerales característicos en las fracciones residual y reducible cristalina, respectivamente (Tabla 7). Por el contrario, sólo una pequeña cantidad de TI se asocia a otras fracciones, con valores en el rango de  $0.13\text{-}0.30 \text{ mg kg}^{-1}$  para la fracción intercambiable,  $0.29\text{-}0.87 \text{ mg kg}^{-1}$  para la fracción reducible poco cristalina y  $0.18\text{-}0.22 \text{ mg kg}^{-1}$  para la oxidable (Tabla 9, Figura 12). La baja concentración de TI encontrada en estas fracciones puede deberse a diferentes factores. En primer lugar, a pesar de que el contenido de azufre es mayor al 3 wt% (Tabla 8), no se identificaron sulfuros por DRX, sin embargo, sí se registró la presencia de sulfatos en forma de yeso y jarosita (Tabla 7). Además, las condiciones de meteorización encontradas en el sitio experimental reducen la estabilidad de las fases de sulfuro, transformándolos en sulfatos. Por lo tanto, la cantidad de TI que puede estar asociada a sulfuros (y otras fases oxidables como la materia orgánica) en los sedimentos es despreciable, como se confirmó en los resultados obtenidos en la extracción secuencial. En segundo lugar, ambas muestras presentan menores porcentajes de fracción amorfa estimado por DRX (13-15%), lo cual disminuye la cantidad de partículas poco cristalinas de Fe/Mn que pueden interactuar con TI. Lo anterior resulta de especial relevancia para el Mn, ya que su concentración en los

sedimentos analizados (0.01-0.04 wt%) es mucho menor que en la pila de residuos cercanos (0.61 wt%, Tabla 8).

Como se mencionó anteriormente, los sedimentos se encuentran localizados debajo de la pila de residuos de Zn–Pb y ocasionalmente reciben corrientes de descarga o lixiviados (Figura 7), por lo que deberían existir similitudes entre las características químicas y mineralógicas entre los sedimentos y los residuos. Sin embargo, de acuerdo a los resultados de DRX y FRX mostrados en la Tabla 7 y Tabla 8, la composición de las muestras M46 y M47-M48 es claramente diferente, así como sus comportamientos geoquímicos. En general, hay una disminución de S, Mn y Zn en los sedimentos y un enriquecimiento en Fe, As y Pb, lo que afecta, por tanto, a la mineralogía. Adicionalmente, por medio de DRX no se detectan óxidos de Mn en los sedimentos (Tabla 7). Claramente, uno o más mecanismos se encuentran involucrados en la dispersión de Tl, S, Mn y Zn a partir de la pila de residuos, evitando que estos elementos lleguen a los sedimentos. Procesos fisicoquímicos como la erosión y la meteorización de la pila de residuos pueden provocar la liberación y el transporte de altas concentraciones de metales asociados a coloides hacia corrientes de agua cercanas, promoviendo su dispersión desde la fuente de contaminación (Figura 15) (Hasselov y von der Kammer, 2008).



**Figura 15.** Posibles rutas de transporte de Tl desde la pila de residuos (M46) en CSP.



Esta asociación es muy estable y efectiva en el transporte de metales y metaloides, especialmente considerando que los portadores estén compuestos de más de una fase mineral en sistemas sólido-agua afectados por actividades mineras (Hamon et al., 2005; Gómez-González et al., 2018). En consecuencia, la distribución de Tl en la pila de residuos es diferente a aquella de los sedimentos (Tabla 9). Por ejemplo, mientras que el Tl presente en la pila de residuos se extrajo principalmente en las fracciones más lábiles: intercambiable y amorfa, F1-F2 ( $152.5 \text{ mg kg}^{-1}$ , 77%, Figura 12), apenas pequeñas cantidades de Tl se asocian a estas fracciones en las muestras de los sedimentos ( $0.42\text{-}1.07 \text{ mg kg}^{-1}$ ; 7-22%, Figura 12). Los continuos ciclos de lixiviación y lavado en la pila de residuos produjeron la solubilización y movilización de Tl, probablemente como ion acuoso  $\text{Tl}^+$  (Yang et al., 2005), acompañado como  $\text{TlSO}_4^-$  (Xiong, 2009) y/o adsorbido sobre fases coloidales de Mn y Zn (Wong et al., 1999; Lis et al., 2003; Huangfu et al., 2017). Esto explicaría los bajos niveles de Tl, Mn y Zn en los sedimentos. Por otro lado, el enriquecimiento de Fe, As y Pb en los sedimentos conlleva a la formación de arseniato de plomo, así como compuestos de jarosita (Tabla 6), los cuales pueden absorber e incorporar Tl, y contribuir así al control de la solubilidad del Tl (Voegelin et al., 2015). Por lo tanto, es necesario un mayor seguimiento del estudio del comportamiento de la retención de Tl en minerales secundarios.

#### *4.2 Retención de Tl en minerales secundarios.*

En el estudio previo, se seleccionó la muestra M46 como aquella de mayor relevancia ambiental debido a las características que presenta: procede de un patio de residuos del sitio minero histórico de Cerro San Pedro, SLP, recolectada de una pila de residuos de Pb-Zn los cuales han sido dispuestos durante décadas y expuestos a procesos de meteorización, erosión y escorrentías estacionales que finalmente alcanzan cuerpos de agua. La muestra presenta un contenido total de Tl de  $199.7 \text{ mg kg}^{-1}$  además de altas concentraciones de otros elementos traza (Cu, Zn, Pb, As) y S. Por medio de análisis de DRX se encontró que, además del cuarzo, las principales fases corresponden a minerales secundarios de Fe y Mn, incluyendo birnessita, óxido hidratado de manganeso y jarosita. Al realizar el proceso de extracción secuencial se obtuvo que la



mayor proporción de TI se encontraba asociado a las fracciones reducible amorfa F2 (80.4 mg kg<sup>-1</sup>, 40%) e intercambiable (72.5 mg kg<sup>-1</sup>, 36%) (Tabla 9, Figura 12), en donde los oxihidróxidos metálicos (Fe, Mn) juegan un papel fundamental en la atenuación natural de contaminantes al adsorberlos en su superficie o incluso incorporarlos en su estructura (Jacobson et al., 2005; Wan et al., 2014; Voegelin et al., 2015). Los resultados obtenidos concuerdan con la hipótesis planteada en esta tesis, por la que se esperaba encontrar TI en muestras reales en donde existieran minerales secundarios de Fe y Mn. A partir de las fases observadas por DRX en la muestra M46 (Tabla 7), se seleccionaron jarosita y birnessita como minerales de interés para estudiar más a fondo el comportamiento del TI en contacto con estas fases. Para ello, se realizaron dos procesos distintos de interacción TI-fase sólida simulando condiciones de (1) incorporación estructural y (2) de adsorción superficial de TI en las fases secundarias.

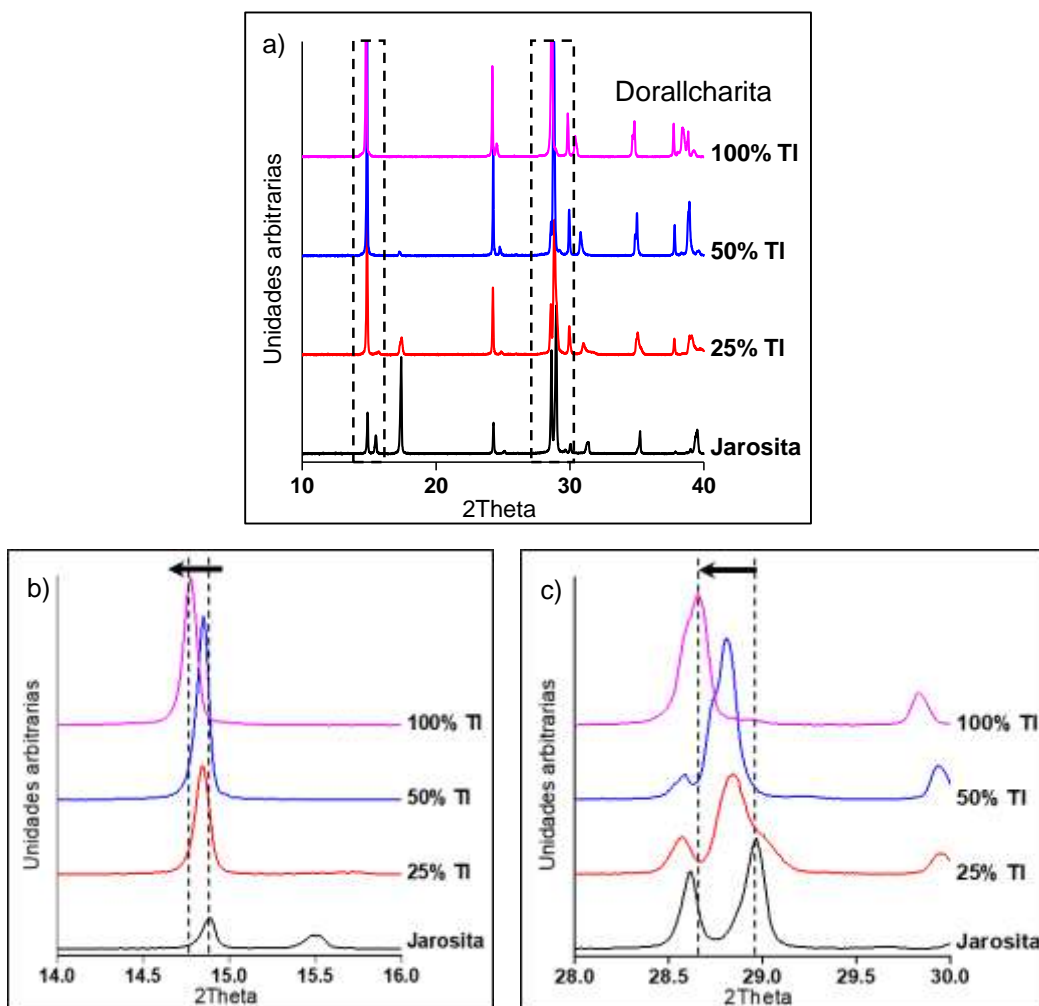
#### 4.2.1 Incorporación estructural de TI en fases secundarias.

##### Jarosita

Los precipitados resultantes de la síntesis de jarosita y TI-jarosita se analizaron por medio de DRX con el objeto de identificar las fases formadas y establecer las diferencias entre ellas como consecuencia de la presencia de TI en el medio de formación. Los resultados se muestran en la Figura 16, donde los porcentajes significan la cantidad de TI estequiométrico respecto al K en la solución. Por ejemplo, el 100% TI significa que hay una relación 1:1 entre TI y K en la solución inicial de síntesis.

En los resultados obtenidos por DRX se observan dos fases diferentes, una que corresponde con la jarosita (PDF 01-076-7596) cuando no hay TI en la solución inicial, y otra que corresponde con la dorallcharita (PDF 00-047-1768) en presencia de TI en la solución de partida. A pesar de ello, ambos patrones comparten picos similares que se ven afectados dependiendo de la cantidad de TI en la solución inicial. Los difractogramas muestran un ligero desplazamiento de los picos característicos de la jarosita hacia valores menores de  $2\theta$  conforme incrementa el porcentaje de TI en la

solución inicial de la síntesis (Figura 16, b-c). Este desplazamiento hacia valores menores de  $2\theta$  se puede atribuir a la distorsión característica de la jarosita debido a un incremento del tamaño de celda cristalográfica a lo largo del eje “c” debido a que el tamaño del  $Tl^+$  es ligeramente mayor que el del  $K^+$  (1.70 Å y 1.64 Å, respectivamente) (Wick et al., 2018), lo cual confirma la incorporación de Tl en la estructura de las jarositas  $(Tl_xK_{1-x})Fe_3(SO_4)_2(OH)_6$ .



**Figura 16.** (a) Patrones obtenidos de la difracción de rayos X de jarositas sintéticas. Se detectaron los siguientes patrones de difracción de polvos: jarosita (PDF 01-076-7596) y dorallcharita (PDF 00-047-1768). (b) Desplazamiento de pico a valores menores en el eje  $2\theta$ , y el incremento de la intensidad conforme aumenta el contenido de Tl en jarosita. (c) Desplazamiento de los picos en el eje  $2\theta$  y desaparición de otro conforme el contenido de Tl aumenta.

