



Universidad Autónoma de San Luis Potosí
Facultad de Ingeniería
Centro de Investigación y Estudios de Posgrado

**Evaluación de los procesos fisicoquímicos y biológicos
involucrados en la dispersión de Arsénico en
los residuos de la mina “La Aurora”**

T E S I S

Que para obtener el grado de:
Doctor en Ingeniería de Minerales

Presenta:
Victor Manuel Escot Espinoza

Asesor:
Dr. Roberto Briones Gallardo

Este trabajo fue financiado por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología
con el proyecto FORDECYT 190966 y la beca nacional 414060.

San Luis Potosí, S. L. P.

Marzo de 2022





Universidad Autónoma de San Luis Potosí
Facultad de Ingeniería
Centro de Investigación y Estudios de Posgrado



**Evaluación de los procesos fisicoquímicos y biológicos
involucrados en la dispersión de Arsénico en
los residuos de la mina “La Aurora”**

T E S I S

Que para obtener el grado de:
Doctor en Ingeniería de Minerales

Presenta:
M.C. Victor Manuel Escot Espinoza

Sinodales

Dr. Roberto Briones Gallardo.	_____
Dra. María Isabel Lázaro Báez	_____
Dr. Javier Aguilar Carrillo de Albornoz	_____
Dra. María De Lourdes Berenice Celis García	_____
Dr. Yann René Ramos Arroyo	_____
Dr. Antonio Aragón Piña	_____

San Luis Potosí, S. L. P.

Marzo de 2022





FACULTAD DE
INGENIERÍA

20 de mayo de 2021

**M. en C. VICTOR MANUEL ESCOT ESPINOZA
P R E S E N T E.**

En atención a su solicitud de Temario, presentada por el **Dr. Roberto Briones Gallardo**, Asesor de la Tesis que desarrollará Usted, con el objeto de obtener el Grado de **Doctor en Ingeniería de Minerales**. Me es grato comunicarle que en la sesión del H. Consejo Técnico Consultivo celebrada el día 20 de mayo del presente, fue aprobado el Temario propuesto:

TEMARIO:

**Evaluación de los procesos fisicoquímicos y biológicos
involucrados en la dispersión de Arsénico en los residuos de la
mina "La Aurora"**

Resumen

1. Introducción
2. Antecedentes geoquímico-ambientales sobre dispersión de arsénico desde pasivos ambientales hacia cuerpos de agua, suelos y sedimentos.
3. Descripción del sitio de estudio y los depósitos de jales de la mina "La Aurora".
4. Justificación, hipótesis y objetivos.
5. Desarrollo metodológico para la evaluación de la dispersión de arsénico en matrices ambientales y alteración microbiana de muestras sólidas portadoras de arsénico.
6. Cuerpos de agua impactados por la presencia de arsénico: su caracterización y evaluación
7. Presencia de arsénico en los depósitos de residuos: su caracterización mineralógica y su impacto en suelos y sedimento dentro del área de estudio.
8. Efecto de la actividad microbiana sobre el fraccionamiento de arsénico en muestras de residuos y sedimentos.
9. Conclusiones y prospecciones.

Referencias.

Anexos.

"MODOS ET CUNCTARUM RERUM MENSURAS AUDEBO"

A T E N T A M E N T E

DR. EMILIO JORGE GONZÁLEZ GALVÁN
DIRECTOR.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA
DE SAN LUIS POTOSÍ
FACULTAD DE INGENIERÍA
DIRECCIÓN

www.uaslp.mx

Av. Manuel Nava 8
Zona Universitaria • CP 78290
San Luis Potosí, S.L.P.
tel. (444) 826 2330 al 39
fax (444) 826 2336

Copia. Archivo.
*etn.





UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ

FACULTAD DE INGENIERÍA

Área de Investigación y Estudios de Posgrado

Aclaración

El presente trabajo que lleva por título:

Evaluación de los procesos fisicoquímicos y biológicos involucrados en la dispersión de Arsénico en los residuos de la mina "La Aurora"

se realizó en el periodo de agosto de 2016 a enero de 2022 bajo la dirección del Dr. Roberto Briones Gallardo.

Originalidad

Por este medio aseguro que he realizado este documento de tesis para fines académicos sin ayuda indebida de terceros y sin utilizar otros medios más que los indicados.

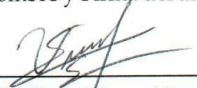
Las referencias e información tomadas directa o indirectamente de otras fuentes se han definido en el texto como tales y se ha dado el debido crédito a las mismas.

El autor exime a la UASLP de las opiniones vertidas en este documento y asume la responsabilidad total del mismo.

Este documento no ha sido sometido como tesis a ninguna otra institución nacional o internacional en forma parcial o total.

Se autoriza a la UASLP para que divulgue este documento de Tesis para fines académicos.

Nombre y Firma del autor


M. en C. Victor Manuel Escot Espinoza





UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ
SISTEMA DE BIBLIOTECAS
DIRECCIÓN DE BIBLIOTECA VIRTUAL
Zona Universitaria s/n C.P. 78290 Tel. 834 25 42 Fax 828-23-08
San Luis Potosí, S.L.P. México



El que suscribe **Victor Manuel Escot Espinoza** con domicilio en **Loma Dorada Núm. 336A, Col. Loma Dorada, C. P. 78215**, ciudad de **San Luis Potosí, S.L.P.**, Tel **4442234257**. En mi carácter de autor y titular de la tesis que lleva como nombre: **Evaluación de los procesos fisicoquímicos y biológicos involucrados en la dispersión de Arsénico en los residuos de la mina "La Aurora"**, en lo sucesivo "LA OBRA" y por ende, cedo y autorizo a la Universidad Autónoma de San Luis Potosí, para que lleve a cabo la divulgación, publicación, reproducción, así como la digitalización de la obra, en formato electrónico y sin fines de lucro.

La Universidad Autónoma de San Luis Potosí, se compromete a respetar en todo momento mi autoría y otorgarme el crédito correspondiente.

San Luis Potosí, S.L.P., a 12 de enero de 2022

Atentamente

FIRMA
AUTOR



CRÉDITOS INSTITUCIONALES

PROYECTO REALIZADO EN:

LABORATORIO DE REMEDIACION AMBIENTAL DEL INSTITUTO DE METALURGIA DE
LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ

CON FINANCIAMIENTO DE:

PROYECTO FORDECYT No. 190966

“ANÁLISIS, DIAGNÓSTICO Y DESARROLLO DE ESTRATEGIAS DE
ARPOVECHAMIENTO SOSTENIBLE DE AGUA Y ENERGÍA EN LA INDUSTRIA
MINERA, CON UN ENFOQUE MULTIDISCIPLINARIO Y FORMACIÓN DE
RECURSOS HUMANOS EN CIENCIAS DE LA TIERRA”

AGRADEZCO A CONACyT EL OTORGAMIENTO DE LA BECA-TESIS

BECARIO No. 414060

**EL DOCTORADO EN INGENIERÍA DE MINERALES RECIBE APOYO ATRAVÉS
DEL PROGRAMA NACIONAL DE POSGRADOS DE CALIDAD (PNPC)**

AGRADECIMIENTOS

Al Posgrado en Ingeniería de Minerales, por brindarme la oportunidad de seguir formándome como persona, estudiante y profesionalista.

Al Dr. Roberto Briones Gallardo, por darme la oportunidad de realizar la presente investigación, por su comprensión, paciencia y apoyo durante el tiempo en que se desarrolló el presente trabajo.

A mis sinodales: Dra. María De Lourdes Berenice Celis García, Dra. María Isabel Lázaro Báez, Dr. Yann René Ramos Arroyo, Dr. Javier Aguilar Carrillo de Albornoz y Dr. Antonio Aragón Piña. A todos, agradezco las observaciones y aportaciones brindadas a la presente investigación.

A la Dra. Leticia Carrizales Yáñez, encargada del Laboratorio de Absorción Atómica del Centro de Investigación Aplicada en Ambiente y Salud del CIACYT por brindarme el apoyo para realizar las determinaciones de As en muestras de agua.

Al Dr. Isidro Montes Ávila, por el apoyo técnico durante las campañas de muestreo realizadas en el área de estudio y en el manejo de datos de investigación.

A la L. Q. Izanami López Acosta, encargada del Laboratorio de Análisis Químico del Instituto de Metalurgia de la UASLP, por su apoyo en la determinación de elementos químicos de interés para el presente trabajo.

A la M.M.I.M. Rosa Lina Tovar Tovar encargada del Laboratorio de Difracción de Rayos X del Instituto de Metalurgia de la UASLP por su apoyo en los análisis de muestras mediante DRX y MEB-EDS.

A la L. Q. Martha Imelda Franco Vázquez por el apoyo para la ejecución de diversas pruebas específicas de análisis químico realizadas en el presente trabajo.

A mis compañeros del Laboratorio de Remediación Ambiental del Instituto de Metalurgia de la UASLP por las aportaciones académicas durante el trabajo experimental.

DEDICATORIAS

A Dios

A mis padres Irma Espinoza Esnauriza y Rubén Escot Cabral, por sus consejos, confianza, cariño y amor que me ayudaron a cumplir mis objetivos, por inculcar en mí la responsabilidad, el respeto y la tolerancia.

A mis hermanos Irma Escot Espinoza y Adrián Escot Espinoza, por su cariño, compañía y muestras de apoyo.

A Claudia Iveth Puente Macias, por estar siempre, por brindarme las palabras que me motivan a seguir adelante.

A mis compañeros y amigos del Instituto de Metalurgia: Jorge Rodríguez, Fátima Valdez, Rubicelia García Garnica, Nestor Castillo, Ángel Ruiz, Alejandro Rodríguez, Carlos Puente, Francely Flores, Arait Montoya, Mario Lara y Edgar Alvarado. A todos gracias por su amistad sincera y alegrías brindadas.

A todos ustedes, gracias por acompañarme en este camino.

Resumen

Los residuos mineros históricos de la mina La Aurora se encuentran localizados en el Distrito Minero de Xichú en el estado de Guanajuato. Estos depósitos de residuos mineros abandonados o AMWD (por sus siglas en inglés) están constituidos por ~1,000,000 de toneladas de residuos procedentes del proceso de flotación de cuerpos tipo skarn, ricos en sulfuros de Pb, Zn, Cu con trazas de Ag y Au. Los residuos fueron colocados sobre el cauce del río intermitente Xichú que desemboca, a ~26 km, en el río perenne Santa María. La zona donde se localizan estos AMWD presenta gran variabilidad climática, con altimetrías que van desde los 1,300 m.s.n.m. en la zona donde se ubican los AMWD hasta ~710 m.s.n.m en la zona del manantial El Ojo de Agua, el cual es una surgencia perenne que se localiza a ~25 km de los AMWD y que es objeto de estudio en este trabajo.

Considerando la clasificación del grado de contaminación de muestras líquidas y sólidas que se estableció en el presente estudio, se determinó que las muestras de agua presentes en la zona de los AMWD presentan un grado de contaminación severo derivado de la disolución de fases minerales portadoras de arsénico (As). Un segundo grupo clasificado como fuertemente contaminado incluye fuentes naturales de agua potable, entre ellas el manantial El Ojo de Agua. Este manantial es de importancia ambiental, ya que es la principal fuente natural de agua en la zona, con un flujo promedio de hasta 1 m³/s. El manantial presentó una concentración máxima de As de 121 µg/L, la cual es 12 veces mayor con respecto al valor guía establecido para agua de consumo humano, por la Organización mundial de salud. En este trabajo se buscó determinar los mecanismos que generan la contaminación en este manantial, considerando que se ha sugerido que existe un aporte de 2 kg de As por año, proveniente de los AMWD de la mina La Aurora, al cauce del río Xichú.

Se estableció que el mayor grado de contaminación en el área de estudio se presenta en el AMWD4, que fue un punto central para este trabajo debido a que representa la principal fuente de As hacia el cauce del río Xichú. Se determinó que todas las muestras de residuos recolectadas en la zona de los AMWD superan el límite máximo permisible de 260 mg/kg de As para suelo de uso industrial establecido por la normativa mexicana (DOF, 2007). El 80% de las muestras de sedimentos recolectadas sobre el cauce del río Xichú superan el nivel de efecto probable establecido por la normativa canadiense (CEQG, 2003; MacDonald *et al.*, 2000).

Con base en los resultados presentados en este trabajo, se determinó que el AMWD4 presenta procesos de oxidación de minerales primarios como pirita, calcopirita y lautita. Esta oxidación da

origen a la generación de drenaje ácido de mina en la terraza alta y en la base del depósito, así como procesos de lixiviación en las paredes del depósito, zona en la cual se determinaron (*in situ*) concentraciones máximas hasta de $46,319 \pm 1,732$ mg/kg de As. La concentración promedio de As en las muestras de pared procesadas en este estudio fue de $14,577 \pm 588$ mg/kg. El As en la pared del AMWD4 está asociado principalmente a la presencia de fases minerales secundarias tipo beudantita, ferricopiapita y coquimbita, así como a su adsorción en partículas de oxi-hidróxidos de Fe (OHF) tipo goethita y hematita.