Por otra parte, se observa que otros picos característicos de la jarosita desaparecen ( $\sim 18^\circ 2\theta$ ) mientras otros aparecen y/o se intensifican ( $\sim 24^\circ$  y  $40^\circ 2\theta$ , Figura 16, a). Esta observación claramente indica que más cambios estructurales tienen lugar al incrementar la concentración de TI en las soluciones iniciales, y se relaciona con la transición entre 2 fases diferentes hasta que finalmente se obtiene un precipitado cuyo difractograma coincide con el de la dorallcharita (100% TI, Figura 16), con los característicos picos en  $\sim 30^\circ$  y  $\sim 40^\circ 2\theta$ . Los mismos análisis fueron realizados a la jarosita dopada con un exceso estequiométrico de TI (150%), pero no se observaron cambios significativos respecto a la fase obtenida con 100% TI. Esta información, sin embargo, es de gran importancia para la discusión de los resultados relacionados con la fórmula estructural de las TI-jarositas.

Los precipitados obtenidos a partir de las síntesis también fueron sometidos a análisis por espectroscopía infrarroja (ATR-FTIR). Los espectros resultantes se muestran en la Figura 17 y en todos los casos corresponden a vibraciones características de estructuras tipo jarosita (Sasaki et al., 1998; Bishop y Murad, 2005). La región espectral  $1000-1200\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a los modos de vibración de  $\nu_3(\text{SO}_4)$ ,  $\nu_1(\text{SO}_4)$  y  $\nu_4(\text{SO}_4)$  dificulta mucho discriminar entre la dorallcharita y jarosita debido a que los centroides del pico mayor y las intensidades de las bandas son prácticamente iguales. En la región  $3000-3600\text{ cm}^{-1}$  del espectro (Figura 17a) se distingue un ligero desplazamiento de la banda hacia mayores frecuencias de energía conforme aumenta el contenido de TI en la jarosita. En un estudio realizado por Drouet y Navrotsky (2003), se observó un comportamiento de desplazamiento hacia menores frecuencias en la banda de energía debido a la incorporación de  $\text{Na}^+$  en la estructura de jarosita, que produce la disminución del parámetro de celda "c" conforme aumenta el contenido de  $\text{Na}^+$  incorporado en la estructura.

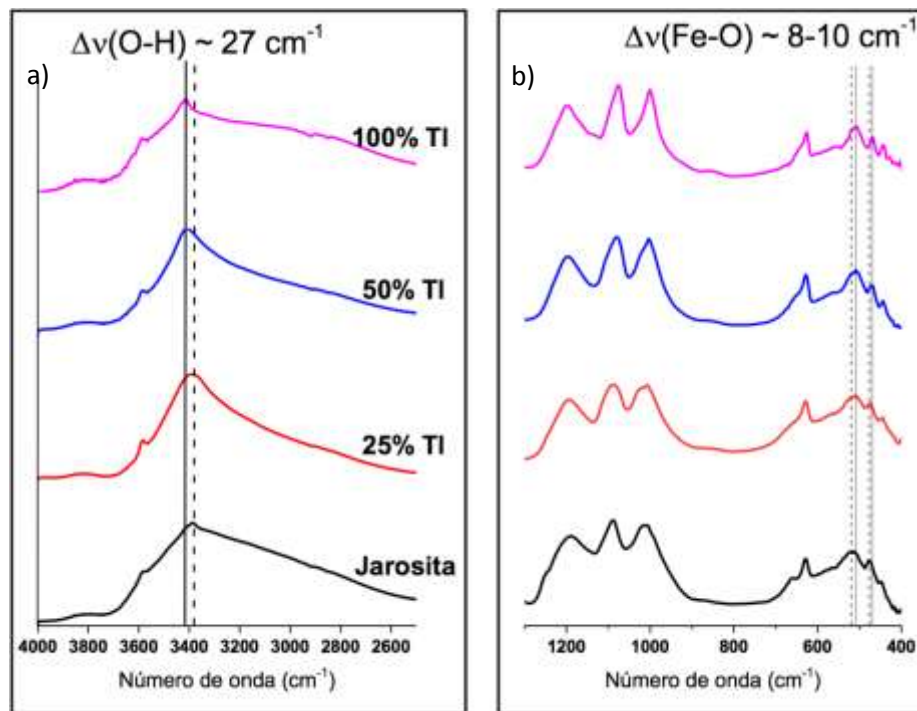
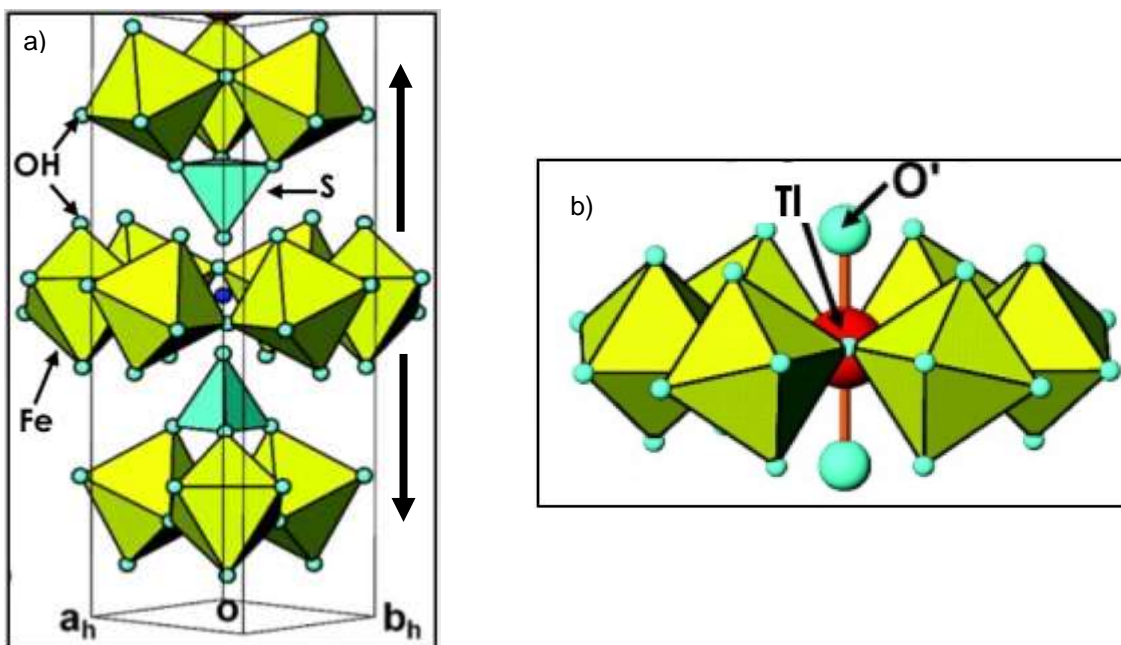


Figura 17. Espectro de infrarrojo de las jarositas sintéticas.

Por lo tanto, dependiendo de los átomos involucrados, habrá un aumento o decrecimiento de algunas longitudes de enlace. Por ello, es posible distinguir los dos tipos de vibraciones alrededor del hidrógeno: O–H y H···OSO<sub>3</sub>. De este modo, la variación de la banda de estiramiento  $\nu(\text{O-H})$  en la región próxima a 3400 cm<sup>-1</sup> que se observa en la Figura 17a es un indicativo de los cambios en la disposición de la estructura de la jarosita. El desplazamiento de la banda hacia números de onda mayores al incrementar el TI en la solución inicial sugiere que se está incorporando TI en la estructura de la jarosita. Esto está relacionado con la disminución de la energía de los puentes de hidrógeno en la estructura, como consecuencia de los cambios producidos en la celda unitaria debido a la incorporación de TI, produciendo un incremento del espacio interlaminar a lo largo del eje “c” a medida que aumenta el contenido de TI en la estructura debido a la diferencia de tamaño entre el TI<sup>+</sup> (1.70 Å) y K<sup>+</sup> (1.64 Å), produciendo por tanto un incremento en la longitud del enlace H···OSO<sub>3</sub> entre el grupo sulfato y la capa de octaedros de la jarosita, dando lugar a una menor

contribución de los puentes de hidrógeno. Como resultado, se fortalece el enlace O-H de los grupos hidroxilo, que son los principales responsables de la absorción en el rango  $\sim 3000-3600\text{ cm}^{-1}$ , y la posición del pico correspondiente a la vibración  $\nu(\text{O-H})$  se desplazará hacia mayores energías conforme aumente el contenido de TI en la estructura.

La ligera variación hacia mayores valores de número de onda que se observa en el espectro FTIR desde  $3386\text{ cm}^{-1}$  a  $3341\text{ cm}^{-1}$  al incrementar el contenido de  $\text{TI}^+$  del 25 al 100% (Figura 13, a) es equivalente al desplazamiento hacia valores menores de  $2\theta$  observado en los análisis de DRX (Figura 16) debido a la distorsión estructural como consecuencia de la incorporación de  $\text{TI}^+$  en la estructura de la jarosita.



**Figura 18. (a)** Estructura de la fase tipo jarosita. Las flechas señalan la elongación del eje “c” conforme incrementa el contenido de  $\text{TI}^+$  en la estructura de la fase. **(b)** Posición de  $\text{TI}$  y  $\text{O}$ , situados en el centro de la capa de octaedros en la estructura tipo jarosita (Grey y Mumme, 2008)

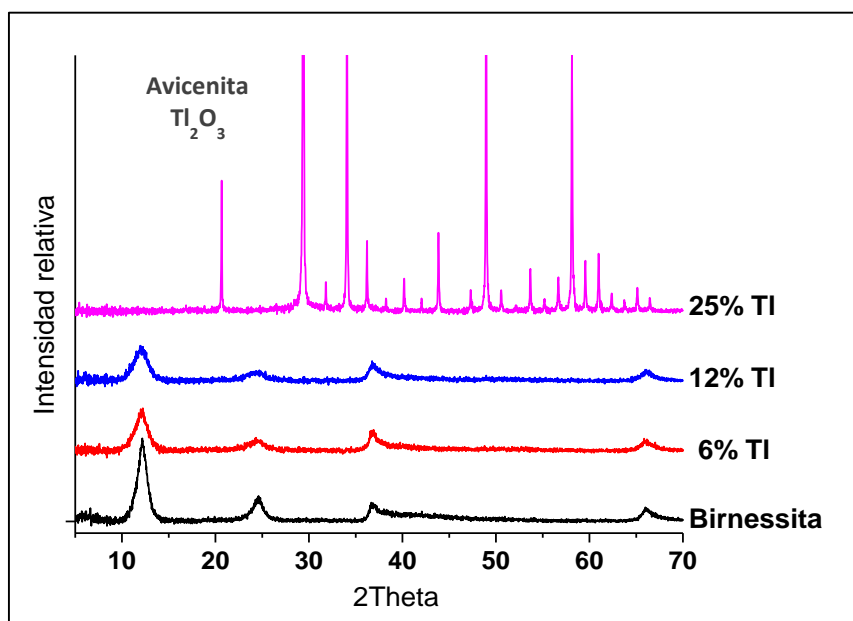
Por otro lado, a medida que aumenta el contenido de TI se observa un desplazamiento hacia menores energías de las bandas correspondientes al enlace  $\nu(\text{Fe-O})$  de la capa

octaédrica de las jarositas (Figura 17b). Esto se debe a una ligera expansión de la capa de octaedros de Fe conforme se va incorporando TI en la estructura (Figura 18) provocando un incremento en la distancia del enlace Fe-O y por tanto debilitando dicho enlace. Las bandas  $\nu(\text{Fe-O})$  de la jarosita se encuentran a 513 y 478  $\text{cm}^{-1}$ , mientras que las de la TI-jarosita con 100% TI se encuentran a 505 y 468  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente. Esta diferencia de 8-10  $\text{cm}^{-1}$  entre ambas fases concuerda con las distancias Fe-O reportadas para jarosita (2.012 Å) y dorallcharita (2.028 Å), lo que facilita su identificación por medio de la espectroscopía infrarroja (Makreski et al., 2017).