En las pruebas de alteración microbiana con actividades metabólicas de hierro reducción (Fe-Red), arsénio reducción (As-Red) y sulfato reducción (SO_4^{2-} -Red) se observó que la beudantita ($\text{Pb(Fe)(AsO}_4\text{)SO}_4(\text{OH})_6$) es la principal fase mineral usada como aceptor terminal de electrones. Esto propicia la incorporación de iones Fe^{3+} y AsO_4^{3-} en los sistemas de alteración microbiana, así como la precipitación de scorodita y oxi-hidróxidos de Fe amorfos como un proceso de retención de As.

El efecto microbiano sobre la especiación de As en las muestras de pared del AMWD4 no fue observable. Lo anterior, puede atribuirse a que las fases minerales presentes son altamente solubles y las concentraciones de elementos tóxicos pudieron restringir la actividad microbiana. Esto genera una acumulación de As en la zona de los sedimentos cercanos a este AMWD con concentraciones de $\sim 3,530$ mg/kg y una fracción soluble de $\sim 14.7\%$.

En las muestras de sedimentos cercanos a los AMWD se observó la presencia de OHF-amorfos y fases secundarias de oxi-hidroxi sulfatos de Fe(III) portadoras de As. El As presente en estos minerales puede estar asociado a procesos de adsorción y/o precipitación inducidos por las condiciones fisicoquímicas impuestas por la generación de DAM en la zona de estudio. Estos procesos limitan la liberación de As por solubilización en las zonas de los sedimentos del cauce del río Xichú, mas no así su migración por arrastre hídrico de partículas portadoras del mismo. Las concentraciones elevadas de As en el manantial El Ojo de Agua podrían estar asociadas a la disolución de partículas finas portadoras de As del tipo oxi-hidróxidos de Fe y fases secundarias complejas de oxi-hidroxi sulfatos de Fe.

Palabras clave: Arsénico, residuos mineros, fases minerales secundarias, arrastre hídrico, alteración microbiana, composición isotópica.

Abstract

The historical mining wastes from La Aurora mine are located in the Xichú Mining District in the state of Guanajuato. These abandoned mining waste deposits (AMWD), consist of ~1 000 000 tons of waste from the flotation process of skarn-type bodies rich in sulfides of Pb, Zn, Cu with traces of Ag and Au. The wastes were placed on the Xichú river bed, which is an intermittent river that flows into the Santa María river, ~26 km from the AMWD area. These AMWD are located in an area that presents high climatic variability, with altimetries ranging from 1 300 m.a.s.l. in the AMWD zone up to ~710 m.a.s.l. in the El Ojo de Agua spring zone, which is a perennial upwelling located ~25 km from the AMWD and which is the object of study in this work.

Considering the classification of the degree of quality of liquid and solid samples that were established in the present study, it was determined that the water samples present in the AMWD area have a degree of severe contamination derived from the dissolution of As-bearing mineral phases. A second group with a high degree of contamination includes fresh water sources, among them the El Ojo de Agua spring. This spring is of environmental importance, since it is the main source of fresh water in the area, with an average flow of up to 1 m³/s. The spring presented a maximum concentration of As of 121 µg/L, which is 12 times higher than the guide value established by the WHO for water for human consumption. In this work we sought to determine the mechanisms that generate contamination in this spring, considering that it has been shown that there is a contribution of 2 kg of As per year to the Xichú river bed from the AMWD of the La Aurora mine.

Additionally, it was established that the highest degree of soil contamination occurs in the AMWD area of the La Aurora mine, specifically in the AMWD4, which was a central point for this work since it represents the main source of As towards the channel of the Xichú river. It was determined that all the solid samples collected in the AMWD area exceed the reference value of 260 mg/kg of As for soil for industrial use established by Mexican regulations (DOF, 2007). 80% of the sediment samples collected on the Xichú river channel exceeded the reference value or Probable Effect Level (PEL) established by Canadian regulations (CEQG, 2003; MacDonald *et al.*, 2000).

Based on the results presented in this work, it was determined that AMWD4 undergoes oxidation processes of primary minerals such as pyrite, chalcopyrite and lautite. This oxidation gives rise to the generation of DAM in the upper terrace and at the base of the deposit, as well as leaching processes in the walls, an area in which maximum concentrations determined (*in situ*) up to 46,319

$\pm 1,732$ mg/kg of As. The concentration average of As in the wall samples processed in this study was of $14,577 \pm 588$ mg/kg.

Arsenic in the side wall of AMWD4 is mainly associated with the presence of secondary mineral phases such as beudantite, ferricopiapite and coquimbite, as well as its adsorption and mobilization towards the sediments in particles of OHF type goethite and hematite.

In microbial alteration tests with metabolic activities of iron reduction (Fe-Red), arsenic reduction (As-Red) and sulfate reduction (SO_4^{2-} -Red) it was observed that beudantite is the main mineral phase used as terminal electron acceptor. This favors the incorporation of Fe^{3+} and AsO_4^{3-} ions in the systems and the precipitation of scorodite and OHF-amorphous as a retention process of As. The microbial effect evaluated in the AMWD4 wall samples was not observable. This can be attributed to the fact that the mineral phases present are highly solubility and the concentrations of toxic elements could restrict microbial activity. This generates an accumulation of As in the zone of the sediments close to this AMWD with concentrations $\sim 3,530$ mg/kg and a soluble fraction of $\sim 14.7\%$.

In sediments samples, the presence of As-bearing OHF-amorphous and secondary phases of Fe oxy-hydroxides associated with adsorption and coprecipitation processes due to the conditions of the DAM in the zone studied. While these processes limit the mobility of As by solubilization in the sediment areas of the Xichú river channel, do not limit its mobilization by water entrainment of bearing particles. Arsenic high concentrations in the El Ojo de Agua spring are associated to the dissolution of As-bearing fine particles of Fe oxy-hydroxides and secondary phases of Fe oxy-hydroxy sulfates.

Keywords: Arsenic, mining waste, secondary mineral phases, water entrainment, microbial alteration, isotopic composition.

Contenido

Resumen	xvii
Abstract	xix
Contenido	xxi
Índice de figuras	xxii
Índice de tablas	xxvii
Abreviaturas	xxix
Abreviaturas de fases minerales	xxxii
1.- Introducción.....	1
2.- Antecedentes geoquímico-ambientales sobre dispersión de arsénico desde pasivos ambientales hacia cuerpos de agua, suelos y sedimentos.	3
2.1.- Los pasivos mineros como problemática ambiental	3
2.2.- Elementos potencialmente tóxicos asociados a procesos mineros y la importancia de la caracterización fisicoquímica-mineralógica	6
2.3.- Generación de DAM y factores asociados a la liberación de EPT	12
2.4.- El arsénico como elemento potencialmente tóxico	15
2.5.- El arsénico en fases minerales y su evaluación geoquímica	18
2.6.- Inmovilización y arrastre de As en oxi-hidróxidos metálicos.....	22
2.7.- Efectos microbianos en ambientes contaminados con elementos potencialmente tóxicos	25
2.7.1. Reducción microbiana de Fe	27
2.7.2. Mecanismos microbianos de reducción de As	28
2.7.3. Mecanismos microbianos de sulfato reducción.....	30
2.7.4. Procesos de biolixiviación del sistema As-Fe-S.....	32
3.- Descripción del sitio de estudio y los depósitos de jales de la mina “La Aurora”.	35
3.1.- Origen y características de los residuos mineros abandonados.....	35
3.2.- Descripción geológica, geoquímica e hidrológica del sitio.....	37
4.- Justificación, hipótesis y objetivos.....	45
4.1.- Justificación.....	45
4.2.- Hipótesis	45
4.3.- Objetivo general	46
4.4.- Objetivos específicos	46
5.- Desarrollo metodológico para la evaluación de la dispersión de arsénico en matrices ambientales y alteración microbiana de muestras sólidas portadoras de arsénico.	49
5.1.- Campañas de muestreo	49
5.2.- Recolección de muestras líquidas.....	50
5.2.1.- Medición de parámetros fisicoquímicos.....	54
5.2.2.- Cuantificación de cationes y elementos traza en solución	54
5.2.3.- Cuantificación de aniones en solución y alcalinidad.....	54
5.2.4.- Cuantificación de la composición isotópica (‰) de $\delta^{34}\text{S}_{\text{sulfato}}$ y $\delta^{18}\text{O}_{\text{sulfato}}$	55
5.2.5.- Evaluación geoquímica-ambiental de muestras líquidas.....	55
5.3.- Recolección de muestras sólidas	56
5.3.1.- Cuantificación de pH, E_H y CE	63
5.3.2.- Cuantificación del potencial de neutralización y potencial de acidez	63

5.3.3.- Evaluación de muestras por análisis de fluorescencia de Rayos X (FRX)	65
5.3.4.- Evaluación de muestras mediante difracción de rayos X (DRX).....	65
5.3.5.- Cuantificación de concentraciones totales de EPT por digestión ácida	66
5.3.6.- Análisis de muestras sólidas por microscopia electrónica de barrido (MEB-EDS)	66
5.3.7.- Análisis de relaciones isotópicas para muestras sólidas	67
5.3.8.- Análisis estadístico	67
5.3.9.- Extracción secuencial selectiva para arsénico.....	68
5.4.- Evaluación de la liberación de As usando consorcios reductores de hierro, arsenico y sulfato .	70
5.4.1.-Aislamiento de consorcios microbianos del sitio de estudio.....	70
5.4.2. Evaluación de la especiación de As en sistemas de alteración microbiana (SAM).	75
5.4.3 Análisis estadístico	78
6.- Cuerpos de agua impactados por la presencia de arsénico: su caracterización y evaluación.....	81
6.1.- Evaluación de la calidad de agua empleando los análisis de componentes principales, índices de saturación y las correlaciones de Pearson	91
6.2.- Análisis de la liberación de As a partir de fases minerales secundarias	97
6.3.- Análisis de composición isotópica $\delta^{34}\text{S}_{\text{sulfato}}$ and $\delta^{18}\text{O}_{\text{sulfato}}$ en muestras líquidas	103
7.- Presencia de arsénico en los depósitos de residuos: su caracterización mineralógica y su impacto en suelos y sedimentos dentro del área de estudio.	107
7.1.- Evaluación de residuos y sedimentos mediante pruebas ácido-base y determinación de parámetros fisicoquímicos	107
7.2.- Cuantificación de las concentraciones de arsénico en muestras de residuos mineros y sedimentos en el área de estudio.....	109
7.3.- Evaluación de residuos y sedimentos mediante digestión ácida.....	119
7.4.- Análisis del índice de geoacumulación y análisis de componentes principales para muestras sólidas.....	120
7.5.- Fases minerales presentes en muestras de residuos mineros y sedimentos de ríos determinadas por la técnica de DRX	127
7.6.- Análisis de costras de desecación CS9 y CS11 mediante FRX y DRX	136
7.7.- Análisis de muestras del AMWD4, sedimentos y costras mediante MEB-EDS.....	138
7.8.- Composición isotópica de $\delta^{34}\text{S}_{\text{sulfato}}$ en muestras de residuos mineros y sedimentos de río	147
7.9.- Propuesta de modelo conceptual sobre la dispersión de partículas portadoras de EPT hacia el manantial El Ojo de Agua	149
8.- Efecto de la actividad microbiana sobre el fraccionamiento de arsénico en muestras de residuos y sedimentos.	153
8.1.- Aislamiento de consorcios con actividad Fe-Red, As-Red y SO_4^{2-} -Red.....	153
8.2.- Evaluación del efecto microbiano en la liberación de As en muestras sólidas mediante extracción secuencial selectiva aniónica	159
8.2.1. Caso de estudio: núcleos de la terraza del AMWD4	159
8.2.2. Caso de estudio: pared frontal del AMWD4	170
8.2.3. Caso de estudio: sedimentos cercanos a los AMWD	177
9.- Conclusiones y prospecciones.	183
Referencias.	187
Anexos	205

Índice de figuras

Figura 1.- Cantidad de residuos peligrosos generados por sector industrial en México (Compilada de SEMARNAT, 2020).	4
Figura 2.- Diagrama de los distintos tipos de contaminación resultante de los procesos de extracción minera a gran escala (Modificado de Moore y Luoma, 1990).	10
Figura 3.- Diagrama Eh- pH elaborado empleando los códigos MEDUSA y HCS Chemistry6 (Puigdomenech <i>et al.</i> , 2014; Roine, 2006). Sistema Fe-As-S con concentraciones totales de [Fe] = 20 μ M, [As] = 2 μ M y [S] = 4 mM (Modificado de Dold, 2010; Lázaro <i>et al.</i> , 1997).	17
Figura 4.- Procesos de biotransformación de As (Tomado y modificado de Crognale <i>et al.</i> , 2016).	29
Figura 5.- Proceso de sulfato reducción (Adaptado de Aguilar-Barajas <i>et al.</i> , 2011; Rabus <i>et al.</i> , 2006).	31
Figura 6.- Representación esquemática de la interacción entre As-Fe-S y los procesos de óxido-reducción: (1) reducción microbiana de As(V); (2) oxidación microbiana de As(III); (3) oxidación microbiana de H ₂ S; (4) sulfuración microbiana; (5) reducción microbiana de Fe(III); (6) oxidación microbiana de Fe(II); (7) reducción de As(V) inducida por sulfuro; (8) oxidación abiótica de As(III); (9) reducción de Fe(III) inducida por sulfuro; (10) oxidación de sulfuro inducida por Fe(II); (11) oxidación de As(III) inducida por Fe(III); (12) precipitación de sulfuros de As; (13) formación de complejos solubles de tioarsénicos; (14) precipitación Fe con H ₂ S; (15) precipitación de arseniato ferroso; (16) formación de minerales secundarios de Fe(II); (17) oxidación de minerales primarios de sulfuro (18) sulfato-reducción microbiana (Modificado de Huang, 2014).	33
Figura 7.- Fotografías del área de estudio. a) Instalaciones abandonadas de la mina La Aurora, b) Fotografía del AMWD1 frente a las instalaciones abandonadas de la mina La Aurora, c) Fotografía de la orientación de los 4 AMWD con respecto al cauce del río Xichú.	36
Figura 8.- Climograma de la zona del DMX, periodo 1969-2019 (CONAGUA, 2019).	37
Figura 9.- Mapa general de: a,b,c) Localización regional del área de estudio, d) Delimitación del área de estudio y localización del Distrito Minero Xichú, e) Vista del cauce de río Xichú cruzando los residuos de la mina La Aurora, f) Manantial El Ojo de Agua y cauce río Santa María, g) Zona de la comunidad Palomas, h) Vista general de las fallas geológicas presentes en el área de estudio. (Basado en datos de Arredondo-Mendoza <i>et al.</i> , 2001 y González-Ramos <i>et al.</i> , 2000).	39
Figura 10.- Fotografías de: a) AMWD2 con lixiviado en el cauce del río Xichú, b) Terraza del AMWD4, c) Vista de AMWD4 y el río Xichú, d) Canal de desvío de agua para riego, e) Sedimentos aguas abajo de AMWD4, f) Agostadero de Charcas g) Manantial El Ojo de Agua.	41
Figura 11.- Diagrama de flujo de la metodología establecida en el presente proyecto de investigación.	49
Figura 12.- (a) Ubicación de las muestras de agua recolectadas en el área de estudio considerando las zonas evaluadas. (b) Zona de disposición de los AMWD, (c) zona de manantiales de la comunidad Palomas y (d) zona del manantial El Ojo de Agua, río la Laja y su confluencia con el río Santa María.	51
Figura 13.- Zonas de muestreo en los residuos de la mina La Aurora, foto representativa para la recolección de muestras en el AMWD4.	57
Figura 14.- Nucleador de acero inoxidable utilizado para el muestreo de la zona oxidada del AMWD4.	58
Figura 15.- Ubicación de las muestras sólidas recolectadas en el área de estudio (Núcleos de terraza, pared de residuos mineros, sedimentos de río y muestras para pruebas de isotopía).	60
Figura 16.- Muestreo de sedimentos en (a) zonas de acumulación debajo de los AMWD, (b) zonas de acumulación sobre cauces de río y (c) recolección transversal en los cauces de río.	61
Figura 17.- Equipo de FRX utilizado para analizar la composición elemental de las muestras de sedimentos y residuos sólidos.	65

- Figura 18.-** Mapa general del área de estudio donde se presentan las zonas de recolección de muestras de sedimentos para el aislamiento microbiano. 71
- Figura 19.-** Cultivos microbianos en los que se realizó el aislamiento, **(a)** inoculación inicial donde se observa el color rosado dado por la resazurina, **(b)** muestras después de 20 días de empezar el aislamiento..... 72
- Figura 20.-** **(a, b)** Fotografías del montaje de los SAM y **(c)** filtrado de SAM después del tiempo de contacto correspondiente. 77
- Figura 21.-** Diagrama de flujo donde se presentan las características de los SAM realizados para evaluar el efecto microbiano en las muestras sólidas recolectadas en la zona de los AMWD. 78
- Figura 22.-** Ubicación de las distintas zonas en donde se realizó la recolección de muestras líquidas y su grado de contaminación con base en base al valor guía de la WHO (2017) y LMP del DOF (2001). 85
- Figura 23.-** Perfil espacial de As y SO_4^{2-} presente en muestras de agua de las áreas de río Chiquito (R1) y los manantiales de Palomas (GA, EC, ES y EG); muestras de lixiviados (L1-L7); cauces de ríos (R2-R6); agua subterránea de pozos (P1 y P2) y manantial El Ojo de Agua (OA1 y OA2). Concentraciones totales de **(a)** As (círculo rojo) y **(b)** SO_4^{2-} (círculo azul). Las líneas segmentadas representan el LMP y VG admisible en agua potable..... 87
- Figura 24.-** Diagramas de Piper para los tipos de agua presentes en el área de estudio. El tamaño del marcador aumenta a medida que aumenta la concentración de **(a)** As y **(b)** CE en la muestra. 90
- Figura 25.-** Análisis de componentes principales de las muestras de agua recolectadas en el área de estudio. **(a)** Vector propio de las variables consideradas en el ACP, **(b)** proyección de las muestras de lixiviados, agua de pozo, agua de ríos y manantiales..... 94
- Figura 26.-** Estimación del índice de saturación de diferentes especies minerales identificadas por DRX en el AMWD4 cuando entran en contacto con muestras líquidas (Software PHREEQC 2.15). 98
- Figura 27.-** Diagrama E_H – pH de fases de As-Fe-S. Adaptado del código MEDUSA (Puigdomenech et al., 2014) con concentraciones totales disueltas de $[\text{As}] = 5 \text{ mM}$, $[\text{Fe}] = 5 \text{ mM}$ y $[\text{SO}_4^{2-}] = 0.71 \text{ mM}$. (Generado con el software MEDUSA, Puigdomenech et al., 2014). 100
- Figura 28.-** Análisis isotópico: **(a)** Valores de $\delta^{34}\text{S}_{\text{sulfato}}$ vs $1/[\text{SO}_4^{2-}]$ definiendo las zonas de agua de lluvia, evaporitas y la zona de calidad de agua asociada a la generación de DAM por oxidación de sulfuros definida en este estudio; **(b)** Valores de los isótopos $\delta^{18}\text{O}_{\text{sulfato}}$ y $\delta^{34}\text{S}_{\text{sulfato}}$ asociado con los flujos de entrada y salida del ion SO_4^{2-} . Las áreas sombreadas representan los procesos identificados correspondientes a **(1)** oxidación de mineral de sulfuros, **(2)** precipitación de minerales secundarios de sulfato por sobresaturación y **(3)** disolución de evaporitas antiguas presentes en la Formación El Abra (Composición isotópica presentada en anexo 12) 104
- Figura 29.-** Resultados de los parámetros fisicoquímicos de **(a)** E_H y CE; y **(b)** Potencial de neutralización neto (PNN) y pH. La línea roja punteada representa el valor límite para determinar si una muestra es potencialmente generadora de DAM (muestra con valor <1.2 es potencial generadora de DAM) (DOF, 2004). 108
- Figura 30.-** Concentraciones de As en las muestras de residuos mineros y sedimentos, determinadas con la técnica de FRX. LMP para uso de suelo agrícola, residencial y comercial e industrial (DOF, 2007). Probable Effect Level (PEL) (17 mg/kg) e Interim Sediment Quality Guideline (ISQG) (CEQG, 2003). 111
- Figura 31.-** Concentración total y distribución porcentual de As en las diferentes fracciones granulométricas diferenciadas para las muestras de sedimentos. 113
- Figura 32.-** Concentración de As de los puntos de muestreo de muestras sedimentos con respecto a la distancia de la fuente en conjunto con análisis en partículas con tamaño $<250 \mu\text{m}$ 115
- Figura 33.-** Concentraciones de As de las muestras sólidas de residuos mineros y sedimentos (partículas $<250 \mu\text{m}$) recolectadas en el área de estudio. Las muestras se clasificaron considerando el límite máximo permisible establecido por el DOF (2007) para uso de suelos y el PEL establecido por el CEQG (2003). 117

Figura 34.- Valores del índice de geoacumulación (I_{geo}) para muestra del AMWD4 y sedimentos sobre el cauce del río Xichú considerando el grado de contaminación para cada muestra. VG (mg/kg) estimado para As=16, Pb= 26, Cu=16 y Zn=85 (SGM 2002, 2001).	121
Figura 35.- ACP de las muestras sólidas recolectadas en el área de estudio. (a) Vector propio de las variables consideradas, (b) proyección de las muestras de núcleos de AMWD4 (círculos rojos), pared de AMWD1 y 4 (círculos amarillos), sedimentos debajo de los AMWD (círculos naranjas) y sedimentos sobre el cauce del río Xichú (círculos grises).	124
Figura 36.- Identificación y semi-cuantificación (%w/w) de fases minerales presentes en muestras de núcleos recolectados en la terraza de AMWD4.	128
Figura 37.- Identificación y semi-cuantificación (%w/w) de fases minerales presentes en muestras de la pared del AMWD 1 y 4.	130
Figura 38.- Identificación y análisis semi-cuantitativo (%w/w) de fases minerales identificadas por DRX presentes en muestras de sedimentos de río recolectadas debajo de los AMWD, sobre el cauce del río Xichú, río Santa María y el manantial El Gato.	134
Figura 39.- Análisis por FRX de las muestras de costras de desecación recolectadas en la zona del Agostadero de Charcas (Confluencia entre el río Xichú y río Guamúchil).	136
Figura 40.- Fotomicrografías de las muestras PD4.2 (a, b, c, d) y PD4.3 (e, f, g, h). El análisis EDS para cada partícula identificada se presenta en el Anexo 17.	140
Figura 41.- Fotomicrografías de las muestras SD4 (a, b, c, d, e) y S4 (f, g, h) localizada a 2.6 km de la fuente As. El análisis EDS para cada partícula identificada se presenta en el Anexo 18.	143
Figura 42.- Fotomicrografías de las muestras recolectadas en las zonas de acumulación del Agostadero de Charcas: CS9 (a, b, c), CS11 (d, e) y sedimento S17 aledaño al manantial El Ojo de Agua (f, g, h). El análisis EDS para cada partícula identificada se presenta en el Anexo 19.	145
Figura 43.- Valores de $\delta^{34}\text{S}_{\text{sulfato}}$ vs $1/[\text{SO}_4^{2-}]$ definiendo la zona asociada a la generación de DAM por oxidación de sulfuros (Composición isotópica en Anexo 21).	148
Figura 44 .- Modelo conceptual regional de los cuerpos de agua y flujo de partículas finas portadoras de As sobre el cauce del río Xichú.	150
Figura 45.- Modelo conceptual local del (a) flujo de partículas finas portadoras de As desde el AMWD4 y (b) su movilización hasta el manantial El Ojo de Agua.	152
Figura 46.- Concentraciones de Fe teórico, Fe(II) y Fe(III) determinadas durante el tiempo de aislamiento microbiano para las distintas muestras. Las flechas rojas indican la adición de medio mineral con lactato.	154
Figura 47.- Evolución de concentración de biomasa producida (en mg SSV/L) con el tiempo para promover el desarrollo de microorganismos capaces de reducir As(V) en las distintas muestras recolectadas en el área de estudio. Las flechas rojas indican la adición de medio mineral con lactato.	155
Figura 48.- Concentraciones de producción específica de sulfuro s determinadas con distintas muestras para promover la SO_4^{2-} -Red. Las flechas rojas indican la adición de medio mineral con lactato.	156
Figura 49.- Análisis de la muestra N1-HA donde se presentan los resultados de la ESS aniónica, las fases minerales usadas como aceptores terminales de electrones en los distintos tratamientos, fases minerales que se concentran y el análisis estadístico ($p < 0.05$) entre los grupos de fases minerales presentes.	160
Figura 50.- Análisis de la muestra N2-HA donde se presentan los resultados de la ESS aniónica, las fases minerales usadas como aceptores terminales de electrones en los distintos tratamientos, fases minerales que se concentran y el análisis estadístico ($p < 0.05$) entre los grupos de fases minerales presentes.	163
Figura 51.- Análisis de la muestra N3-HA donde se presentan los resultados de la ESS aniónica, las fases minerales usadas como aceptores terminales de electrones en los distintos tratamientos, fases minerales que se concentran y el análisis estadístico ($p < 0.05$) entre los grupos de fases minerales presentes.	165