### Birnessita

En la Figura 19 se muestran los resultados de DRX correspondientes a los precipitados resultantes tras la síntesis de birnessita y TI-birnessita. Los difractogramas obtenidos fueron similares, excepto el que corresponde a la TI-birnessita 25% que mostró un patrón de difracción muy diferente que fue identificado como avicenita ( $\text{Ti}_2\text{O}_3$ ). La formación de esta fase podría atribuirse a la oxidación del TI(I) a TI(III) por el permanganato de potasio, ya que es un fuerte oxidante. Por su parte, los oxihidróxidos de manganeso son capaces de retener TI (I), pero el mecanismo puede involucrar su oxidación a TI (III) y la precipitación de  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  en la superficie (Jacobson et al., 2005; Voegelin et al., 2015). En el difractograma de esta (25% TI) muestra se observa únicamente la fase avicenita, sin embargo, es importante mencionar que presenta 18-19% de contenido amorfo, probablemente oxihidróxido de Mn. Aunque en las otras muestras no se detecta la presencia de  $\text{Ti}^{3+}$  formando  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ , es posible que también haya ocurrido oxidación parcial de TI(I) en proporción despreciable y por debajo del límite de detección del análisis de DRX (~5%). Los difractogramas correspondientes a la birnessita y TI-brinessita 6 y 12% presentan cuatro picos principales, característicos de las fases de birnessita poco cristalinas. En el caso de la birnessita, se ha reportado que la intensidad de los picos está directamente relacionada con el número de capas por partícula (Wang et al., 2012). Es decir, una mayor intensidad de los picos implica un mayor número de capas de  $\text{Mn}^{\text{IV}}\text{O}_6$ . De acuerdo a los patrones de difracción obtenidos, los picos de la birnessita pura presentan una mayor intensidad que aquellas

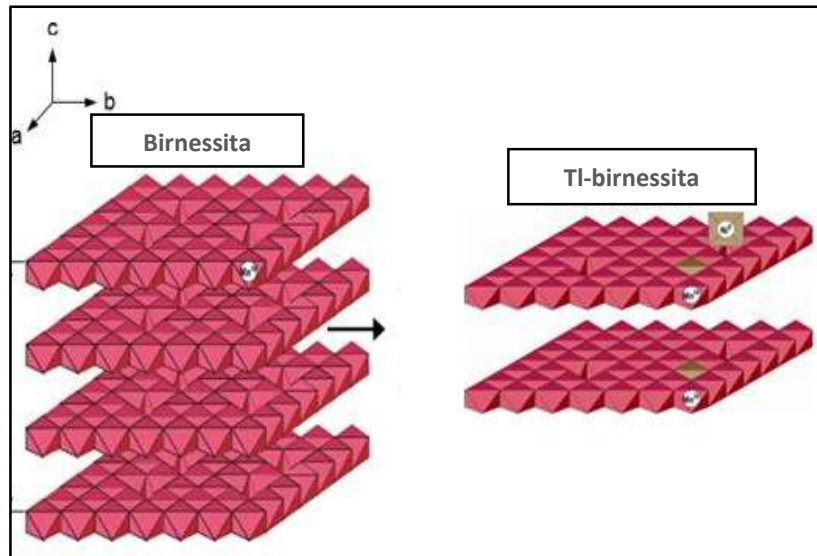
fases en donde TI está presente, sugiriendo por tanto que los cristales de birnessita pura (Figura 19) contienen un mayor número de capas de  $\text{Mn}^{\text{IV}}\text{O}_6$  que aquellos en los que el TI se encuentra incorporado en la estructura. Por tanto, los cristales de los compuestos tipo birnessita se vuelven más delgados conforme se incorpora el TI, produciendo la disminución del área superficial por partícula y, por tanto, su reactividad como consecuencia del cambio de tamaño en la dirección del apilamiento de capas (eje *c*), mientras que apenas existen cambios en las otras direcciones del plano a-b (Figura 20).



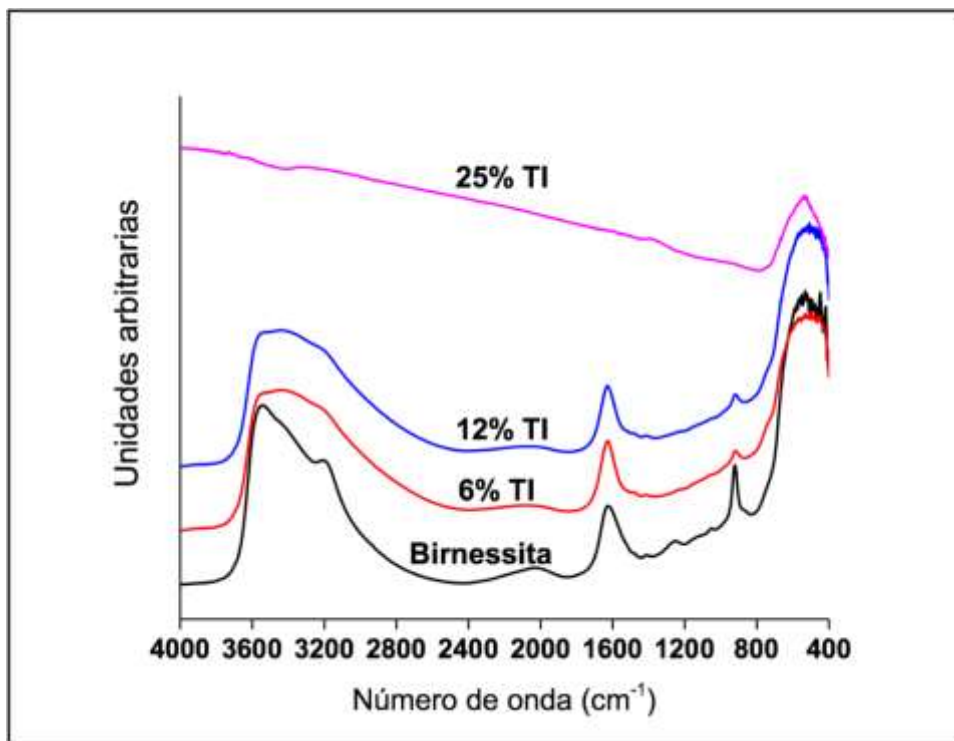
**Figura 19.** Patrones de difracción de fases sintéticas tipo birnessita pura, y con distintos contenidos de TI.

Es importante mencionar que la caracterización de la estructura de la birnessita es particularmente difícil debido a la imposibilidad de identificación de materiales amorfos o de baja cristalinidad por medio de DRX, y se requiere espectroscopía basada en radiación sincrotrón específicos. Además, las birnessitas sintetizadas bajo condiciones distintas pueden tener una composición diferente y, por lo tanto, su estructura no sea idéntica, lo que hace que la comparación entre diferentes estudios resulte muy complicada (Wang et al., 2012).





**Figura 20.** Estructura del empaquetamiento de capas en las fases tipo birnessita y posible efecto de la incorporación de TI en la estructura de la birnessita (Adaptado de Yin et al, 2012)



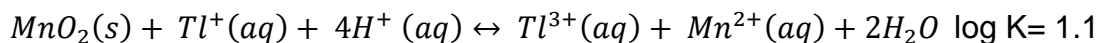
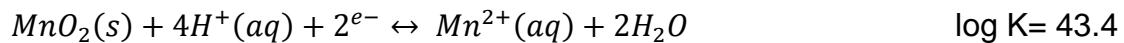
**Figura 21.** Espectro de infrarrojo de las fases tipo birnessita pura y con distintos contenidos de TI.



Los precipitados resultantes tras la síntesis de birnessitas se analizaron también mediante FTIR. Al igual que en los resultados de DRX, el espectro de la fase obtenida con un 25% de TI en la solución inicial fue muy diferente a los observados para los otros precipitados, confirmando que se trata de un compuesto (o compuestos) diferente(s) (Figura 21). En cambio, los espectros de la birnessita y TI-birnessita 6 y 12% fueron muy similares, pero varían con respecto a intensidad de los picos y su desplazamiento en la banda de energía (400-800 y 3000-3600  $\text{cm}^{-1}$ ). De acuerdo a Ling et al. (2017), las vibraciones dentro del rango de 761 a 908  $\text{cm}^{-1}$  las relacionaron a enlaces Mn–O, como resultado de vibraciones del enlace Mn–O en conjunto con las vibraciones de enlaces O–H. Esta diferencia entre la intensidad de los picos de las fases birnessita y TI-birnessita (6 y 12%) se atribuye a que las fases presentan desproporcionalmente moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  y enlaces O–H asociados a los enlaces Mn–O. Una explicación para la diferencia en los espectros de FTIR de las birnessitas es la posibilidad de que el desorden estructural puede causar la ampliación de la banda y la superposición de los picos. Este fenómeno coincide con lo observado en los espectros de birnessita, y TI-birnessita 6 y 12%, en los que se presenta un pico cercano a  $\sim 900 \text{ cm}^{-1}$ . Este pico decrece conforme aumenta la incorporación de TI, lo que puede indicar la presencia de moléculas  $\text{H}_2\text{O}$  y enlaces O–H asociados al enlace Mn–O. Por otro lado, también se observó un ensanchamiento de la banda O–H en la región 3000-3600  $\text{cm}^{-1}$  (Figura 21) a medida que se incorpora el TI en la estructura, lo que indica un mayor grado de hidratación de la fase sólida y apoya lo discutido para el pico en la región próxima a 900  $\text{cm}^{-1}$ . Esto podría explicarse debido a que la hidratación de las birnessitas se relaciona directamente con la presencia de Mn (III) y vacantes en la estructura, generando un exceso de carga negativa que en parte es balanceada por moléculas de agua (Gaillot et al., 2003). La hidratación de las TI-birnessitas también podría ser un indicativo de una disminución de la cristalinidad de dichas fases, lo cual también se observa por DRX.

En conjunto con los análisis por DRX, los cambios que se presentan en los espectros obtenidos por ambas técnicas analíticas sugieren que cuando el TI se encuentra en bajas concentraciones, se favorece la formación de TI-birnessita, mientras que cuando

el TI se presenta en cantidades mayores se favorece la oxidación de  $Tl^+$  a  $Tl^{3+}$  para formar avicenita. De algún modo, cuando hay bajos niveles de TI en el sistema, se favorece su incorporación en la estructura de la birnessita. Conforme aumenta su concentración en el medio, las reacciones redox empiezan a ser cada vez más relevantes, produciendo transformaciones en la propia estructura de la birnessita Peacock y Moon (2012) proponen que la oxidación de  $Tl^+$  es controlada por la presencia de birnessita, en la que la retención de  $Tl^+$  por parte de la birnessita ocurre por sorción oxidativa, durante la sorción,  $Tl^+$  este es oxidado a  $Tl^{3+}$  y el  $Mn^{(4+/3+)}$  es reducido a  $Mn^{(3+/2+)}$ . El mecanismo propuesto por ellos es el siguiente:



El  $Mn^{2+}$  es liberado a la solución o adsorbido sobre la superficie, mientras que  $Tl^{3+}$  forma complejos de esfera interna en la superficie.

#### 4.2.2 Fórmula mineralógica

A partir de los resultados de ICP-OES obtenidos a partir de la digestión total de los precipitados obtenidos se calculó la fórmula mineralógica y, por tanto, la cantidad de TI incorporado en cada una de las TI-jarositas y TI-birnessitas (Tabla 10). Debido a la complejidad de los grupos sintéticos se establecieron relaciones estequiométricas en relación a los contenidos elementales obtenidos por ICP-OES. Las fases tipo jarosita ( $AB_3(TO_4)_2(OH)_6$ ) usualmente se caracterizan por un contenido deficiente del sitio B (ocupado por  $Fe^{3+}$ ) así como una ocupación deficiente del sitio A. Para las TI-y K-jarositas, la ocupación de los iones  $Tl^+$  o  $K^+$  en el sitio A se estableció por el contenido determinado por ICP-OES y limitado de forma que  $[K^+ + H_3O^+] = 100\%$  o  $[Tl^+ + K^+] = 100\%$ ,

que equivale a 1 átomo por fórmula unitaria (a.p.f.u.) según sea el caso. Esto es debido a que cuando la ocupación del sitio A no se restringe en este tipo de compuestos, las determinaciones de la fórmula mineralógica resultan inestables al exceder el 100% de la ocupación del sitio A de tal modo que las longitudes de los enlaces dentro de la estructura se vuelven ilógicas (Basciano y Peterson, 2007). Debido a la baja concentración de Na en solución, comparada con la de K y TI ( $\leq 1$  mM), no se consideró al Na en la determinación de la fórmula mineralógica. En este sentido, Drouet y Navrotsky (2003) reportaron que el K se incorpora preferentemente en la estructura de la jarosita sobre el Na y H<sub>3</sub>O porque es termodinámicamente más estable, de acuerdo a las constantes del producto de solubilidad que son 10<sup>-5.28</sup> para Na-jarosita, 10<sup>-5.39</sup> para H<sub>3</sub>O-jarosita y 10<sup>-9.21</sup> para K-jarosita. Por este motivo, las jarositas ricas en potasio precipitan primero, incluso cuando el potasio se encuentra en solución en pequeñas cantidades. Adicionalmente, el sitio T se asume ocupado totalmente por átomos de azufre (S = 2 a.p.f.u.) ya que se considera que los iones sulfato forman la capa cohesiva a la que se enlazan los dos tipos de cationes de los sitios A y B (Szymanski, 1985). Por ello, la fórmula de todas las jarositas sintéticas se construyó sobre la base de [S = 2 a.p.f.u.] con el fin de simplificar la determinación de las fórmulas teóricas, en aras de realizar comparaciones entre fases (Basciano y Peterson, 2010). Asimismo, se calcularon las fórmulas teóricas para las TI-birnessitas. Las fórmulas se calcularon adaptando el método de Gaillot et al. (2003), considerando todo el manganeso presente como Mn(IV), a pesar de que es muy probable que existan también otras especies de Mn [Mn(III) y Mn(II)], así como vacantes, que afectan la fórmula química. Sin embargo, las formulas obtenidas son una buena aproximación y son consistentes con los resultados obtenidos mediante FTIR y DRX.