- Figura 52.-** Diagrama E_H – pH de fases minerales elaborado empleando los códigos de MEDUSA y HCS Chemistry6 (Puigdomenech et al., 2014; Roine, 2006) con concentraciones totales de $[As] = 0.01$ M, $[Fe] = 0.4$ M, $[K] = 0.02$ M, $[Pb] = 0.01$ M y $[S] = 0.2$ M. Los valores finales promedio de pH- E_H de las muestras son representadas por: (N) núcleos de terraza del horizonte A del AMWD4, (SD) sedimentos, (CAb) control abiótico, (C_{End}) control endógeno. El valor inicial promedio de pH- E_H de las muestras: (PD) pared frontal del AMWD4. 169
- Figura 53.-** Análisis de la muestra PD4.1 donde se presentan los resultados de la ESS aniónica, las fases minerales usadas como aceptores terminales de electrones en los distintos tratamientos, fases minerales que se concentran y el análisis estadístico ($p < 0.05$) entre los grupos de fases minerales presentes.. 171
- Figura 54.-** Análisis de la muestra PD4.2 donde se presentan los resultados de la ESS aniónica, las fases minerales usadas como aceptores terminales de electrones en los distintos tratamientos, fases minerales que se concentran y el análisis estadístico I ($p < 0.05$) entre los grupos de fases minerales presentes..... 174
- Figura 55.-** Análisis de la muestra PD4.3 donde se presentan los resultados de la ESS aniónica, las fases minerales usadas como aceptores terminales de electrones en los distintos tratamientos, fases minerales que se concentran y el análisis estadístico ($p < 0.05$) entre los grupos de fases minerales presentes.. 176
- Figura 56.-** Análisis de la muestra SD3 donde se presentan los resultados de la ESS aniónica, las fases minerales usadas como aceptores terminales de electrones en los distintos tratamientos, fases minerales que se concentran y el análisis estadístico ($p < 0.05$) entre los grupos de fases minerales presentes.. 178
- Figura 57.-** Análisis de la muestra SD4 donde se presentan los resultados de la ESS aniónica, las fases minerales usadas como aceptores terminales de electrones en los distintos tratamientos, fases minerales que se concentran y el análisis estadístico ($p < 0.05$) entre los grupos de fases minerales presentes 180

Índice de tablas

Tabla 1.- Normas Oficiales Mexicanas aplicables a las actividades minero-metalúrgicas y su relación con la presencia de EPT.	5
Tabla 2.- Reacciones de disolución de minerales primarios, generación de DAM y disolución de fases secundarias... ..	13
Tabla 3.- Reacciones de neutralización en residuos mineros y sedimentos con potencial de generar DAM.	14
Tabla 4.- Minerales primarios y secundarios producidos durante el procesamiento de menas y encontrados en residuos mineros asociados a procesos de migración/atenuación de As (Jamieson <i>et al.</i> , 2015; Nordstrom, 2011; Nuttall y Younger, 2002; Alpers <i>et al.</i> , 1994).	19
Tabla 5.- Fases minerales secundarias de Fe y Al formadas por reacciones asociadas al DAM. (Modificado de Nordstrom, 2011; Sánchez-España <i>et al.</i> , 2005; Jambor <i>et al.</i> , 2000).	20
Tabla 6.- Reacciones de superficie entre oxi-hidróxidos de Fe (OHF), arseniato y arsenito (Dixit y Hering, 2003)-.....	22
Tabla 7.- Valores de pcz para oxi-hidróxidos de Fe, Oxi-hidróxidos de Si, Al y Mg.	24
Tabla 8.- Comparación de las tasas de oxidación biótica y abiótica de Fe(II) y pirita empleando O ₂ o Fe(III) como agente oxidante (Nordstrom <i>et al.</i> , 2015; Blowes <i>et al.</i> , 2014).	28
Tabla 9.- Muestras de agua recolectadas en el área de estudio y características del sitio de recolección.....	50
Tabla 10.- Ubicación geográfica y características de las muestras de agua recolectadas en el área de estudio.	53
Tabla 11.- Tipo de muestras sólidas recolectadas en el área de estudio y observaciones de campo.	57
Tabla 12.- Características y ubicación de las muestras de núcleos de la terraza del AMWD4 y muestras de pared de los AMWD 1 y 4 (Fotografías de las muestras presentadas en Anexo 5).	59
Tabla 13.- Ubicación de los puntos de recolección de sedimentos de la zona de estudio (Fotografías de las muestras presentadas en Anexo 6).	62
Tabla 14.- Grado de reacción de muestras y volumen de HCl adicionado para determinación del potencial de neutralización (DOF, 2004).	64
Tabla 15.- Protocolo de extracción secuencial selectiva implementado para muestras de residuos mineros y sedimentos recolectadas en el área de estudio.....	69
Tabla 16.- Ubicación y características de las muestras de sedimentos recolectadas para realizar los aislamientos microbianos (Fotografías de las muestras presentadas en Anexo 7).	71
Tabla 17.- Medios de cultivo para aislamiento microbiano considerando la actividad metabólica.	72
Tabla 18.- Escenarios propuestos para la realización de pruebas en SAM.	76
Tabla 19.- Parámetros fisicoquímicos y concentraciones de cationes, aniones y elementos traza en diferentes tipos de muestras de agua recolectadas en el área de estudio.	82
Tabla 20.- Vectores propios del análisis de componentes principales para los diferentes tipos de muestras de agua recolectadas en el área de estudio.....	92
Tabla 21.- Clasificación de los tipos de agua en función del VCP y la asignación de su grado de contaminación (Martin, 2000).	96
Tabla 22.- Grado de contaminación de agua de las muestras recolectadas en el área de estudio considerando el VCP (Zhiyuan <i>et al.</i> , 2011; Martin, 2000).	97
Tabla 23.- Análisis de correlación de Pearson entre los parámetros fisicoquímicos, cationes y aniones cuantificados en las muestras de agua recolectadas en el área de estudio.	102
Tabla 24.- Concentraciones elementales determinadas por la técnica de FRX en muestras de la terraza de AMWD4 y de las paredes frontales de AMWD 1 y 4.	110
Tabla 25.- Concentraciones elementales determinadas por FRX en muestras de sedimentos recolectadas en el área de estudio, análisis realizados en la fracción de sedimento con tamaño de partícula <250 µm.	114
Tabla 26.- Análisis de correlación de Pearson para muestras tomadas en el AMWD4.....	118

Tabla 27.- Concentraciones elementales obtenidas por la técnica de digestión ácida de muestras de interés en el área de los AMWD y sedimentos sobre el cauce del río Xichú.	119
Tabla 28.- Clasificación de contaminación de muestras de residuos mineros y sedimentos considerando el valor del I_{geo} (Martin, 2000).	120
Tabla 29.- Vectores propios del análisis de componentes principales para los diferentes tipos de muestras sólidas recolectadas.	123
Tabla 30.- Clasificación del grado de contaminación en muestras de residuos y sedimentos recolectadas en el área de estudio en función del VCP.	125
Tabla 31.- Grado de contaminación de las muestras de residuos y sedimentos recolectadas en el área de estudio considerando el VCP.	126
Tabla 32.- Fases minerales detectadas por la técnica de DRX en costras de desecación CS9 y CS11.	137
Tabla 33.- Muestras analizadas por MEB-EDS recolectadas AMWD4, zonas de acumulación de partículas finas y sedimento S17 (ubicado antes del manantial El Ojo de Agua).	139
Tabla 34.- Identificación de los consorcios microbianos aislados y las concentraciones totales de elementos de interés determinadas mediante FRX en las muestras de sedimentos para los aislamientos microbianos.	153
Tabla 35.- Prueba de ANOVA unidireccional y comparaciones en parejas de Tukey considerando el remanente de Fe(III) (mg/L) ($p < 0.05$).	154
Tabla 36.- Prueba de ANOVA unidireccional y comparaciones en parejas de Tukey considerando la producción de biomasa (mg/L) ($p < 0.05$).	156
Tabla 37.- Prueba de ANOVA unidireccional y comparaciones en parejas de Tukey considerando la producción específica de sulfuro ($p < 0.05$).	157
Tabla 38.- Cuantificación de biomasa en cultivos donde se realizó el aislamiento microbiano. Las determinaciones se realizaron al inicio y al final del tiempo de aislamiento.	158

Abreviaturas

AMWD	Depósitos de residuos mineros abandonados por sus siglas en inglés de Abandoned mining waste dumps
WHO	Organización Mundial de la Salud por sus siglas en inglés de World Health Organization.
E_H	Potencial redox expresado en términos del electrodo estándar de hidrógeno
OD	Oxígeno disuelto
CE	Conductividad eléctrica
DMX	Distrito Minero de Xichú
DRX	Difracción de Rayos X
EDS	Espectrometría de energía dispersa
EPT	Elemento potencialmente tóxico
ESS	Extracción secuencial selectiva
Sol	Fracción soluble en la extracción secuencial selectiva
Int-A	Fracción intercambiable anionicamente en la extracción secuencial selectiva
OHF-Am	Fracción asociada a oxi-hidróxidos de Fe amorfos en la extracción secuencial selectiva
OHF-Cr	Fracción asociada a oxi-hidróxidos de Fe cristalinos en la extracción secuencial selectiva
Res	Fracción residual de la extracción secuencial selectiva
FRX	Fluorescencia de Rayos X
CEQG	Canadian Environmental Quality Guidelines por sus siglas en inglés
ISQG	Interim Sediment Quality Guideline por sus siglas en inglés
PEL	Probable Effect Level por sus siglas en inglés
m.s.n.m.	Metros sobre el nivel del mar
MEB	Microscopia electrónica de barrido
OHF	Oxi-hidróxidos de Fe
ATP	Adenosin trifosfato
ADP	Adenosin difosfato
AMP	Adenosin monofostato
APS	Adenosin fosfosulfato
PAP	Fosfatasa ácida
PAPS	Fosfo-adenosil fosfo sulfato
NADPH	Nicotinamida adenina dinucleótido fosfato
SAM	Sistemas de alteración microbiana
Fe-Red	Actividad hierro reductora
As-Red	Actividad arseniato reductora
SO₄²⁻-Red	Actividad sulfato reductora
SGM	Servicio Geológico Mexicano
LMP	Límite máximo permisible
VG	Valor guía
LDM	Límite de detección del método
IRMS	Espectrometría de masas de relación isotópica
PNN	Potencial de neutralización neto

Abreviaturas de fases minerales

Las abreviaciones de las fases minerales se establecieron de acuerdo con lo establecido por Whitney y Evans (2010).

Mineral	Abreviatura	Fórmula
Minerales Ganga y de neutralización		
Cuarzo	Qz	SiO ₂
Aluminosilicatos	Als	K (Al Si ₃ O ₈)
Calcita	Cal	CaCO ₃
Dolomita	Dol	CaMg(CO ₃) ₂
Siderita	Sd	FeCO ₃
Anortita	An	CaAl ₂ Si ₂ O ₈
Fases minerales primarias		
Lautita	L	CuAsS
Calcopirita	Ccp	CuFeS ₂
Calcocita	Cct	Cu ₂ S
Esfalerita	Sp	ZnS
Gratonita	Gtn	9PbS ₂ As ₂ S ₃
Pirita	Py	FeS ₂
Rejalgar	Rlg	As ₄ S ₄
Oropimente	Orp	As ₂ S ₃
Azufre	Slf	S
Arsenopirita	Apy	FeAsS
Cuprita	Cpr	Cu ₂ O
Pirrotita	Po	Fe _{1-x} S
Galena	Gn	PbS
Oxi-hidróxidos de Fe (OHF)		
Hematita	He	Fe ₂ O ₃
Goethita	Gth	α-FeO(OH)
Lepidrocrocita	Lpd	γ-FeO(OH)
Ferrihidrita	Fhy	Fe ₅ HO ₈ ·4H ₂ O
Oxi-hidroxi sulfatos de Fe(III)		
Ferricopiapita	Fcpp	Fe _{4.67} (SO ₄) ₆ (OH) ₂ •20H ₂ O
Coquimbita	Cqm	Fe _{1.54} Al _{0.46} (SO ₄) ₃ •9H ₂ O
Fases minerales secundarias, fases portadoras de As y Pb		
Yeso	Gy	CaSO ₄ •2H ₂ O
Escorodita	Scr	FeAsO ₄ •(H ₂ O) ₂
Beudantita	Bdt	Pb(Fe)(AsO ₄)SO ₄ (OH) ₆
Plumbojarosita	Pb-Jrs	Pb _{0.34} K _{0.19} Fe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆
K-Jarosita	K-Jrs	(K _{0.86} (H ₃ O) _{0.14})Fe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆
Beaverita	Zn-Bvt	Pb(Fe _{1.98} Al _{0.09} Cu _{0.23} Zn _{0.75})(SO ₄) ₂ (OH) ₆
Melanterita	Mel	FeSO ₄ •7H ₂ O
Adamita	Adm	Zn ₂ (AsO ₄)(OH)
Lanarkita	Lnk	Pb ₂ (SO ₄)O
Brochantita	Bch	Cu ₄ (SO ₄)(OH) ₆

Claudetita	Cld	As_2O_3
Segnitita	Sgn	$\text{PbFe}_3(\text{AsO}_4)(\text{AsO}_3\text{OH})(\text{OH})_6$
Guerinita	Grn	$\text{Ca}_5(\text{AsO}_4)_2(\text{AsO}_3(\text{OH}))(\text{H}_2\text{O})_4$
Sarkinita	Skn	$\text{Mn}_2\text{AsO}_4(\text{OH})$
Angelellita	Agl	$\text{Fe}_4\text{O}_3(\text{AsO}_4)_2$
Akrochordita	Akr	$\text{Mn}_4\text{Mg}(\text{AsO}_4)_2(\text{OH})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Cesarolita	Csr	$\text{Pb Mn}_3\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Lindqvistita	Lnd	$\text{Pb}_2\text{MnFe}_{16} \text{O}_{27}$
Quetita	Qtt	$\text{Pb}_4 \text{Zn}_2((\text{SO}_4)(\text{SiO}_4)(\text{Si}_2\text{O}_7))$
Brassita	Brs	$\text{MgHAsO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Arsenodescloizita	Asn	$\text{PbZnAsO}_4(\text{OH})$
Hidrotalcita	Hdt	$\text{Mg}_4 \text{Al}_2(\text{OH})_{12}(\text{CO}_3)(\text{H}_2\text{O})_3)_{0.5}$
Clinoclasa	Cln	$\text{Cu}_3\text{AsO}_4(\text{OH})_3$
Alunita	Alu	$\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$
Celestita	Clt	SrSO_4
Magnetita	Mag	Fe_3O_4
Albita	Ab	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$
Rostita	Rst	$\text{Al}(\text{SO}_4)(\text{OH}) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Birnesita	Brt	$(\text{Na, Ca, K})_{0.5}(\text{Mn})_2\text{O}_4$

1.- Introducción.

Las actividades económicas primarias y secundarias dependen, en gran medida, de la disponibilidad de elementos económicos que son obtenidos de diferentes tipos de minerales, los cuales son explotados y procesados en operaciones minero-metalúrgicas alrededor del mundo (UNEP, 2000). En México, los procesos minero-metalúrgicos datan desde ~ 500 años, tiempo durante el cual se han procesado importantes cantidades de minerales para la obtención de elementos de interés tales como: oro (Au), cobre (Cu), plata (Ag), zinc (Zn), hierro (Fe), plomo (Pb), entre otros. Al respecto, los procesos de beneficio de minerales han evolucionado desde aquellos basados en la concentración gravimétrica, procesos de flotación y amalgamación, hasta llegar a procesos relacionados con la extracción hidrometalúrgica para minerales de baja ley (en el caso de Au por ejemplo, concentraciones entre 0.5 y 1.5 g/t). Como resultado de estas actividades minero-metalúrgicas, se estima que se han generado cientos de millones de toneladas de residuos mineros (Hudson *et al.*, 2011). Estos han sido depositados en los sitios aledaños al lugar de extracción del metal de importancia, y se denominan pasivos ambientales, depósitos abandonados de residuos mineros o AMWD (por sus siglas en inglés, abandoned mining waste dumps). Los AMWD se refieren, tanto a las instalaciones industriales abandonadas, como a los residuos mineros provenientes de las operaciones del procesamiento de minerales, y suelen clasificarse en terreros, jales de procesos de flotación, polvos de fundición, depósitos de escorias y jales de los procesos de refinación (Lottermoser, 2010). En esta tesis, los AMWD se refieren exclusivamente a los residuos mineros provenientes de los jales de flotación del procesamiento de minerales llevado a cabo en la mina La Aurora. Los AMWD se encuentran almacenados en pilas y/o presas cerca de las minas, expuestos a las condiciones ambientales y sin cobertura vegetal. Los AMWD pueden contener concentraciones elevadas de elementos potencialmente tóxicos (EPT) entre los que se encuentran el arsénico (As), Cu, Fe, Pb, Zn, mercurio (Hg) y talio (Tl), entre otros (Nordstrom, 2011).

Actualmente, las compañías minero-metalúrgicas trabajan bajo rigurosos estándares de protección ambiental, sin embargo, en países en desarrollo, este tipo de regulaciones han sido establecidas recientemente con un carácter no retroactivo. Por tal motivo, los daños causados en el ambiente por el manejo inadecuado de residuos en los sitios mineros históricos, previos a la normativa vigente, son prácticamente inexistentes (Razo *et al.*, 2004). En México, se han documentado alrededor de 4,464 sitios mineros que han estado o estuvieron en operación, sin embargo, la información sobre el impacto ambiental asociado a estos sitios mineros no está bien documentada

(INEGI, 2014). Derivado de esta falta de información y al no existir medidas adecuadas de control y mitigación sobre los AMWD presentes en sitios mineros, se pueden generar graves problemas ambientales asociados a la dispersión de EPT (DOF, 2007).

En México se han reportado diferentes casos de contaminación de suelo y agua como consecuencia de actividades minero-metalúrgicas (Montez-Ávila *et al.*, 2019; Ramos-Arroyo *et al.*, 2017; Hernández-Mendiola *et al.*, 2016; Camacho *et al.*, 2011; Armienta y Segovia, 2008; Romero *et al.*, 2008; Volke-Sepulveda *et al.*, 2005). Por tanto, existe la creciente necesidad de desarrollar y aplicar nuevas metodologías y herramientas dentro de los estudios de evaluación ambiental, con el objetivo de identificar y localizar de forma más eficiente los AMWD en sitios mineros históricos, para posteriormente caracterizarlos y evaluar los procesos fisicoquímicos que controlan el comportamiento de estos elementos de interés ambiental en ecosistemas terrestres, así como su efecto sobre la calidad de los recursos hídricos que entran en contacto con los AMWD.

Históricamente, en el municipio de Xichú, Guanajuato, se ha trabajado la minería a pequeña escala desde 1580 (extracción de Ag por amalgamación-fundición). Sin embargo, hubo una explotación intensa para la extracción de Pb por procesos de flotación, en la segunda década del siglo XX, en la mina La Aurora (Tello-Vázquez, 2010; Miranda-Gasca, 1978). En este sitio se han encontrado fases minerales como pirita, calcopirita, hematita, galena, esfalerita y minerales con Ag, Au y As. En la última etapa de explotación de la mina La Aurora (1957), se generaron cuatro depósitos de residuos mineros localizados sobre el cauce del río Xichú, que es un río transitorio que fluye hasta el río perenne Santa María. Los AMWD de la mina La Aurora están localizados en una zona con diferencias topográficas que van desde los 700 hasta 2,640 m.s.n.m., marcada variabilidad climática, y en donde se han encontrado concentraciones elevadas (en g/kg) de As (62), Pb (17), Zn (13) y Cu (2.4) en estos AMWD. Lo anterior, representa una amenaza latente para los distintos receptores ambientales localizados cerca de los AMWD (Carrillo-Chávez *et al.*, 2014; Arredondo-Mendoza *et al.*, 2001).

Ramos-Arroyo *et al.* (2017, 2016) han reportado concentraciones elevadas de As en sedimentos del río Xichú asociados al movimiento de material de los depósitos de residuos. Además han documentado que cerca de la zona de los depósitos, aproximadamente a 25 km, se localiza una importante fuente natural de agua potable, situación que ha motivado el desarrollo de la presente tesis.

2.- Antecedentes geoquímico-ambientales sobre dispersión de arsénico desde pasivos ambientales hacia cuerpos de agua, suelos y sedimentos.

2.1.- Los pasivos mineros como problemática ambiental

Durante años, las actividades minero-metalúrgicas han generado cientos de millones de toneladas de residuos, la mayoría de estos provienen de procesos de flotación, amalgamación, cianuración y refinación, así como escorias y partículas de polvo de hornos de fundición. Normalmente estos residuos son depositados cerca de las minas abandonadas sin ninguna medida de control (Bini, 2012; Hudson *et al.*, 2011; Hammarstrom y Smith, 2002). La Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos ha denominado a este tipo de residuos como depósitos de residuos mineros abandonados o AMWD por sus siglas en inglés (abandoned mining waste dumps).

Los AMWD comúnmente se colocan en capas asociadas a características como el tamaño de partícula, cambios en la mineralogía durante la extracción, la densidad durante la deposición, presencia de sulfuros y ciclos climáticos. Debido a su heterogeneidad, los AMWD se consideran anisotrópicos (sus propiedades químicas, mineralógicas, mecánicas, físicas y estructurales son diferentes en cada zona del depósito). La química del residuo y el agua intersticial cambia con respecto a la profundidad de los AMWD, esto debido a diferentes procesos fisicoquímicos como la evaporación, oxidación, disolución de minerales, efectos microbianos y atenuación de contaminantes a través de reacciones superficiales. Esto genera una amplia variabilidad en la composición química y mineralógica de los AMWD, la cual está controlada por la paragénesis del yacimiento original, las técnicas de procesamiento y los procesos de meteorización (Wolkersdorfer *et al.*, 2020; EPA, 2017).

Los AMWD generados por la industria minera pueden impactar a diferentes receptores ambientales (seres vivos, suelos, sedimentos y recursos hídricos tanto a nivel local como regional) presentes en las áreas de estudio por dos vías principales: dispersión mecánica (eólica y/o hídrica) y lixiviación de contaminantes. La dispersión mecánica, representa un gran peligro dada la presencia de EPT en partículas $<10\ \mu\text{m}$ presentes en los residuos mineros (Zota *et al.*, 2009). En el caso de dispersión eólica, las partículas finas pueden permanecer suspendidas en el aire, en forma de partículas suspendidas y moverse hasta cientos de kilómetros. En el caso de la dispersión hídrica, ésta depende de diferentes factores como la intensidad de las lluvias, las tasas de evaporación y las escorrentías superficiales. Además, en el caso de la dispersión hídrica, se ha documentado que la contaminación en suelos y sedimentos por EPT se origina generalmente en los sitios cercanos a la

fuelle de contaminación y disminuye a medida que se aleja de la misma por efecto de corrientes superficiales y subterráneas (Montes-Ávila *et al.*, 2019; Puga *et al.*, 2006). La segunda vía de liberación de EPT presentes en los AMWD es la lixiviación de contaminantes, esta consiste en la disolución de un metal o mineral. Al respecto, la superficie de los AMWD en contacto con oxígeno y agua, promueve reacciones de oxidación dando como resultado la liberación de EPT. Una vez libres, los EPT pueden contaminar fuentes de abastecimiento de agua y ecosistemas cercanos. Generalmente, los procesos de lixiviación de contaminantes en AMWD ricos en pirita están asociados a la generación de drenaje ácido de mina (DAM) (Wolkersdorfer *et al.*, 2020; Nordstrom *et al.*, 2015; Blowes *et al.*, 2014; Lottermoser, 2010; Nordstrom y Alpers, 1999).

Se debe considerar que los residuos generados por la industria minero-metalúrgica representan, volumétricamente, uno de los residuos peligrosos más importantes a nivel nacional. En la Figura 1 se representa la cantidad de residuos peligrosos considerando los principales tipos de industria en el periodo de 2004 a 2019 (SEMARNAT, 2020).

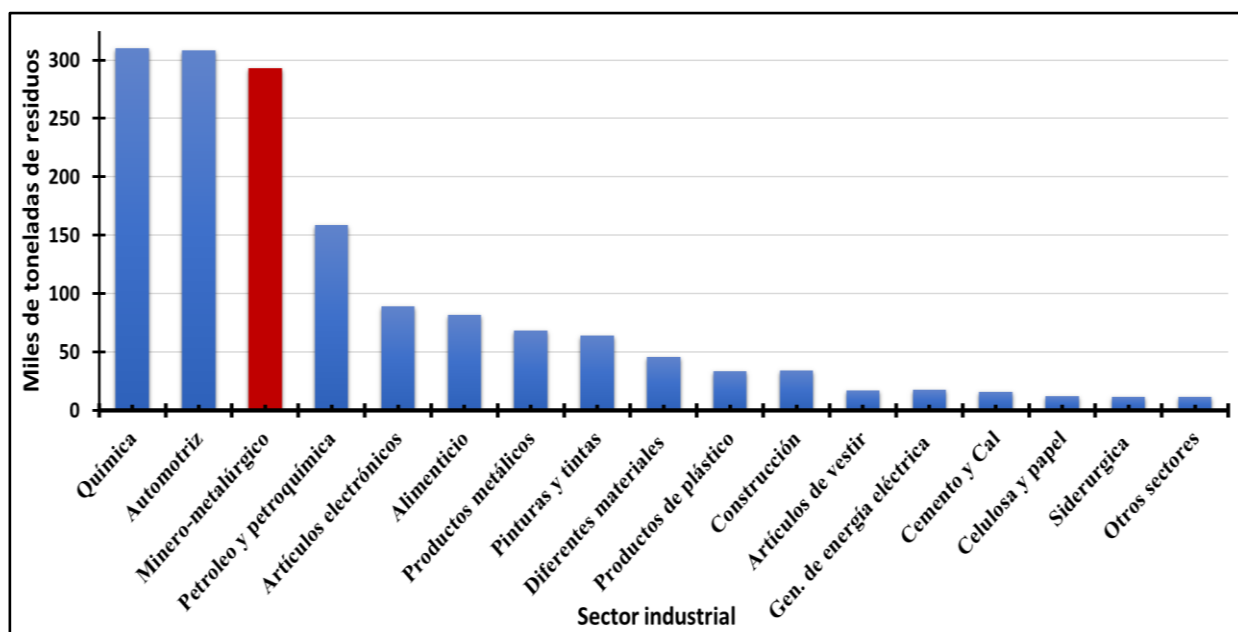


Figura 1.- Cantidad de residuos peligrosos generados por sector industrial en México (Compilada de SEMARNAT, 2020).