Los resultados indican que la capacidad de incorporación del TI en la jarosita es mucho mayor que en la birnessita, siendo la máxima concentración de TI incorporado de 1.44 y 0.26 mmol g<sup>-1</sup>, respectivamente (Tabla 10). El uso de concentraciones más elevadas en las respectivas soluciones iniciales de birnessita y jarosita no produjo la incorporación de más TI en la estructura. En el caso de las TI-jarositas, la mayor

cantidad de TI incorporado corresponde a la fórmula mineralógica  $(K_{0.18}Ti_{0.82})Fe_{2.79}(SO_4)_2(H_2O)_6$  muy parecida a la reportada por Balic-Zunic et al. (1994)  $(K_{0.13}Ti_{0.87})Fe_3(SO_4)_2(H_2O)_6$ .

**Tabla 10.** Fórmulas teóricas de jarosita basadas en Aguilar-Carrillo et al. (2018) y fórmulas de birnessita basadas en Gaillot et al., (2003)

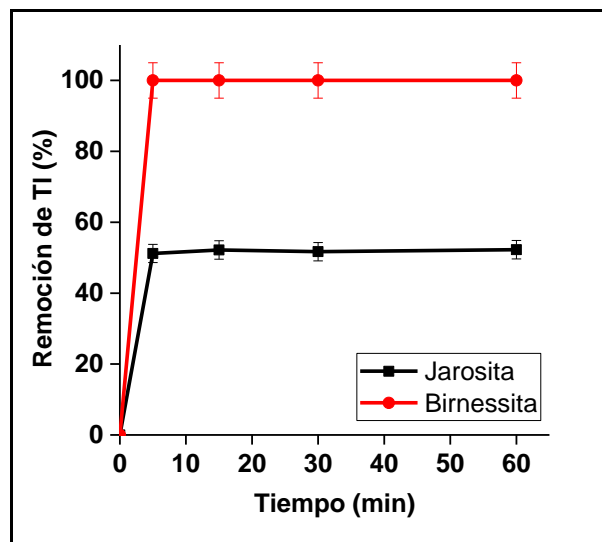
Fase tipo jarosita	Contenido elemental (wt%)				Átomos por unidad de fórmula (restricción S=2)				Fórmula teórica calculada
	Fe	S	Ti	K	Fe	S	Ti	K	
K-jarosita	30.36	13.39	-	5.86	2.61	2.00	-	0.72	$(H_3O)_{0.28}K_{0.72}Fe_{2.61}(SO_4)_2(OH)_{4.8}$
Ti-jarosita 25%	29.21	11.23	8.36		2.99	2.00	0.23		$(K_{0.77}Ti_{0.23})Fe_{2.99}(SO_4)_2(OH)_{5.97}$
Ti-jarosita 50%	27.28	11.08	17.14		2.83	2.00	0.49		$(K_{0.51}Ti_{0.49})Fe_{2.83}(SO_4)_2(OH)_{5.49}$
Ti-jarosita 100%	27.12	11.16	29.34		2.79	2.00	0.82		$(K_{0.18}Ti_{0.82})Fe_{2.79}(SO_4)_2(OH)_{5.37}$

Fase tipo birnessita	Contenido elemental (mmol kg <sup>-1</sup> )			Factores de conversión*			Fórmula teórica calculada (asumiendo únicamente la presencia de Mn (IV))
	Mn	K	Ti	y=K/Mn	y=Ti/Mn	w=(2x+y)/2	
K-birnessita	9178.4	1362.8	-	0.148	-	2.07424	$K_{0.15}MnO_{2.08} \cdot nH_2O$
Ti-birnessita 6%	8888.2	996.9	226.9	0.112	0.026	2.068842	$K_{0.11}Ti_{0.02}MnO_{2.07} \cdot nH_2O$
Ti-birnessita 12%	8924.0	976.1	256.5	0.109	0.029	2.069061	$K_{0.10}Ti_{0.03}MnO_{2.07} \cdot nH_2O$

\* Fórmulas obtenidas a partir de la fórmula  $K^{+2y/w}Mn^{4+}O_2$  donde y= radio K/Mn o Ti/Mn, w=(2x+y)/2 y 2x= estado de oxidación de Mn

#### 4.2.3 Adsorción de TI en fases secundarias

Se realizaron pruebas de cinética de adsorción utilizando como materiales sorbentes las fases sintéticas puras (jarosita y birnessita). Los sorbentes seleccionados se pusieron en contacto con una solución de 1 mM TI durante un intervalo de tiempo de 5 min – 24 h. Se alcanzó el equilibrio de contacto para las dos fases secundarias en menos de 10 min, pero se eligió 1 h para como tiempo óptimo con el fin de asegurar un mejor contacto entre las fases sólidas y la fase acuosa (Figura 22).



**Figura 22.** Cinética de adsorción de TI en jarosita y birnessita, en la que 1 g de cada sorbente fue puesto en contacto con 25 mL de 1 mM TI, sin modificar pH y a temperatura ambiente, durante intervalos de tiempo de 5 min a 24 h. Se seleccionó 1 h como tiempo de contacto para los estudios posteriores.

Se investigó el efecto del pH en el equilibrio de la sorción de TI en los minerales secundarios estudiados jarosita y birnessita, simulando 2 escenarios: uno característico de residuos de actividades minero-metalúrgicas (pH 2) y otro en condiciones próximas a la neutralización (pH 6). Los resultados obtenidos se ajustaron, en ambos casos, al modelo de Langmuir (Figura 19) en donde los coeficientes de regresión fueron mayores a 0.85 para ambas fases, por lo que el modelo seleccionado es adecuado para describir

la adsorción. El ajuste al modelo de Langmuir sugiere una adsorción homogénea, esto es, que se considera que el proceso de retención fue adsorción en monocapa. Se observa que la adsorción de TI por birnessita sintética es independiente del pH ya que su gran capacidad de adsorción y alta afinidad al adsorbato no varían bajo las distintas condiciones de pH, ya que en ambos escenarios logró remover ~100% del TI en solución. Esto puede atribuirse a que a valores de pH superiores a 2, la superficie de la mayoría de los óxidos de Mn se encuentra cargada negativamente, siendo capaz de adsorber cationes. Respecto a la jarosita, se observa que la retención de TI es menor cuando la concentración de TI en la solución acuosa es baja, y conforme la concentración del adsorbato aumenta, la adsorción también aumenta hasta que ya no retiene más. Esto sugiere que su superficie es uniforme y que al saturarse la monocapa sobre la superficie, el proceso de adsorción se detiene. Asimismo, y al contrario que en la birnessita, el pH sí juega un papel importante en la adsorción, ya que la jarosita alcanzó una remoción máxima de TI de 35.3% a pH 6, mientras que en condiciones más ácidas su eficacia se ve reducida (10.8%).

Los resultados obtenidos a partir de las isotermas de adsorción (Figura 23) son justamente lo contrario a lo observado en los experimentos de incorporación estructural, ya que la fase que dio lugar a una mayor adsorción superficial de TI fue la birnessita ( $> 1 \text{ mmol g}^{-1}$ ), mientras que la jarosita mostró muy baja capacidad de adsorción de TI ( $\sim 0.03 \text{ mmol g}^{-1}$ ). En el caso de la birnessita, se presenta una isoterma de tipo H, la cual usualmente indica la formación de complejos de esfera interna superficiales (Essington, 2003), que muestra una alta afinidad entre TI y el adsorbente, logrando la adsorción total de TI utilizada en este estudio sin alcanzar aún su capacidad máxima de adsorción, demostrando que posee una gran capacidad de adsorción de TI. Cabe resaltar que bajo las condiciones establecidas en la metodología de esta tesis, la birnessita retiene todo el TI presente en la solución sin alcanzar su capacidad máxima de retención.

En el caso de las jarositas, los resultados se ajustaron al modelo de Langmuir, en el que se observa que esta fase tiene una mayor capacidad de adsorción a pH 6 ( $Q=$

13.12 mmol kg<sup>-1</sup>) que a pH 2 ( $Q = 3.02 \text{ mmol kg}^{-1}$ ) (Figura 23). Asimismo, el parámetro de afinidad  $K$  fue mayor también en la isoterma de pH 6 ( $K_{\text{pH6}} = 44.82 \text{ L mmol}^{-1}$  y  $K_{\text{pH2}} = 27.40 \text{ L mmol}^{-1}$ ), lo que sugiere que el TI se adsorbe preferentemente sobre la jarosita a valores de pH más neutros debido probablemente a efectos electrostáticos superficiales.

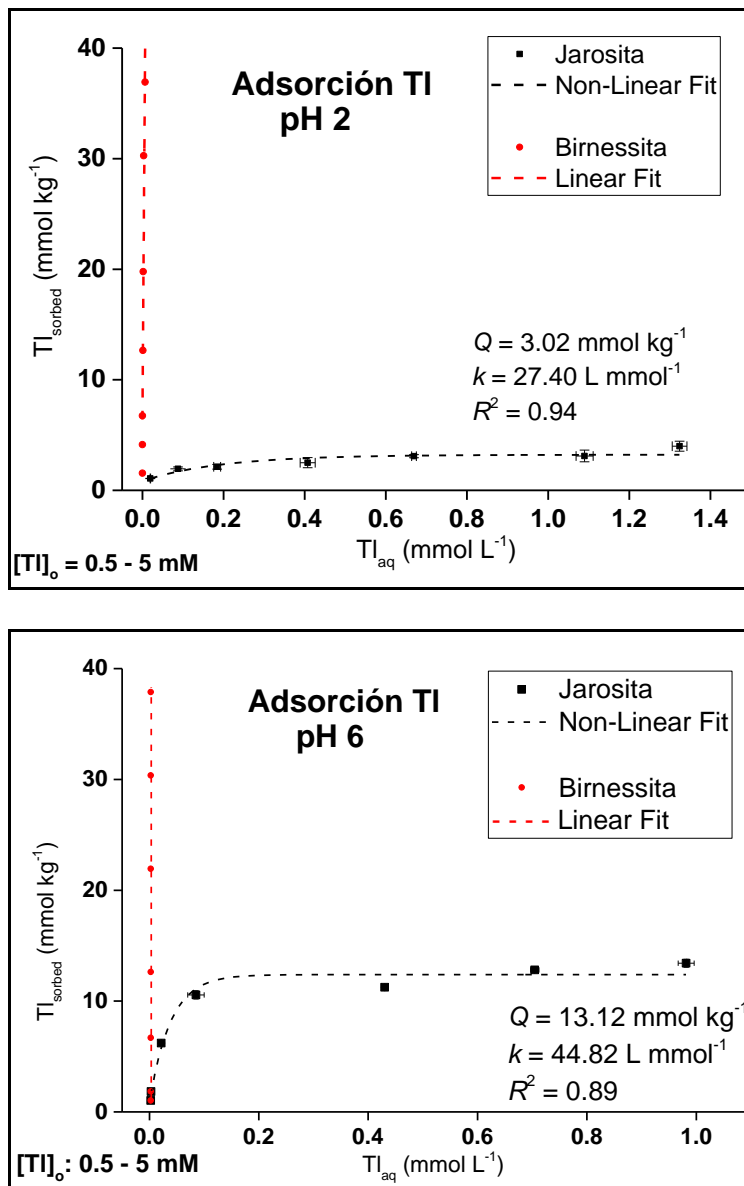


Figura 23. Isothermas de adsorción de TI en jarosita y birnessita bajo condiciones de pH 2 (a) y pH 6 (b).