La legislación y normativa en México que regula los impactos ambientales causados por la liberación de EPT en actividades minero-metalúrgicas, se basa en diversas leyes, tales como la Ley General del Equilibrio Ecológico y Protección al Ambiente (LGEEPA) y la Ley General para la prevención y Gestión Integral de los Residuos (LGPGIR) y las Normas Oficiales Mexicanas correspondientes (Tabla 1).

Tabla 1.-Normas Oficiales Mexicanas aplicables a las actividades minero-metalúrgicas y su relación con la presencia de EPT.

Norma Oficial Mexicana	Especificaciones
NOM-141-SEMARNAT-2003	Que establece el procedimiento para caracterizar los jales, así como las especificaciones y criterios para la caracterización y preparación del sitio, proyecto, construcción, operación y post-operación de presas de jales.
NOM-147-SEMARNAT/SSAI-2004	Establece criterios para determinar las concentraciones de remediación de suelos contaminados por arsénico, bario, berilio, cadmio, cromo hexavalente, mercurio, níquel, plata, plomo, selenio, talio y/o vanadio.
NOM-052-SEMARNAT-2005	Que establece las características, el procedimiento de identificación, clasificación y los listados de los residuos peligrosos.
NOM-155-SEMARNAT-2007	Establece los requisitos de protección al ambiental para los sistemas de lixiviación de minerales de oro y plata.
NOM-157-SEMARNAT-2009	Establece los elementos y procedimientos para instrumentar planes de manejo de residuos mineros.
NOM-159-SEMARNAT-2011	Establece los requisitos de protección ambiental de los sistemas de lixiviación de cobre.

La Norma Oficial Mexicana NOM-141-SEMARNAT-2003 se aplica únicamente para los residuos mineros generados en proyectos a partir de 2003, en los que es necesario que la empresa que genera los residuos realice estudios de caracterización del sitio final de disposición para limitar las posibles fallas e impactos ambientales. Sin embargo, los problemas ambientales causados por la minería en años previos al establecimiento de estas normas se encuentran vigentes en los AMWD de diversos sitios mineros históricos. Los impactos generados en la calidad de suelos y fuentes naturales de agua se agravan cuando los EPT presentes en los AMWD se encuentran en forma de sulfuros, que son materiales generadores de DAM (Nordstrom *et al.*, 2015; Blowes *et al.*, 2014; Lottermoser, 2010).

Con el objetivo de conocer a nivel nacional los sitios contaminados considerados como pasivos ambientales o AMWD, la Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales ha implementado el Sistema Informático de Sitios Contaminados (SISCO). Durante el año 2017, el SISCO registró 623 sitios considerados pasivos ambientales en el territorio nacional. Las entidades con mayor presencia de sitios identificados fueron Veracruz (73), Querétaro (58), Guanajuato (48), Jalisco (42) y Colima (40) (SEMARNAT, 2020). Sin embargo, no existe un estimado de la cantidad de residuos que se han generado históricamente por efecto de la industria minero-metalúrgica en México, aunque si existen trabajos en sitios mineros específicos. Por ejemplo, en el distrito minero de Guanajuato, existen 32 depósitos de jales de cianuración y flotación, que cubren un área de aproximadamente 82.5 hectáreas con un estimado de 40.3 millones de toneladas de residuos y 20 millones de toneladas de jales de amalgamación presentes como sedimentos (Ramos-Arroyo y

Siebe-Grabach, 2006; Ramos-Arroyo *et al.*, 2004). En el mismo Estado de Guanajuato, se encuentra el Distrito Minero de Xichú (DMX) en el cual se localiza el área de estudio de este trabajo. Este distrito se localiza dentro de la Reserva de la Biosfera Sierra Gorda de Guanajuato, en la porción NE del estado de Guanajuato y en los límites con los estados de Querétaro y San Luis Potosí. Los minerales que se encuentran en este distrito son principalmente de Ag, Pb y Zn en la parte aledaña a la población de Xichú y fluorita hacia el norte del distrito minero. Las minas más importantes son La Aurora, El Cristo, y Palestina (Sánchez-González, 2003). Ramos-Arroyo *et al.* (2016) estimaron un volumen de ~1,000,000 toneladas de residuos mineros, en las cercanías de la mina La Aurora, generados durante un periodo de explotación de aproximadamente 40 años.

2.2.- Elementos potencialmente tóxicos asociados a procesos mineros y la importancia de la caracterización fisicoquímica-mineralógica

De acuerdo con Zuñiga (1999), un elemento potencialmente tóxico (EPT) incluye metales pesados, elementos esenciales y elementos traza que, por sus características y cantidades pudieran ser tóxicos para la biota. Los EPT pueden estar presentes en forma de iones en solución y su dispersión, desde una fuente fija, genera un impacto ambiental que compromete la calidad de los ecosistemas.

En México, la NOM-147-SEMARNAT-2004 establece las concentraciones de remediación de suelos contaminados para 12 elementos, los cuales son: arsénico (As), bario (Ba), berilio (Be), cadmio (Cd), cromo (Cr), níquel (Ni), selenio (Se), vanadio (V), plata (Ag), plomo (Pb), mercurio (Hg) y talio (Tl) (DOF, 2007).

Es importante conocer los procesos de alteración y/o atenuación natural de los AMWD para poder estimar las cargas de contaminantes que pueden entrar a los diversos receptores ambientales. Al respecto, la atenuación natural comprende aquellos procesos que, sin intervención del hombre, promueven *in situ* la remediación de un sitio, y considera una variedad de procesos físicos, químicos o biológicos que, bajo condiciones favorables, actúan para reducir la masa, toxicidad, movilidad, volumen o concentración de contaminantes en una matriz ambiental impactada (EPA, 1999).

Para la comprensión de las reacciones químicas involucradas en la interacción agua-mineral y establecer los factores que controlan la liberación de los EPT, es necesaria la identificación de los minerales asociados, su tamaño de partícula, porosidad, área superficial, grado de cristalinidad y concentración de elementos trazas, ya que estas características pueden controlar a largo plazo la estabilidad de los minerales y la liberación de EPT (Montes-Ávila *et al.*, 2019; Nordstrom *et al.*,

2015). Además, es importante considerar que la toxicidad de los metales y metaloides presentes en este tipo de residuos depende de la concentración de la fracción disponible bajo diferentes condiciones ambientales y no de su concentración total (Dold *et al.*, 2003; Fanfani *et al.*, 1997; Hall *et al.*, 1996; Clevenger, 1990, Tessier *et al.*, 1979). La concentración total es una medida útil para estimar la contaminación en suelos y sedimentos, pero no proporciona información sobre su solubilidad y/o disponibilidad hacia los distintos receptores ambientales. Se debe considerar que la fracción más fácilmente extraíble es la que puede representar un riesgo ambiental debido principalmente a su solubilidad y la posible migración de EPT por efecto de arrastre hídrico superficial o subterráneo (Rodríguez-Hernández *et al.*, 2021; Montes-Ávila *et al.*, 2019; Dold *et al.*, 2003; Dold y Fontboté, 2002; Stumm y Morgan, 1996).

Un área del conocimiento que es relativamente nueva dentro de las ciencias naturales es la geoquímica ambiental, esta se ha encargado del análisis de los procesos geológicos, mineralógicos y químicos que introducen y controlan las concentraciones, reacciones y liberación de EPT hacia el medio ambiente (Hudson *et al.*, 2011). Al respecto, desde la segunda mitad de la década de 1980 y durante la década de 1990, la investigación ambiental sobre el impacto de las actividades minero-metalúrgicas aumentó considerablemente y existen trabajos enfocados a la mineralogía y la caracterización química de residuos mineros (Jambor, 1994, Bigham y Nordstrom, 2000); sobre los factores que promueven el DAM (Nordstrom y Alpers, 1999) y en la cuantificación de las concentraciones de metales pesados en aguas superficiales; subterráneas y suelos (Larocque y Rasmussen, 1998).

También existen estudios sobre el impacto de los residuos mineros asociados a la caracterización mineralógica en ambientes naturales y sus efectos sobre la disolución de metales pesados hacia distintos receptores ambientales (Montes-Ávila *et al.*, 2019; Jamieson *et al.*, 2015; Carrillo y Drever, 1998). Estos estudios se centran en la comprensión integral de la mineralogía de los AMWD y su composición química, interpretando la calidad de los lixiviados que estos residuos generan, y logrando la consolidación de estrategias eficientes que sustenten las evaluaciones de riesgo ambiental en este tipo de estudios (Jamieson *et al.*, 2015).

Entre las técnicas que utiliza la geoquímica ambiental para realizar la evaluación y/o caracterización de AMWD se encuentran técnicas convencionales como el análisis químico con espectroscopía de energía dispersa de rayos X (EDS) y microscopía electrónica de barrido (MEB), que pueden ser útiles en la identificación de minerales y descripción de las características

estructurales de las muestras sólidas (Hudson *et al.*, 2005). Asimismo, se puede acompañar de técnicas como la fluorescencia de rayos X (FRX) y difracción de rayos X (DRX), además de técnicas de medición de concentraciones totales como las pruebas de digestiones ácidas y las determinaciones de concentraciones en solución por técnicas espectrofotométricas, como son la espectroscopía de absorción atómica (EAA) y espectrometría de plasma de acoplamiento inductivo (ICP, por sus siglas en inglés) tanto por emisión atómica (AES, por sus siglas en inglés) como por emisión óptica (OES, por sus siglas en inglés), las cuales se utilizan para evaluar el contenido total recuperable de EPT en muestras sólidas. Asimismo, existen técnicas como las extracciones secuenciales selectivas (ESS), las cuales consisten en lixiviaciones sistemáticas por lotes bajo condiciones controladas, en las que se emplean reactivos o extractantes con determinada selectividad y fuerza química. La ESS permite determinar la especiación de los elementos de interés en un suelo o residuo, así como evaluar la solubilidad y posible liberación (Loredo-Portales *et al.*, 2017; García-Arreola, 2008; Dold *et al.*, 2003; Ariza *et al.*, 2000; Clevenger, 1990; Tessier *et al.*, 1979).

Rara vez un solo método puede caracterizar los procesos que ocurren en los AMWD, especialmente cuando se evalúan múltiples sistemas de movilización, por lo que es recomendable la combinación de técnicas para realizar una caracterización óptima y comprender de manera adecuada los mecanismos implicados en la disponibilidad de los EPT (Montes-Ávila *et al.*, 2019; Fawcett y Jamieson, 2011; Hudson *et al.*, 2005).

Es importante conocer el tipo de yacimiento mineral del cual se generan los residuos que eventualmente conformarán un AMWD. Wolkersdorfer *et al.* (2020) mencionan una clasificación general y simple de los depósitos minerales, esta incluye los siguientes tipos: depósitos de sulfuros masivos, vetas, depósitos diseminados (pórfidos), skarn y placeres. Los geólogos también han clasificado los depósitos basados en la temperatura de formación, los cuales se denominan depósitos hidrotermales y se clasifican en: epitermales (baja temperatura, 50 a 200°C), mesotermiales (temperatura moderada, 200 a 500°C) e hipotermiales (alta temperatura, 300 a 500°C) (SGM, 2017).

En depósitos del tipo pórfidos y epitermales, donde el azufre puede provenir tanto de sulfuros como de sulfatos minerales, por ejemplo, anhidrita; yeso y jarosita, se pueden usar los isótopos de azufre ($\delta^{34}\text{S}_{\text{sulfato}}$) y oxígeno ($\delta^{18}\text{O}_{\text{sulfato}}$) del SO_4^{2-} disuelto para diferenciar estas dos fuentes (Otero *et al.*, 2008). Estos isótopos se han utilizado para determinar su contribución relativa, confirmar modelos

conceptuales hidrogeológicos y definir la línea base geoquímica de diferentes sitios. Además, la composición isotópica de $\delta^{18}\text{O}_{\text{sulfato}}$ soluble procedente de la oxidación del sulfuro puede ser útil para discriminar entre los efluentes de lixiviados de DAM o de otro tipo, según la tasa de evaporación del agua.