Al comparar la retención de TI en las fases secundarias sintetizadas bajo los procesos empleados, incorporación estructural vs adsorción superficial, es muy clara la diferencia de capacidad de retención en las distintas condiciones. En el caso de los experimentos de adsorción, la birnessita adsorbió mayor cantidad de TI ( $>1 \text{ mmol g}^{-1}$ ), mientras que muy poco TI se retuvo en la superficie de la jarosita ( $0.03 \text{ mmol g}^{-1}$ ). En el caso de la síntesis de fases secundarias con diferentes contenidos de TI en la solución inicial, la cantidad de TI que se incorpora en la jarosita ( $1.44 \text{ mmol g}^{-1}$ ) es mayor que en la birnessita ( $0.26 \text{ mmol g}^{-1}$ ).

#### 4.2.4 Desorción de TI de fases secundarias.

Los experimentos de desorción se llevaron a cabo en aquellas muestras resultantes tras la interacción entre la fase sólida pura (jarosita, birnessita) y la solución de TI de mayor concentración (5 mM) de los experimentos de isotermas de adsorción. En la Figura 24 se observa la desorción de TI al poner en contacto dichas muestras con una solución de 0.01 M  $\text{NaNO}_3$ . La desorción de TI de las fases sólidas a la solución fue del 1.4 y 10.7% para la birnessita y jarosita, respectivamente. Es decir, el contenido de TI en la solución acuosa aumenta con el tiempo, indicando que el  $\text{Na}^+$  está facilitando la desorción del  $\text{TI}^+$  adsorbido. Este hecho sugiere que, en presencia de otros cationes, el  $\text{TI}^+$  adsorbido en la jarosita puede liberarse fácilmente, sugiriendo, por tanto, que una parte significativa del TI adsorbido puede volver a la fase acuosa por reacciones de intercambio iónico. La birnessita por su parte, tuvo una liberación de mínima de TI, demostrando que retiene eficientemente al TI.



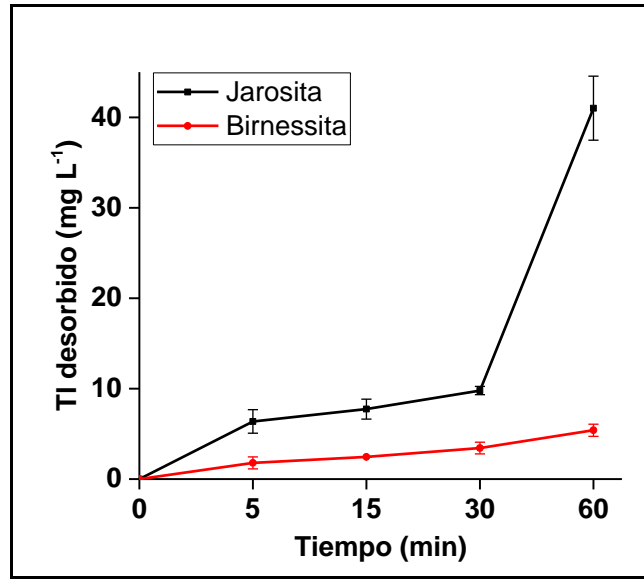


Figura 24. Desorción de TI en las fases secundarias sintéticas.

A partir de estos resultados observados se podría sugerir que las fases secundarias de Fe y Mn presentes en la pila de residuos de Pb-Zn (M46) juegan un papel importante en la retención de TI por medio de su adsorción en la superficie de birnessita y otras fases amorfas, o incorporado en la estructura cristalina de jarosita, ya que de esta forma disminuye su movilización en el sistema sólido-agua. Por tanto, este tipo de compuestos pueden ser utilizados como parte de una estrategia sustentable de mitigación para su almacenamiento a largo plazo.

## Conclusiones

Esta tesis introduce el primer estudio enfocado en la distribución geoquímica de Tl en materiales y (sub)productos de distintas actividades minero-metalúrgicas realizado en México. Por la tanto, los resultados obtenidos son de gran interés para una mayor comprensión sobre el comportamiento geoquímico y reactividad de Tl, así como su impacto en el sistema sólido-agua.

Las actividades mineras y metalúrgicas que utilizan depósitos minerales ricos en sulfuros polimetálicos que contienen Tl están ampliamente distribuidas por todo México, siendo los depósitos ricos en Au–Ag y Zn–Pb los que mostraron un mayor contenido de Tl. Los resultados obtenidos en esta Tesis indican que existe una gran diferencia en el contenido y distribución de Tl dependiendo del tipo de material, ya sean concentrados, subproductos, residuos o sedimentos.

En general, la cantidad de Tl presente en las fracciones lábiles –intercambiable, reducible amorfa y potencialmente móviles –reducible cristalina, y oxidable– fue muy elevada, sobrepasando los valores máximos permisibles (MAC) para muestras sólidas ( $1 \text{ mg kg}^{-1}$ ), y representan un peligro potencial para el medio ambiente. El nivel de liberación de Tl depende tanto del tipo de mineral que lo retiene como del proceso minero-metalúrgico al que se somete. Asimismo, la variación de la distribución de Tl en la fase sólida está relacionada con el diferente grado de transformación de sulfuros que contienen Tl en oxihidróxidos e hidroxisulfatos de Fe y/o Mn. De este modo, los subproductos como cenizas son potencialmente dañinos para la salud humana y el medio ambiente ya que la mayor parte del Tl en estas partículas se encuentra asociado a fracciones lábiles, por lo cual deben ser monitoreados y controlados rigurosamente con el fin de disminuir la exposición del Tl. Por el contrario, subproductos derivados de materiales ricos en Au–Ag presentaron bajo riesgo ya que la mayor cantidad de Tl retenido se encuentra en la fracción residual, por lo que resulta ambientalmente inaccesible.

El fraccionamiento de TI en la pila de residuos está relacionado con la transformación química y erosión natural a largo plazo de las rocas mineralizadas que causó la acumulación de TI principalmente en sus formas más móviles. Los episodios intermitentes de lavado y lixiviación favorecen la liberación de TI de la pila de residuos, en donde la difusión de partículas coloidales de Mn y Zn parece jugar un papel importante en la movilización de TI. Un efecto secundario de la liberación de TI de la pila de residuos es su baja concentración en las fracciones más lábiles de los sedimentos próximos a dichos residuos, en donde el TI se encuentra principalmente unido a la fracción residual. Esto sugiere, por tanto, que cantidades importantes de TI movilizadas desde la pila de residuos no se han acumulado en los sedimentos, sino que sea dispersado, pudiendo alcanzar el sistema fluvial. Por lo tanto, es de suma importancia rastrear la dispersión del TI lábil desde la fuente de contaminación hasta los diferentes cuerpos de agua, tanto superficial como subterránea.

Mediante técnicas espectroscópicas se observó que el TI se puede incorporar a la estructura de los minerales secundarios jarosita y birnessita, característicos de ambientes mineros en donde existe drenaje ácido. Esta incorporación se debe a la capacidad del TI de sustituir a otros elementos de la estructura mineral con tamaño similar, como el potasio. La cantidad de TI que se incorporó en la jarosita fue mayor ( $1.44 \text{ mmol g}^{-1}$  de TI) en comparación con la cantidad de TI que se incorporó en la birnessita ( $0.26 \text{ mmol g}^{-1}$ ).

Sin embargo, se observó que, contrario a los resultados obtenidos en la incorporación estructural, la birnessita no sólo tiene una mayor capacidad de adsorción superficial de TI ( $>1 \text{ mmol g}^{-1}$ ) que la jarosita ( $0.03 \text{ mmol g}^{-1}$ ), sino que además es una adsorción más efectiva ya que el porcentaje de desorción de TI fue menor. Es decir, en el caso de la jarosita, el TI adsorbido puede liberarse en presencia de otros iones que compitan por los mismos sitios de adsorción.

La movilidad de TI está altamente influenciada por el tipo de minerales presentes, ya que puede ser retenido en fases secundarias al incorporarse en la estructura cristalina o adsorberse sobre la superficie de las mismas. La información acerca de los tipos de asociaciones del TI con oxihidróxidos e hidroxisulfatos de Fe y Mn, así como el estudio de su presencia y formación son sumamente relevantes en el desarrollo de la investigación de la disponibilidad y métodos de remediación de TI. Es necesario, por tanto, profundizar en el conocimiento de las fuentes de contaminación del TI; sus mecanismos de movilización y dispersión; y el nivel de exposición a los organismos vivos, para evaluar el impacto ambiental causado por la presencia de este elemento altamente tóxico. En este sentido, el papel de las fases secundarias de hierro y manganeso serán claves para la inmovilización de TI. Por último, esta Tesis pretende contribuir al desarrollo y mejora de los estándares y pautas ambientales mexicanos para sistemas acuosos, para que estos incluyan en su normativa al TI como elemento tóxico que debe ser monitoreado, así como al diseño efectivo de protocolos de remediación.

## Referencias.

- Ackermann, R.O., Aggarwal, S., Dixon, J.R., Fitzgerald, A.D., Hanrahan, D.C., Hughes, G.A., Kunte, A., Lovei, M., Lvovsky, K., Somani, A.H., 1999. Pollution prevention and abatement handbook 1998: toward cleaner production. World Bank Group, Washington, D.C., 471 pp.
- Adriano, D.C., 2011. Trace Elements in Terrestrial Environments, Biogeochemistry, Bioavailability and Risk of Metals. Segunda edición. Springer-Verlag, N.Y., EEUU.
- Aguilar-Carrillo, J., Herrera-García, L., 2018. Thallium(I) Sequestration by Fe- and Mn-Bearing Secondary Minerals: Structural Incorporation vs Surface Sorption, Goldschmidt Abstracts.
- Aguilar-Carrillo, J., Villalobos, M., Pi-Puig, T., Escobar-Quiroz, I.N., Romero, F.M., 2018. Synergistic arsenic(v) and lead(ii) retention on synthetic jarosite. I. Simultaneous structural incorporation behaviour and mechanism. Environmental Science: Processes & Impacts 20, 354-369.
- Ahoranta, S. H., Kokko, M. E., Papiro, S., Özkaya, B., y Puhakka, J. A. (2016). Arsenic removal from acidic solutions with biogenic ferric precipitates. Journal of Hazardous Materials, 306, 124–132.
- Alastuey, A., García-Sánchez, A., López, F., y Querol, X. (1999). Evolution of pyrite mud weathering and mobility of heavy metals in the Guadiamar valley after the Aznalcóllar spill, south-west Spain. Science of The Total Environment, 242(1–3), 41–55.
- Alfonso, P., Prol-Ledesma, R. M., Canet, C., Melgarejo, J. C., y Fallick, A. E. (2003). Sulfur isotope geochemistry of the submarine hydrothermal coastal vents of Punta Mita, Mexico. Journal of Geochemical Exploration, 78–79(03), 301–304.
- Alloway, B. (2013). Heavy metals in soils. Tercera edición. Londres, Springer. p. 543–549.
- Álvarez-Ayuso, E., Otones, V., Murciego, A., García-Sánchez, A., y Santa Regina, I. (2013). Zinc, cadmium and thallium distribution in soils and plants of an area impacted by sphalerite-bearing mine wastes. Geoderma, 207–208(1), 25–34.
- Amin, A. S., El-Sharjawy, A. A. M., y Kassem, M. A. (2013). Determination of thallium at ultra-trace levels in water and biological samples using solid phase spectrophotometry. Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 110, 262–268.
- Anagboso, M. U., Turner, A., y Braungardt, C. (2013). Fractionation of thallium in the Tamar estuary, south west England. Journal of Geochemical Exploration, 125, 1–7.
- Armienta, M. A., Villaseñor, G., Cruz, O., Cenicerros, N., Aguayo, A., y Morton, O. (2012). Geochemical processes and mobilization of toxic metals and metalloids in an As-rich base metal waste pile in Zimapán, Central Mexico. Applied Geochemistry, 27(11), 2225–2237.
- Bacon, J.R., Davidson, C.M., 2008. Is there a future for sequential chemical extraction? Analyst 133, 25-46.

- Balic Zunic, T., Moelo, Y., Loncar, Z., y Micheelsen, H. (1994). Dorallcharite,  $Tl_0.8K_0.2Fe_3(SO_4)_2(OH)_6$ , a new member of the jarosite-alunite family. *European Journal of Mineralogy*.
- Bayliss, P., Kolitsch, U., Nickel, E. H., y Pring, A. (2010). Alunite supergroup: recommended nomenclature. *Mineralogical Magazine*, 74(05), 919–927.
- Belzile, N., y Chen, Y. W. (2017). Thallium in the environment: A critical review focused on natural waters, soils, sediments and airborne particles. *Applied Geochemistry*, 84, 218–243. <http://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2017.06.013>
- Blain, R., y Kazantzis, G. (2015). Chapter 55 - Thallium. In G. F. Nordberg, B. A. Fowler, y M. Nordberg (Eds.), *Handbook on the Toxicology of Metals (Fourth Edition)* (Fourth Edition), pp. 1229–1240). San Diego: Academic Press.
- Benjamin, M.M., Leckie, J.O., 1981. Competitive adsorption of Cd, Cu, Zn, and Pb on amorphous iron oxyhydroxide. *Journal of Colloid and Interface Science* 83, 410-419.
- Bishop, J.L., Murad, E., 2005. The visible and infrared spectral properties of jarosite and alunite. *American Mineralogist* 90, 1100–1107.
- Blowes, D. W., Ptacek, C. J., Jambor, J. L., Weisener, C. G., Paktunc, D., Gould, W. D., y Johnson, D. B. (2014). 11.5 – The Geochemistry of Acid Mine Drainage. In *Treatise on Geochemistry* (pp. 131–190).
- BOCM, 2007. Orden 2770/2006, 11 de agosto 2006, pp. 29-30. Available at: [http://www.madrid.org/wleg\\_pub/servlet/Servidor?opcion=VerHtmlynmnorma=4097](http://www.madrid.org/wleg_pub/servlet/Servidor?opcion=VerHtmlynmnorma=4097)
- BOJA, 2015. Decreto 18/2015, in: *Boletín Oficial de la Junta de Andalucía* (Ed.), vol. 38. Junta de Andalucía, pp. 28-64. Available at: [http://www.juntadeandalucia.es/medioambiente/web/2012\\_provisional/2015/reglamento\\_suelos\\_contaminados.pdf](http://www.juntadeandalucia.es/medioambiente/web/2012_provisional/2015/reglamento_suelos_contaminados.pdf)
- Candeias, C., Ávila, P. F., Da Silva, E. F., Ferreira, A., Durães, N., y Teixeira, J. P. (2015). Water-rock interaction and geochemical processes in surface waters influenced by tailings impoundments: Impact and threats to the ecosystems and human health in rural communities (Panasqueira mine, Central Portugal). *Water, Air, and Soil Pollution*, 226(2).
- Caraballo, M. A., Rötting, T. S., Nieto, J. M., y Ayora, C. (2009). Sequential extraction and DXRD applicability to poorly crystalline Fe- and Al-phase characterization from an acid mine water passive remediation system. *American Mineralogist*, 94(7), 1029–1038.
- Casiot, C., Egal, M., Bruneel, O., Verma, N., y Parmentier, M. (2011). Predominance of Aqueous Tl(I) Species in the River System s Mine ( Southern France ) Downstream from the Abandoned Carnoule, (I), 2056–2064.

- CCME, 1999. Canadian Council of Ministers of the Environment. Canadian soil quality guidelines for the protection of environmental and human health: Thallium, Canadian environmental quality guidelines, Winnipeg, Canada.
- Comisión Nacional del Agua CCNA) Determinación de la disponibilidad del Agua en el Acuífero de San Luis Potosí, Estado de San Luis Potosí, 26 pp. 2002.
- Cook, N. J., Ciobanu, C. L., Pring, A., Skinner, W., Shimizu, M., Danyushevsky, L., Melcher, F. (2009). Trace and minor elements in sphalerite: A LA-ICPMS study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73(16), 4761–4791.
- Coup, K.M., Swedlund, P.J., 2015. Demystifying the interfacial aquatic geochemistry of thallium(I): New and old data reveal just a regular cation. *Chemical Geology* 398, 97-103.
- Cruz-Hernández, Y., Ruiz-García, M., Villalobos, M., Romero, F. M., Meza-Figueroa, D., Garrido, F., Pi-Puig, T. (2018). Fractionation and mobility of thallium in areas impacted by mining-metallurgical activities: Identification of a water-soluble Tl(I) fraction. *Environmental Pollution*, 237, 154–165.
- Das, A. K., Dutta, M., Cervera, M. L., y de la Guardia, M. (2007). Determination of thallium in water samples. *Microchemical Journal*, 86(1), 2–8.
- Davies, M., Figueroa, L., Wildeman, T., y Bucknam, C. (2016). Die oxidative Fällung von Thallium bei alkalischen pH-Werten zur Behandlung von bergbaubeeinflusstem Wasser. *Mine Water and the Environment*, 35 (1)
- DeGraff, J.V., 2007. Understanding and responding to hazardous substances at mine sites in the Western United States. Geological Society of America, Boulder, CO.
- Deng, H.-M., Chen, Y.-H., Wu, H.-H., Liu, T., Wang, Y.-L., Wu, G.-Y., y Ye, H.-P. (2016). Adsorption of Tl(I) on Na–montmorillonite and kaolinite from aqueous solutions. *Environmental Earth Sciences*, 75(9)
- Drouet, C., y Navrotsky, A. (2003). Synthesis, characterization, and thermochemistry of K-Na-H<sub>3</sub>O jarosites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67(11), 2063–2076.
- Dutrizac, J. E. (1997). The behavior of thallium during jarosite precipitation. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 28(October), 765–776.
- Dutrizac, J. E., Chen, T. T., y Beauchemin, S. (2005). The behaviour of thallium(III) during jarosite precipitation. *Hydrometallurgy*, 79(3–4), 138–153.
- Earnshaw, A., y Greenwood, N. (1997). Aluminium, Gallium, Indium and Thallium. *Chemistry of the Elements*, 216–267.
- Escarré, J., Lefèbvre, C., Raboyeau, S., Dossantos, A., Gruber, W., Cleyet Marel, J. C., Van Oort, F. (2011). Heavy metal concentration survey in soils and plants of the Les Malines

- Mining District (southern France): Implications for soil restoration. *Water, Air, and Soil Pollution*, 216(1–4), 485–504.
- Essington, M. E. (2003). Soil and Water Chemistry: An Integrative Approach. *Journal of Chemical Information and Modeling* (Vol. 53).
- Fallis, A., (2013). Trace elements from soil to human. *Journal of Chemical Information and Modeling* (Vol. 53).
- Figueiredo, M. O., y da Silva, T. P. (2011). The positive environmental contribution of jarosite by retaining lead in acid mine drainage areas. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 8(5), 1575–1582.
- Folgueras, M. B., Alonso, M., y Fernández, F. J. (2017). Coal and sewage sludge ashes as sources of rare earth elements. *Fuel*, 192, 128–139.
- Galván-Arzate, S., y Santamaría, A. (1998). Thallium toxicity. *Toxicology Letters*, 99(1), 1–13.
- Gaillot, A.-C., Flot, D., Drits, V. A., Manceau, A., Burghammer, M., y Lanson, B. (2003). Structure of Synthetic K-rich Birnessite Obtained by High-Temperature Decomposition of  $\text{KMnO}_4$ . I. Two-Layer Polytype from 800 °C Experiment. *Chemistry of Materials*, 15(24), 4666–4678.
- Gomez-Gonzalez, M. A., Garcia-guinea, J., Garrido, F., Townsend, P. D., y Marco, J. (2015a). Thallium and manganese complexes involved in the luminescence emission of potassium-bearing aluminosilicates. *Journal of Luminescence*, 159, 197–206.
- Gomez-Gonzalez, M. A., Garcia-Guinea, J., Laborda, F., y Garrido, F. (2015b). Thallium occurrence and partitioning in soils and sediments affected by mining activities in Madrid province (Spain). *The Science of the Total Environment*, 536, 268–78.
- Gomez-Gonzalez, M. A., Serrano, S., Laborda, F., y Garrido, F. (2014). Spread and partitioning of arsenic in soils from a mine waste site in Madrid province (Spain). *Science of The Total Environment*, 500–501, 23–33.
- Gomez-Gonzalez, M. A., Villalobos, M., Marco, J. F., Garcia-Guinea, J., Bolea, E., Laborda, F., y Garrido, F. (2018). Iron oxide - clay composite vectors on long-distance transport of arsenic and toxic metals in mining-affected areas. *Chemosphere*, 197, 759–767.
- Grey, I. E., Mumme, W. G., Bordet, P., y Mills, S. J. (2008). A new crystal-chemical variation of the alunite-type structure in monoclinic  $\text{PbZn}_{0.5}\text{Fe}_3(\text{AsO}_4)_2(\text{OH})_6$ . *The Canadian Mineralogist*, 46(5), 1355–1364.
- Grösslová, Z., Vaněk, A., Mihaljevič, M., Ettler, V., Hojdová, M., Zádorová, T., Ash, C. (2015). Bioaccumulation of thallium in a neutral soil as affected by solid-phase association. *Journal of Geochemical Exploration*, 159, 208–212.



- Hasselov, M., von der Kammer, F., 2008. Iron Oxides as Geochemical Nanovectors for Metal Transport in Soil-River Systems. *Elements* 4, 401-406.
- Huangfu, X., Ma, C., Ma, J., He, Q., Yang, C., Jiang, J., Wu, Z. (2017). Significantly improving trace thallium removal from surface waters during coagulation enhanced by nanosized manganese dioxide. *Chemosphere*, 168, 264–271.
- Hurel, C., Taneez, M., Volpi Ghirardini, A., y Libralato, G. (2017). Effects of mineral amendments on trace elements leaching from pre-treated marine sediment after simulated rainfall events. *Environmental Pollution*, 220, 364–374.
- IPCS, 1996. International Programme on Chemical Safety, Environmental Health Criteria (EHC) 182: Thallium. World Health Organization, Geneva, Switzerland.
- Jacobson, A. R., McBride, M. B., Baveye, P., y Steenhuis, T. S. (2005). Environmental factors determining the trace-level sorption of silver and thallium to soils, 345, 191–205.
- Jakubowska, M., Pasiieczna, A., Zembrzuski, W., Świt, Z., y Lukaszewski, Z. (2007). Thallium in fractions of soil formed on floodplain terraces. *Chemosphere*, 66(4), 611–618.
- Jia, Y., Xiao, T., Zhou, G., y Ning, Z. (2013). Thallium at the interface of soil and green cabbage (*Brassica oleracea* L. var. *capitata* L.): Soil-plant transfer and influencing factors. *Science of the Total Environment*, 450–451, 140–147.
- Jiang, Y., Xia, W., Zhang, B., Pan, X., Liu, W., Jin, S., Li, Y. (2018). Predictors of thallium exposure and its relation with preterm birth. *Environmental Pollution*, 233, 971–976.
- Kabata-Pendias, A., (2011). *Trace Elements in Soils and Plants*, fourth ed. Taylor & Francis, London, New York.
- Kabata-Pendias Mukherjee, Arun B., A. (2007). *Trace Elements from Soil to Human*. Springer.
- Karapınar, N. (2016). Removal of Heavy Metal Ions by Ferrihydrite: an Opportunity to the Treatment of Acid Mine Drainage. *Water, Air, & Soil Pollution*, 227(6), 193.
- Karbowska, B., y Zembrzuski, W. (2016). Fractionation and Mobility of Thallium in Volcanic Ashes after Eruption of Eyjafjallajökull (2010) in Iceland. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 97(1), 37–43.
- Karbowska, B., Zembrzuski, W., Jakubowska, M., Wojtkowiak, T., Pasiieczna, A., y Lukaszewski, Z. (2014). Translocation and mobility of thallium from zinc-lead ores. *Journal of Geochemical Exploration*, 143, 127–135.
- Karlsson, U. (2006). Environmental levels of thallium: influence of redox properties and anthropogenic sources (PhD dissertation). Örebro universitetsbibliotek, Örebro. Retrieved from <http://urn.kb.se/resolve?urn=urn:nbn:se:oru:diva-356>