Las variaciones en la composición isotópica del $\delta^{18}\text{O}_{\text{sulfato}}$ en el agua subterránea podrían deberse a contribuciones de diferentes fuentes, tales como minerales evaporíticos, oxidación de azufre orgánico, minerales sulfurosos y sustancias de origen antropogénico. Asimismo, los datos isotópicos de $\delta^{34}\text{S}_{\text{sulfato}}$ se pueden utilizar para dilucidar la fuente de mineralización del agua de mina, considerando que la dilución no afecta sustancialmente a la composición isotópica del S, esto proporciona una herramienta para cuantificar el impacto ambiental en aguas superficiales y subterráneas (Wolkersdorfer *et al.*, 2020; Otero *et al.*, 2008).

Se debe considerar que puede producirse fraccionamiento de isótopos de S y O durante la sulfato reducción en ambientes anaeróbicos (Zhou *et al.*, 2016). Al respecto, se ha estudiado que en general las bacterias sulfato reductoras (BSR) prefieren metabolizar $\delta^{32}\text{S}_{\text{sulfato}}$ en comparación con $\delta^{34}\text{S}_{\text{sulfato}}$, lo que resulta en un enriquecimiento progresivo de $\delta^{34}\text{S}_{\text{sulfato}}$ en el SO_4^{2-} presente en los sitios de estudio (Xia *et al.*, 2017).

Otro factor importante en la evaluación geoquímica de los AMWD es el tamaño del material particulado o fino, que al igual que los sedimentos, son importantes en la dispersión de EPT, ya que pueden presentar concentraciones importantes de contaminante asociado a procesos de adsorción y/o coprecipitación, por lo que el estudio de partículas finas portadoras de EPT, con tamaños que varían de 10 μm hasta 2 mm, se considera un factor importante en estudios geoquímicos y ambientales (Forstner, 2004).

Aunque se han realizado muchos estudios de laboratorio sobre la oxidación de minerales sulfurados durante las últimas cuatro décadas, son pocos los estudios de campo que han examinado el comportamiento de los elementos mayores y traza durante el transporte, aguas abajo, en sistemas fluviales. La Figura 2 presenta los tipos de contaminación primaria, secundaria y terciaria, así como los distintos procesos que podrían ocurrir en los sistemas fluviales cercanos a una fuente de contaminación como los AMWD (Moore y Luoma, 1990).

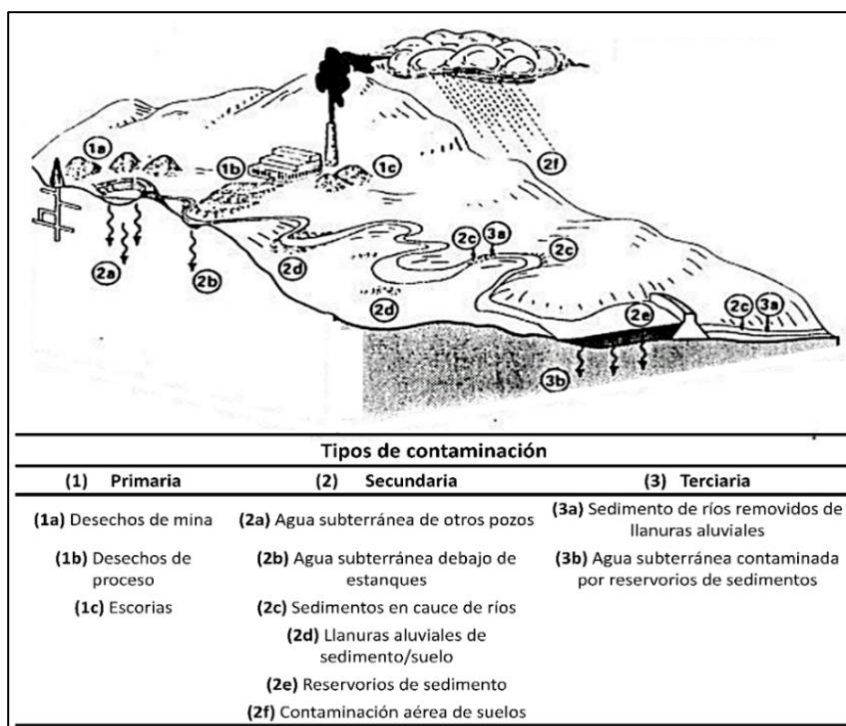


Figura 2.- Diagrama de los distintos tipos de contaminación resultante de los procesos de extracción minera a gran escala (Modificado de Moore y Luoma, 1990).

Diversos autores mencionan que en la evaluación de sitios contaminados es necesario entender que existen factores que propician la disponibilidad y concentración de EPT desde la fuente hacia los distintos cuerpos receptores (Montes-Ávila *et al.*, 2019; Jamieson *et al.*, 2015; Blowes *et al.*, 2014; Lottermoser, 2010; Dold, 2008; Nordstrom y Alpers, 1999; Langmuir 1997), entre estos factores se encuentran los siguientes (Nordstrom, 2011):

- a. **Ocurrencia:** considera la presencia de la fuente del contaminante en el área de estudio.
- b. **Geo-disponibilidad:** es la porción del contenido total de un elemento químico o compuesto presente que puede ser liberado al ambiente por procesos mecánicos, químicos y/o biológicos.
- c. **Movilidad química:** son procesos químicos que presentan los elementos, incluyen las interacciones con el ambiente y su capacidad de movimiento a través de fluidos después de su disolución.
- d. **Dispersión física:** considera los procesos de erosión y arrastre hídrico desde la fuente.
- e. **Abundancia:** considera que la concentración del contaminante está presente en cantidad suficiente para generar un daño.
- f. **Hidrología:** considera las de rutas de flujo del agua contaminada.
- g. **Reactividad:** se refiere a la energía, velocidad y los mecanismos de disolución y/o precipitación de contaminantes en relación con la velocidad de flujo del agua.

El avance de los estudios geoquímico-ambientales genera la posibilidad de hacer uso de más áreas del conocimiento y aumentar la investigación geoquímica en todos los campos de especialización (campo y trabajo experimental, análisis, isótopos estables, biogeoquímica y modelado), para comprender, evaluar y gestionar de forma sostenible los AMWD (Caliman, 2011). Al respecto, Nordstrom (2011) realizó un análisis de las consideraciones que se deben de tomar en cuenta al momento de realizar una evaluación geoquímica en un área impactada por AMWD, estas consideraciones también incluyen los aportes mencionados por Smith y Huyck (1999):

1) Consideraciones geológicas: La geología proporciona el marco físico para las trayectorias de los flujos de agua. Las propiedades estructurales de las rocas, la porosidad y las fracturas permeables, proporcionan vías para las reacciones agua-mineral y la liberación de los EPT. Al respecto, la liberación de los EPT comienza con la abundancia y disponibilidad en rocas, minerales y materiales procesados. La alteración hidrotermal puede concentrar aún más estos EPT formando depósitos minerales.

2) Consideraciones hidrológicas y climáticas: En entornos donde existe un flujo continuo de agua ácida hacia una corriente superficial o río que experimenta épocas de sequías prolongadas, la calidad del agua del río se vera afectada debido a la disminución de la dilución por efecto de la recarga meteórica. Durante la estación seca o sequías prolongadas, las sales solubles se acumulan en la superficie de los AMWD y suelos aledaños. La formación de sales solubles también puede ocurrir en suelos y sedimentos que no se ven afectados por las actividades mineras. Cuando aparecen las primeras tormentas importantes, estas sales se disuelven rápidamente y se vierten en las aguas superficiales receptoras en áreas no afectadas por la fuente (Nordstrom, 2011; Cánovas *et al.*, 2010). Lo más común es que se produzca un aumento en las concentraciones de EPT durante la etapa ascendente de la corriente o descarga del río, acompañada de una disminución pronunciada del pH y un aumento de la conductividad eléctrica (CE). Este pico indica el primer flujo de sales solubles que se disuelven en los montículos de residuos. Después del pico hay una dilución en la composición química del agua a concentraciones más bajas que las que existían antes de la tormenta, asimismo, después del proceso de dilución, las concentraciones de EPT aumentarán gradualmente hasta un nivel que representa un estado estable entre la descarga de agua subterránea limpia y la filtración ácida de los montículos de residuos (Nordstrom *et al.*, 2009).

3) Consideraciones químicas (elementos conservativos y no conservativos): Los elementos se pueden agrupar según el grado de reactividad que desarrollen, durante el transporte aguas abajo

y/o gradientes de elevación descendente, en: muy reactivos como elementos no conservativos y poco reactivos como elementos conservativos. Esta división es de gran utilidad, sin embargo, debe recordarse que ningún elemento es totalmente conservativo o no conservativo y que es parcialmente una propiedad inherente del elemento, función del pH, composición de la solución, potencial redox, temperatura, tasas de flujo de agua y actividad microbiana que esté presente (Nordstrom, 2011).

2.3.- Generación de DAM y factores asociados a la liberación de EPT

En México, el impacto ambiental de los residuos mineros, incluida la dispersión de As hacia los acuíferos, cuerpos de agua superficiales y suelos cercanos a la fuente, se ha estudiado en varias zonas mineras, como por ejemplo en los estados de Guanajuato (Ramos-Arroyo *et al.*, 2017), San Luis Potosí (Razo *et al.*, 2004), Hidalgo (Armienta *et al.*, 2001; 1997), Chihuahua, (Gutiérrez *et al.* 2007), Coahuila (Camacho *et al.*, 2011), Guerrero (Mendoza *et al.*, 2006), Sonora (Romero *et al.*, 2008) y Baja California (Hernández-Mendiola *et al.*, 2016). Estos estudios incluyen la determinación de metales pesados y As asociados a los procesos de movilización en residuos mineros, haciendo énfasis en las características fisicoquímicas y mineralógicas de los residuos. Sin embargo, se deben de considerar otros aspectos que controlan la liberación de EPT al medio ambiente, entre ellos están las correlaciones con otros elementos químicos, el pH, fases minerales primarias y secundarias, y la proporción de minerales que producen acidez y aquellos que la neutralizan (Montes-Ávila *et al.*, 2019).

Uno de los principales impactos ambientales generados por los residuos mineros es la generación de drenaje ácido de mina (DAM) o drenaje ácido de roca (DAR). Nordstrom (2011) describe que el DAM es el drenaje ácido proveniente de los residuos de las actividades mineras y del procesamiento de minerales, y que el DAR es un término más general, que incluye la generación en zonas naturalmente mineralizadas.

El DAM en específico, se produce cuando la actividad minera aporta roca sulfurosa como pirita, arsenopirita, calcopirita, galena, esfalerita, etc. Minerales como la pirita entran en contacto con oxígeno, lluvia y aguas superficiales o subterráneas, lo que genera una serie de reacciones de oxidación que producen SO_4^{2-} , hierro disuelto y acidez al medio circundante (Tabla 2, reacciones 1, 2 y 3). Asimismo, se presenta hierro coloidal asociado a precipitados de oxi-hidróxidos de Fe (OHF) (reacción 4). Estas aguas ácidas pueden disolver los minerales presentes y liberar metales

y/o EPT tales como As, Cd, Cu, Ni, Pb y Zn, lo que resulta en un agua de bajo pH y altas concentraciones de metales (Miao *et al.*, 2012; Doshi, 2006).

Tabla 2.-Reacciones de disolución de minerales primarios, generación de DAM y disolución de fases secundarias.