- Kazantzis, G. (2000). Thallium in the environment and health effects. *Environmental Geochemistry and Health*, 22(4), 275–280.
- Kwon, K. D., Refson, K., y Sposito, G. (2013). Understanding the trends in transition metal sorption by vacancy sites in birnessite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 101, 222–232.
- Law, S., y Turner, A. (2011). Thallium in the hydrosphere of south west England. *Environmental Pollution*, 159(12), 3484–3489.
- Lee, J.-H., Kim, D.-J., y Ahn, B.-K. (2015). Distributions and Concentrations of Thallium in Korean Soils Determined by Single and Sequential Extraction Procedures. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 94(6), 756–763.
- Li, H., Lu, J., Li, Q. S., He, B. Y., Mei, X. Q., Yu, D. P., Chen, H. J. (2016). Effects of freshwater leaching on potential bioavailability of heavy metals in tidal flat soils. *Environmental Geochemistry and Health*, 38(1), 99–110.
- Limousin, G., Gaudet, J. P., Charlet, L., Szenknect, S., Barthès, V., y Krimissa, M. (2007). Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement. *Applied Geochemistry*, 22(2), 249–275.
- Lin, T. S., y Nriagu, J. (1998). Revised hydrolysis constants for thallium(I) and thallium(III) and the environmental implications. *Journal of the Air and Waste Management Association*, 48(2), 151–156.
- Lindsay, M. B. J., Moncur, M. C., Bain, J. G., Jambor, J. L., Ptacek, C. J., y Blowes, D. W. (2015). Geochemical and mineralogical aspects of sulfide mine tailings. *Applied Geochemistry*, 57, 157–177.
- Ling, F. T., Post, J. E., Heaney, P. J., Kubicki, J. D., y Santelli, C. M. (2017). *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* Fourier-transform infrared spectroscopy ( FTIR ) analysis of triclinic and hexagonal birnessites b .) Mn 7 O 24 H 23 , hexagonal. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 178, 32–46.
- Lis, J., Pasiieczna, A., Karbowska, B., Zembrzuski, W., y Lukaszewski, Z. (2003). Thallium in soils and stream sediments of a Zn-Pb mining and smelting area. *Environmental Science and Technology*, 37(20), 4569–4572.
- Liu, J., Lippold, H., Wang, J., Lippmann-Pipke, J., y Chen, Y. (2011). Sorption of thallium(I) onto geological materials: Influence of pH and humic matter. *Chemosphere*, 82(6), 866–871.
- Liu, J., Wang, J., Chen, Y., Xie, X., Qi, J., Lippold, H., Wu, Q. (2016). Thallium transformation and partitioning during Pb–Zn smelting and environmental implications. *Environmental Pollution*, 212, 77–89.

- López-Antón, A., Spears, A., Mercedes-Díaz, S., y Martínez-Tarazona, R. (2013). Thallium in coal: Analysis and environmental implications. *Fuel*, 105, 13–18.
- Lopez-Arce, P., Garcia-Guinea, J., y Garrido, F. (2017). Chemistry and phase evolution during roasting of toxic thallium-bearing pyrite. *Chemosphere*, 181, 447–460.
- Lu, F.H., Meyers, W.J., Hanson, G.N., 2002. Trace elements and environmental significance of Messinian gypsum deposits, the Nijar Basin, southeastern Spain. *Chemical Geology* 192, 149-161.
- Lukaszewski, Z., Jakubowska, M., Zembruski, W., 2018. The mobility of thallium from bottom soil of the Silesian-Cracowian zinc-lead ore deposit region (Poland). *Journal of Geochemical Exploration* 184, 11-16.
- Makreski, P., Stefov, S., Pejov, L., Jovanovski, G., 2017. Minerals from Macedonia. XXIX. Experimental and theoretical study of the vibrational spectra of extremely rare Tl-sulfate mineral from Allchar – Dorallcharite. *Vibrational Spectroscopy* 89, 85-91.
- Manceau, A., Marcus, M. A., y Tamura, N. (2002). Quantitative Speciation of Heavy Metals in Soils and Sediments by Synchrotron X-ray Techniques. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 49(1), 341–428.
- Manning, B. A., Fendorf, S. E., Bostick, B., y Suarez, D. L. (2002). Arsenic(III) oxidation and arsenic(V) adsorption reactions on synthetic birnessite. *Environmental Science and Technology*, 36(5), 976–981.
- Matong, J. M., Nyaba, L., y Nomngongo, P. N. (2016). Fractionation of trace elements in agricultural soils using ultrasound assisted sequential extraction prior to inductively coupled plasma mass spectrometric determination. *Chemosphere*, 154, 249–257.
- McKenzie, R. M. (1971). The Synthesis of Birnessite, Cryptomelane, and Some Other Oxides and Hydroxides of Manganese. *Mineralogical Magazine*, 38(296), 493–502.
- Mittermüller, M., Saatz, J., y Daus, B. (2016). A sequential extraction procedure to evaluate the mobilization behavior of rare earth elements in soils and tailings materials. *Chemosphere*, 147, 155–162.
- Montes-Avila, I., Cardona-Benavides, A., Lazaro-Baez, I., Razo-Soto, I., Hernandez-Ruiz, S., 2018. Spatial distribution of arsenic and lead in stream sediments in a micro-basin with ancient mining activities. *Rev. Int. Contam. Ambient.* 34, 289-296.
- Nielsen, S. G., Rehkämper, M., Baker, J., y Halliday, A. N. (2004). The precise and accurate determination of thallium isotope compositions and concentrations for water samples by MC-ICPMS. *Chemical Geology*, 204(1–2), 109–124.
- Nielsen, S. G., Wasylenki, L. E., Rehkämper, M., Peacock, C. L., Xue, Z., y Moon, E. M. (2013). Towards an understanding of thallium isotope fractionation during adsorption to manganese oxides. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 117, 252–265.

- Nriagu JO. (1998) History, production, and uses of thallium. In: Nriagu JO, editor. *Thallium in the environment*. London: Wiley-Interscience. p. 1–14.
- Pandey, G. P., Singh, A. K., Prasad, S., Deshmukh, L., y Asthana, A. (2014). Development of surfactant assisted kinetic method for trace determination of thallium in environmental samples. *Microchemical Journal*, 118, 150–157.
- Paldyna, J., Krasnodebska-Ostrega, B., Kregielewska, K., Kowalska, J., Jedynek, L., Golimowski, J., Grobelski, T., Farbiszewska-Kiczma, J., Farbiszewska, T., 2013. The assessment of environmental pollution caused by mining and metallurgy wastes from highly polluted post-industrial regions in Southern Poland. *Environmental Earth Sciences* 68, 439-450.
- Parviainen, A., Kauppila, T., Loukola-Ruskeeniemi, K., 2012. Long-term lake sediment records and factors affecting the evolution of metal(loid) drainage from two mine sites (SW Finland). *Journal of Geochemical Exploration* 114, 46-56.
- Peacock, C.L., Moon, E.M., 2012. Oxidative scavenging of thallium by birnessite: Explanation for thallium enrichment and stable isotope fractionation in marine ferromanganese precipitates. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 84, 297-313.
- Peng, J. feng, Song, Y. hui, Yuan, P., Cui, X. yu, y Qiu, G. lei. (2009). The remediation of heavy metals contaminated sediment. *Journal of Hazardous Materials*, 161(2–3), 633–640.
- Pérez-López, R., Álvarez-Valero, A.M., Nieto, J.M., Sáez, R., Matos, J.X., 2008. Use of sequential extraction procedure for assessing the environmental impact at regional scale of the São Domingos Mine (Iberian Pyrite Belt). *Applied Geochemistry* 23, 3452-3463.
- Perotti, M., Petrini, R., D' Orazio, M., Ghezzi, L., Gianecchini, R., Vezzoni, S., 2018. Thallium and Other Potentially Toxic Elements in the Baccatoio Stream Catchmen (Northern Tuscany, Italy) Receiving Drainages from Abandoned Mines. *Mine Water and the Environment* 37, 431–441.
- Peter, A. L. J., y Viraraghavan, T. (2005). Thallium: A review of public health and environmental concerns. *Environment International*, 31(4), 493–501.
- Petersen, M. A., Libera, M. Della, Jannas, R. R., y Maynard, S. R. (2001). Geology of the Cerro San Pedro Porphyry-Related Gold-Silver Deposit, San Luis Potosí, Mexico. In T. Albinson y C. E. Nelson (Eds.), *New Mines and Discoveries in Mexico and Central America*. Society of Economic Geologists.
- Pu, Y., Yang, X., Zheng, H., Wang, D., Su, Y., y He, J. (2013). Adsorption and desorption of thallium(I) on multiwalled carbon nanotubes. *Chemical Engineering Journal*, 219, 403–410.

- Ramsden, D. B. (2007). THALLIUM. In *Molecules of Death* (pp. 415–422). Published by imperial college press and distributed by world scientific publishing co.
- Rieuwerts, J. S., Mighanetara, K., Braungardt, C. B., Rollinson, G. K., Pirrie, D., y Azizi, F. (2014). Geochemistry and mineralogy of arsenic in mine wastes and stream sediments in a historic metal mining area in the UK. *Science of The Total Environment*, 472, 226–234.
- Rinklebe, J., Kumpiene, J., Du Laing, G., y Ok, Y.-S. (2017). Biogeochemistry of trace elements in the environment – Editorial to the special issue. *Journal of Environmental Management*, 186, 127–130.
- Rouleau, A., Xiao, T., Boyle, D., y Guha, J. (2003). Groundwater-related thallium transfer processes and their impacts on the ecosystem: Southwest Guizhou Province , Groundwater-related thallium transfer processes and their impacts on the ecosystem : southwest Guizhou Province , China, (December 2014).
- Salatic, D. and Deusic, S. (1988). The possibility of concentrating Thallium minerals from the Allchar deposit. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, 271, 301–303.
- Salminen, R. (Ed.). (2005). *Geochemical atlas of Europe. Part 1: Background information, methodology and maps*. Espoo: Geological Survey of Finland.
- Sasaki, K., Tanaike, O., Konno, H., 1998. Distinction of jarosite-group compounds by Raman spectroscopy. *Canadian Mineralogist* 36, 1225–1235.
- SEMARNAT, 2004. Norma Oficial Mexicana (NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004) que establece criterios para determinar las concentraciones de remediación de suelos contaminados por arsénico, bario, berilio, cadmio, cromo hexavalente, mercurio, níquel, plata, plomo, selenio, talio y/o vanadio. *Diario Oficial de la Federación, México*.
- SEMARNAT, 2005. Norma Oficial Mexicana (NOM-052-SEMARNAT-2005) Que establece las características, el procedimiento de identificación, clasificación y los listados de los residuos peligrosos. *Diario Oficial de la Federación, México*.
- SEMARNAT, 2007. Norma Oficial Mexicana (NOM-147-SEMARNAT/SSA1) que establece los criterios para determinar las concentraciones de remediación de suelos contaminados por arsénico, bario, berilio, cadmio, cromo hexavalente, mercurio, níquel, plata, plomo, selenio, talio y/o vanadio. *Diario Oficial de la Federación, México*.
- Wick, S., Baeyens, B., Marques Fernandes, M., & Voegelin, A. (2018). Thallium Adsorption onto Illite. *Environmental Science & Technology*, 52(2), 571–580.
- Sparks, D. L. (2005). Toxic metals in the environment: The role of surfaces. *Elements*, 1, 193–197.
- Smeaton, C.M., Walshe, G.E., Fryer, B.J., Weisener, C.G., 2012. Reductive dissolution of Tl(I)-Jarosite by *Shewanella putrefaciens*: Providing new insights into Tl biogeochemistry. *Environmental Science y Technology* 46, 11086-11094.

- Studnicki-Gizbert, D., y Schechter, D. (2010). The Environmental Dynamics of a Colonial Fuel-Rush: Silver Mining and Deforestation in New Spain, 1522 to 1810. *Environmental History*, 15(1), 94–119.
- Szymanski, J. T. (1985). The crystal structure of plumbojarosite  $Pb[Fe_3(SO_4)_2(OH)_6]_2$ . *Canadian Mineralogist*, 23, 659–668.
- Tatsi, K., y Turner, A. (2014). Distributions and concentrations of thallium in surface waters of a region impacted by historical metal mining (Cornwall, UK). *Science of the Total Environment*, 473–474, 139–146.
- Tessier, A., Fortin, D., Belzile, N., DeVitre, R.R., Leppard, G.G., 1996. Metal sorption to diagenetic iron and manganese oxyhydroxides and associated organic matter: Narrowing the gap between field and laboratory measurements. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 60, 387-404.
- Twidwell, L. G., y Williams-Beam, C. (2002). Potential Technologies for Removing Thallium from Mine and Process Wastewater: An Abbreviated Annotation of the Literature. *The European Journal of Mineral Processing and Environmental Protection*, 2(1), 1303–868.
- Ure, A. M., Quevauviller, P., Muntau, H., y Griepink, B. (1993). Speciation of Heavy Metals in Soils and Sediments. An Account of the Improvement and Harmonization of Extraction Techniques Undertaken Under the Auspices of the BCR of the Commission of the European Communities. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 51(1–4), 135–151.
- USEPA (Environmental Protection Agency), Technical Factsheet on: Thallium, 2002; <<http://www.epa.gov/safewater/dwh/t-ioc/thallium.html>>.
- USEPA (U.S. Environmental Protection Agency). 2007. Method 6200: Field Portable X-Ray Fluorescence Spectrometry for the Determination of Elemental Concentrations in Soil and Sediment. Washington, DC.
- USEPA, 2016. Drinking Water Contaminants – Standards and Regulations, in: [www.epa.gov/ground-water-and-drinking-water/national-primary-drinking-water-regulations#Inorganic](http://www.epa.gov/ground-water-and-drinking-water/national-primary-drinking-water-regulations#Inorganic) (Ed.). United States Environmental Protection Agency.
- Vaněk, A., Chrastný, V., Komárek, M., Galusková, I., Drahota, P., Grygar, T., Drábek, O. (2010). Thallium dynamics in contrasting light sandy soils-Soil vulnerability assessment to anthropogenic contamination. *Journal of Hazardous Materials*, 173(1–3), 717–723.
- Vaněk, A., Chrastný, V., Komárek, M., Penížek, V., Teper, L., Cabala, J., y Drábek, O. (2013). Geochemical position of thallium in soils from a smelter-impacted area. *Journal of Geochemical Exploration*, 124, 176–182.

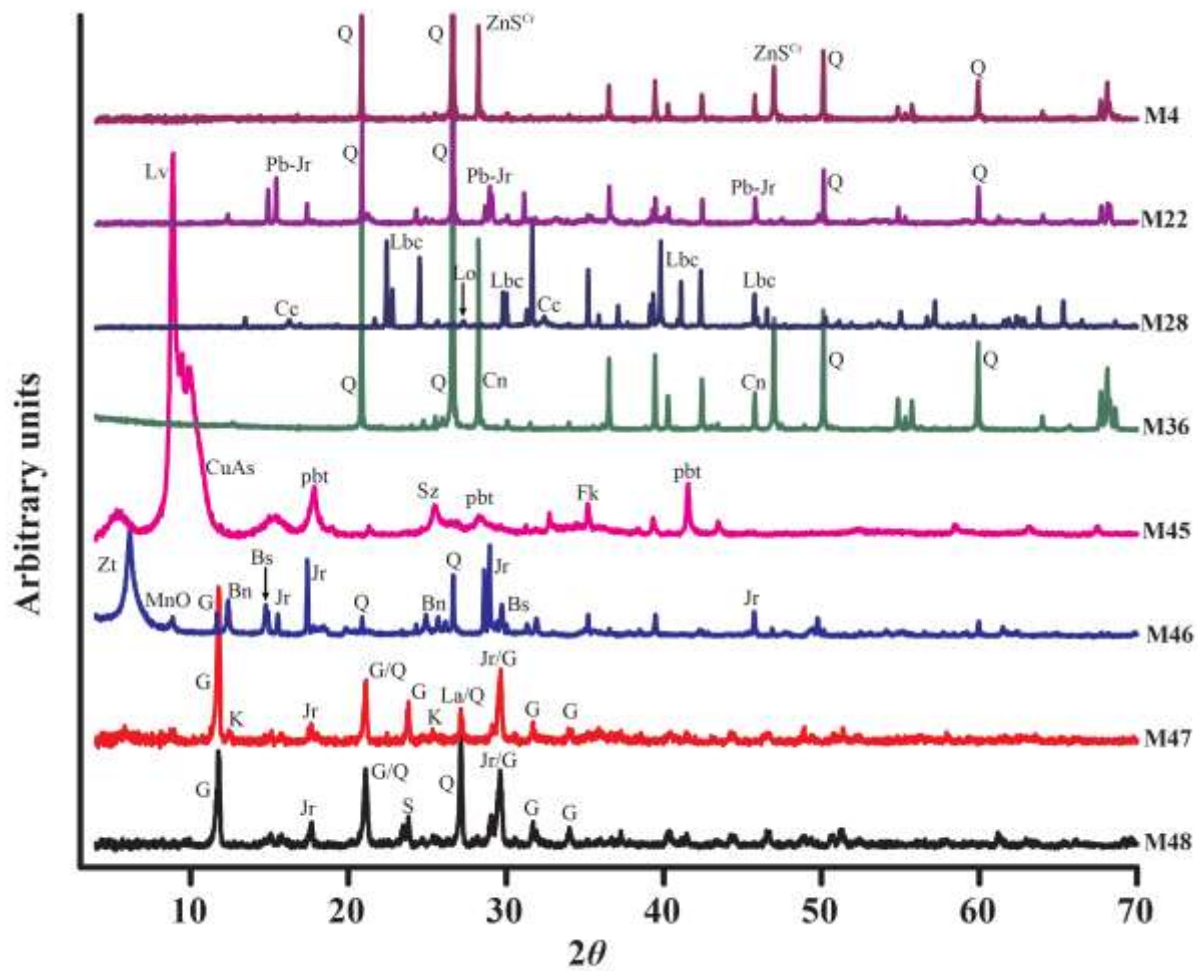


- Vánek, A., Chrastny, V., Mihaljevi, M., Drahota, P., Grygar, T., y Komárek, M. (2009). Lithogenic thallium behavior in soils with different land use. *Journal of Geochemical Exploration*, 102(1), 7–12.
- Vaněk, A., Komárek, M., Chrastný, V., Galušková, I., Mihaljevič, M., Šebek, O., Vokurková, P. (2012). Effect of low-molecular-weight organic acids on the leaching of thallium and accompanying cations from soil – A model rhizosphere solution approach. *Journal of Geochemical Exploration*, 112, 212–217.
- Vaněk, A., Komárek, M., Vokurková, P., Mihaljevič, M., Šebek, O., Panušková, G., Drábek, O. (2011). Effect of illite and birnessite on thallium retention and bioavailability in contaminated soils. *Journal of Hazardous Materials*, 191(1–3), 170–176.
- Vázquez, S. E. (2012). Caracterización de un depósito no controlado de residuos mineros y evaluación de su impacto en el suelo superficial: San Luis Potosí, S. L. P., México. Universidad Autónoma de San Luis Potosí, S.L.P., México.
- Velde, B., y Meunier, A. (2008). The Origin of Clay Minerals in Soils and Weathered Rocks. Villalobos, M., Escobar-Quiroz, I. N., y Salazar-Camacho, C. (2014). The influence of particle size and structure on the sorption and oxidation behavior of birnessite: I. Adsorption of As(V) and oxidation of As(III). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 125, 564–581.
- Vink, B. W. (1993). The behaviour of thallium in the (sub) surface environment in terms of Eh and pH. *Chemical Geology*, 109(1–4), 119–123. [http://doi.org/10.1016/0009-2541\(93\)90065-Q](http://doi.org/10.1016/0009-2541(93)90065-Q)
- Voegelin, A., Pfenninger, N., Petrikis, J., Majzlan, J., Plötze, M., Senn, A. C., Göttlicher, J. (2015). Thallium speciation and extractability in a thallium- and arsenic-rich soil developed from mineralized carbonate rock. *Environmental Science and Technology*, 49(9), 5390–5398.
- Wan, S., Ma, M., Lv, L., Qian, L., Xu, S., Xue, Y., y Ma, Z. (2014). Selective capture of thallium(I) ion from aqueous solutions by amorphous hydrous manganese dioxide. *Chemical Engineering Journal*, 239, 200–206.
- Wang, Y., Feng, X., Villalobos, M., Tan, W., y Liu, F. (2012). Sorption behavior of heavy metals on birnessite: Relationship with its Mn average oxidation state and implications for types of sorption sites. *Chemical Geology*, 292–293, 25–34.
- WHO/IPCS, 1996. (World Health Organization/International Program on Chemical Safety). Thallium. *Environmental health criteria*, 182. World Health Organization, Geneva.
- Wick, S., Baeyens, B., Marques Fernandes, M., y Voegelin, A. (2018). Thallium Adsorption onto Illite. *Environmental Science and Technology*, 52(2), 571–580.

- Wong, H. K. T., Gauthier, A., y Nriagu, J. O. (1999). Dispersion and toxicity of metals from abandoned gold mine tailings at Goldenville, Nova Scotia, Canada. *Science of the Total Environment*, 228(1), 35–47.
- Xiao, T., Guha, J., Boyle, D., Liu, C. Q., Zheng, B., Wilson, G. C., Chen, J. (2004). Naturally occurring thallium: A hidden geoenvironmental health hazard? *Environment International*, 30(4), 501–507.
- Xiao, T., Yang, F., Li, S., Zheng, B., y Ning, Z. (2012). Thallium pollution in China: A geo-environmental perspective. *Science of The Total Environment*, 421–422, 51–58.
- Xiong, Y.L., 2009. The aqueous geochemistry of thallium: speciation and solubility of thallium in low temperature systems. *Environmental Chemistry* 6, 441-451.
- Yang, C., Chen, Y., Peng, P., Li, C., Chang, X., y Wu, Y. (2009). Trace element transformations and partitioning during the roasting of pyrite ores in the sulfuric acid industry. *Journal of Hazardous Materials*, 167(1–3), 835–845.
- Yang, C., Chen, Y., Peng, P., Li, C., Chang, X., y Xie, C. (2005). Distribution of natural and anthropogenic thallium in the soils in an industrial pyrite slag disposing area. *Science of the Total Environment*, 341(1–3), 159–172.
- Yin, H., Tan, W., Zheng, L., Cui, H., Qiu, G., Liu, F., y Feng, X. (2012). Characterization of Ni-rich hexagonal birnessite and its geochemical effects on aqueous  $Pb^{2+}/Zn^{2+}$  and As(III). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 93, 47–62.
- Zahrai, S. K., Elwood Madden, M. E., Madden, A. S., y Rimstidt, J. D. (2013). Na-jarosite dissolution rates: The effect of mineral composition on jarosite lifetimes. *Icarus*, 223(1), 438–443.
- Zhou, J., Huang, Z., Zhou, G., Li, X., Ding, W., y Bao, G. (2011). Trace Elements and Rare Earth Elements of Sulfide Minerals in the Tianqiao Pb-Zn Ore Deposit, Guizhou Province, China. *Acta Geologica Sinica - English Edition*, 85(1), 189–199.



Apéndice.



**Figura 25.** Patrones de DRX de las muestras seleccionadas de subproductos y residuos de muestras minero-metalúrgicas. Se muestran únicamente los picos principales.

Tabla 11. Concentración elemental determinada mediante análisis SEM-EDS de las partículas indicadas en las Figuras 10 y 11

Muestra	Zn	Cu	Fe	Cd	Si	Al	O	Mn	S	As	Pb	Cl	Br	K	Ca
wt%															
M4 – Figura 10a-b	27.8	2.5	2.5	-	16.6	9.1	41.4	-	-	-	-	-	-	-	-
M36 – Figura 10c-d	-	-	45.1	-	-	-	-	-	54.9	-	-	-	-	-	-
M28 – Figura 10e-f	13.6	24.5	-	-	-	-	10.3	-	-	-	9.3	22.4	20.0	-	-
M45 – Figura 10g-h	61.3	2.1	-	2.0	-	-	27.3	-	7.3	-	-	-	-	-	-
M22 – Figura 10i-j	-	-	26.3	-	-	-	34.4	-	6.5	7.2	25.6	-	-	-	-
M22 – Figura 10k-l	1.4	-	59.5	-	2.7	1.5	34.9	-	-	-	-	-	-	-	-
M46 – Figura 11a-b	-	-	63.7	-	2.2	3.4	28.3	2.5	-	-	-	-	-	-	-
M46 – Figura 11c-d	2.5	-	38.2	-	-	-	44.2	-	13.1	-	-	-	-	2.0	-
M46 – Figura 11e-f	-	-	32.6	-	1.0	1.0	48.3	-	13.7	-	-	-	-	3.5	-
M46 – Figura 11g-h	-	-	-	-	-	-	38.2	-	28.5	-	-	-	-	-	33.4