Mineral	Reacción	Núm.	Ref.
Reacciones de disolución de minerales primarios y formación de DAM			
Pirita	$2FeS_2 + 7O_2 + 2H_2O \leftrightarrow 4H^+ + 4SO_4^{2-} + 2Fe^{2+}$	1	Miao <i>et al.</i> , 2012
	Oxidación del Fe(II) a Fe(III) $4Fe^{2+} + O_2 + 4H^+ \leftrightarrow 4Fe^{3+} + 2H_2O$	2	Blowes <i>et al.</i> , 2014
	$FeS_2 + 14Fe^{3+} + 8H_2O \leftrightarrow 15Fe^{2+} + 2SO_4^{2-} + 16H^+$	3	
	Precipitación de oxi-hidróxidos de Fe(III) $Fe^{3+} + 3H_2O \leftrightarrow Fe(OH)_3 + 3H^+$	4	
Ansenopirita	$FeAsS + 2.5H_2O + 2.75O_2 \leftrightarrow Fe^{2+} + SO_4^{2-} + As(OH)_4^- + H^+$	5	Carrillo-Chávez <i>et al.</i> , 2014
	$2FeAsS + 3Fe_2(SO_4)_3 + 16H_2O \leftrightarrow 2H_3AsO_4 + 8FeSO_4 + 13H_2SO_4$	6	
Pirrotita	$Fe_{1-x}S + (2 - \frac{1}{2}x)O_2 + xH_2O \leftrightarrow (1-x)Fe^{2+} + SO_4^{2-} + 2xH^+$	7	Blowes <i>et al.</i> , 2014
Esfalerita	$ZnS + 2O_2 \leftrightarrow SO_4^{2-} + Zn^{2+}$	8	
Calcopirita	En presencia de Fe^{3+} $CuFeS_2 + 4Fe^{3+} \leftrightarrow 5Fe^{2+} + 2S + Cu^{2+}$	9	
	En condiciones ácidas $CuFeS_2 + O_2 + 4H^+ \leftrightarrow 2H_2O + Fe^{2+} + 2S + Cu^{2+}$	10	
Galena	$PbS + 2O_2 \leftrightarrow Pb^{2+} + SO_4^{2-}$	11	
	$Pb^{2+} + SO_4^{2-} \leftrightarrow PbSO_4$	12	
	$Pb^{2+} + 2H_2O \leftrightarrow Pb(OH)_2 + 2H^+$	13	
	Oxidación provocada por Fe^{3+} en condiciones ácidas $PbS + 8Fe^{3+} + 4H_2O \leftrightarrow 8H^+ + SO_4^{2-} + Pb^{2+} + 8Fe^{2+}$	14	
Reacciones de disolución de minerales secundarios			
K-jarosita	$KFe_3(SO_4)_2(OH)_6 + 6H^+ \leftrightarrow 2SO_4^{2-} + 6H_2O + K^+ + 3Fe^{3+}$	15	Blowes <i>et al.</i> , 2014
Yeso	$CaSO_4 \cdot 2H_2O \leftrightarrow SO_4^{2-} + 2H_2O + Ca^{2+}$	16	
Goethita	$FeOOH + 3H^+ \leftrightarrow 2H_2O + Fe^{3+}$	17	
Cuprita	$Cu_2O + 2H^+ \rightarrow H_2O + 2Cu^+$	18	Carrillo-Chávez <i>et al.</i> , 2014
Hematita	$Fe_2O_3 + 4H^+ \leftrightarrow 2H_2O + 2Fe^{2+} + 0.5O_2$	19	
	Precipitación de oxi-hidróxidos de Fe $Fe^{2+} + 0.25O_2 + 2.5H_2O \leftrightarrow Fe(OH)_3 + 2H^+$	20	

El sistema Fe-As-S es importante para los estudios geoquímico-ambientales en zonas mineras, ya que es el punto de partida para evaluar la presencia de As en aguas superficiales, subterráneas, suelos y sedimentos cercanos a la fuente, y su estudio puede establecer las rutas de movilización de este elemento. En general, la oxidación de sulfuros tiende a generar Fe(II) en solución, el cual al oxidarse a Fe(III) puede precipitar en forma de sulfatos complejos de Fe y oxi-hidróxidos de Fe (OHF), la formación de estas fases minerales secundarias puede limitar la movilización de EPT como el As por procesos de readsorción y/o coprecipitación (Nordstrom, 2011; Lottermoser, 2010; Bigham y Nordstrom, 2000). Algunas reacciones de disociación de minerales primarios y generación de DAM, así como reacciones de disolución de minerales secundarios se presentan en

la Tabla 2 (Blowes *et al.*, 2014; Carrillo-Chávez *et al.*, 2014; Miao *et al.*, 2012; Nordstrom y Alpers, 1999; Bigham *et al.*, 1990; Jambor 1994; Nordstrom, 1982).

La generación de DAM proveniente de residuos mineros que presentan minerales sulfurosos o asociados al sistema Fe-As-S también promueve una serie de reacciones en el medio, tanto con los minerales ganga como con carbonatos y/o silicatos, que resulta en un incremento progresivo del pH (neutralización) del agua de mina que aumentan la retención de metales disueltos (Wang y Zhao, 2009). Algunas reacciones de neutralización que ocurren en los residuos mineros o en sedimentos se presentan en la Tabla 3 (Blowes *et al.*, 2014; Munz *et al.*, 2012; Dold, 2010, Jambor y Blowes, 1998; Blowes y Ptacek, 1994).

Tabla 3.- Reacciones de neutralización en residuos mineros y sedimentos con potencial de generar DAM.

Mineral	Reacción	Núm.	Ref.
Calcita (Cal)	$CaCO_3 + H^+ \leftrightarrow Ca^{2+} + HCO_3^-$	21	Blowes <i>et al.</i> , 2014
	$CaCO_3 + 2H^+ \leftrightarrow Ca^{2+} + H_2CO_3$	22	
Dolomita (Dol)	$CaMg(CO_3)_2 + 2H^+ \leftrightarrow Ca^{2+} + Mg^{2+} + 2HCO_3^-$	23	
Siderita (Sd)	$FeCO_3 + 2H^+ \leftrightarrow Fe^{2+} + H_2CO_3$	24	
	Combinado con la oxidación de Fe^{+2} y precipitación de OHF $4FeCO_3 + O_2 + 10H_2O \leftrightarrow 4HCO_3^- + 4Fe(OH)_3 + 4H^+$	25	
K-feldespató (Kfs)	$KAlSi_3O_8 + 4H^+ \leftrightarrow 2H_2O + K^+ + Al^{3+} + 3SiO_2$	26	Dold, 2010
Anortita (An)	$CaAl_2Si_2O_8 + CO_2 + 2H_2O \leftrightarrow CaCO_3 + Al_2Si_2O_5(OH)$	27	Munz <i>et al.</i> , 2012

La disolución de minerales de carbonato tiene el potencial de neutralizar el pH de los lixiviados generados por DAM. La disolución de estas fases libera iones de Ca^{2+} , Mn^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} y otros cationes como K^+ y Al^{3+} de fases minerales de aluminosilicatos (Tabla 3). Los minerales carbonatados más abundantes en los residuos mineros son la calcita, dolomita y siderita, los cuales al disociarse consumen H^+ y generan condiciones de pH de neutras a alcalinas, situación que favorece la adsorción de los metales en las superficies de OHF presentes (Blowes *et al.*, 2014; Munz *et al.*, 2012; Dold, 2010; Lottermoser, 2010; Jambor y Blowes, 1998; Bigham y Nordstrom, 2000; Stumm y Morgan, 1996).

Estudios en sitios mineros han demostrado que la efectividad del uso de calcita, para controlar la dispersión de As en ambientes afectados por DAM, depende de la velocidad de oxidación del sulfuro, de las características de los lixiviados, de la granulometría del mineral y de la presencia o ausencia de OHF. La presencia de OHF en muestras parcialmente oxidadas parece disminuir la

eficiencia de calcita para neutralizar, al adicionar esta fase mineral, los valores de pH alto favorecen la precipitación de Fe y, consecuentemente, disminuyen la movilización de As por adsorción o coprecipitación en los OHF. La disminución en la velocidad de oxidación del sulfuro, causada por el tratamiento con calcita, también puede explicarse por una mayor estabilidad del Fe en fase sólida, que genera una capa protectora (aislante) sobre la superficie de piritita disminuyendo la interacción de los sulfuros con el agua y O₂. Sin embargo, cuanto mayor es la proporción de óxidos de Fe en las muestras, menor es la eficacia de calcita para disminuir la liberación y la dispersión debido a la pasivación de los carbonatos como consecuencia de la precipitación de las fases secundarias sobre su superficie (Andrade *et al.*, 2008; Reimann y Garrett, 2005).

Al respecto, Hiller *et al.* (2013) evaluaron residuos mineros provenientes de Eslovaquia, y observaron una composición mineralógica primaria con capacidad de neutralización por la presencia de minerales como calcita, dolomita y siderita. Los principales minerales secundarios identificados fueron goethita y OHF amorfos. Las fases secundarias de Fe se identificaron como revestimientos de minerales primarios y mediante pruebas de lixiviación (EN 12457-2), determinaron que retienen cantidades relativamente altas de metales (hasta 57.6 % de Cu, 1.6 % de Hg, 23.8 % de As y 2.37 % de Sb).

2.4.- El arsénico como elemento potencialmente tóxico

El As presente en suelo, sedimento, agua subterránea y aguas superficiales es un grave problema ambiental, ya que millones de personas en varios países del mundo están expuestos a concentraciones de As por encima de los valores guía. Se han reportado concentraciones elevadas de As en suelo y agua subterránea en países como India, Nepal, Mongolia, Rusia, Australia, Bangladesh, Taiwán, China, Camboya, Arabia Saudita, Vietnam, España, Italia, Francia, Sudáfrica, Argentina, Bolivia, Brasil, Perú, Chile, Nicaragua, El Salvador, Dominica, México, EUA, Canadá y Alaska (Osuna-Martínez *et al.*, 2021; Mondal *et al.*, 2013; Bundschuh *et al.*, 2012). Debido a los diferentes contextos político-socioeconómicos, así como la falta de disponibilidad de tecnologías de tratamiento, el valor guía en agua potable para As es diferente entre los países. En 1993, la Organización Mundial de la Salud (WHO, por sus siglas en inglés) y las diversas agencias ambientales de distintos países redujeron el valor guía en el agua potable de 50 a 10 µg/L de As. Sin embargo, en algunos países como India, Bangladesh, Taiwán, China y Vietnam, continúa siendo de 50 µg/L de As (Bundschuh *et al.*, 2012; Nriagu *et al.*, 2007; WHO, 2006). En el año

2000, México tenía un límite máximo permisible (LMP) de 50 µg/L de As, que se redujo a 25 µg/L a partir del 2005 (DOF, 2000). Para el caso del LMP en suelos, en México se estableció un valor de 22 mg/kg de As para suelos de uso agrícola y/o residencial y de 260 mg/kg de As para uso industrial (DOF, 2007).

En México no existe una norma para la calidad de sedimentos en cuerpos de agua dulce. Por lo tanto, con base en diversos estudios realizados en diferentes países de América, consideramos emplear como referencia de calidad de sedimentos las concentraciones de As relacionadas al Interim Sediment Quality Guideline (ISQG) y Probable Effect Level (PEL) consensuadas entre el Canadian Council of Miners of the Environment (Canadian Environmental Quality Guidelines) y el Servicio Geológico de E.U.A. (CEQG, 2003; MacDonald *et al.*, 2000). Los valores para As de ISQG (concentración de As por debajo de la cual no se esperan efectos biológicos adversos) y PEL (concentración As sobre la cual se encuentran efectos biológicos adversos) son de 5.9 y 17 mg/kg, respectivamente.

Cebrián *et al.* (1994) mencionan que la exposición crónica a As en México, a través del consumo de agua subterránea de acuíferos sedimentarios, fue identificada por primera vez en 1958, en los estados de Durango y Coahuila. En estos estados se correlacionaron efectos adversos en la salud de la población con altos niveles de As en el agua potable. Entre las enfermedades que se asocian a una exposición crónica de As se encuentran la queratosis, enfermedad vascular periférica, cáncer de piel, cáncer palmo-plantar y trastornos gastrointestinales. Asimismo, puede acumularse en huesos, músculos y piel, y en menor grado en hígado y riñones (WHO, 2006). Hoy en día, altas concentraciones de As en agua se han encontrado en 13 de los 31 estados del país, incluyendo Durango, Coahuila, Zacatecas, Morelos, Aguascalientes, Chihuahua, Sonora, Puebla, Nuevo León, Jalisco, Oaxaca, Guanajuato y San Luis Potosí. Se estima que ~2,000,000 de personas se encuentran expuestas a una concentración superior a 25 µg/L de As (Nava-Alonso, 2015; Armienta y Segovia, 2008; Castro de Esparza, 2006).

En aguas subterráneas y naturales, el As está presente generalmente en forma inorgánica como oxianiones de arseniato [As(V)] y/o arsenito [As(III)], también está presente como arsina [As(-III)] en los gases que emanan de ambientes anóxicos (Smedley y Kinniburgh, 2002). El As(V) es predominante en aguas subterráneas con condiciones oxidantes y ambientes aeróbicos en un intervalo de pH de 4 a 8. A un pH menor a 2.1, el As(V) se encuentra en solución como ácido ortoarsénico (H₃AsO₄). Al ser un ácido poliprótico presenta tres constantes de ionización que son

$pK_{a1}= 2.1$; $pK_{a2}=6.7$ y $pK_{a3}= 11.2$ (Wang y Zhao, 2009; Mohan y Pittman, 2007). En condiciones más reductoras, el As se presenta como ácido arsenioso, con estado de oxidación +3. De manera similar, por ser un ácido poliprótico presenta tres constantes de ionización que son: $pK_{a1}= 9$; $pK_{a2}=12.1$ y $pK_{a3}= 13.4$ (Figura 3) (Smedley y Kinniburgh, 2002). Masscheleyn et al. (1991) expone que la cinética de reducción de As(V) es lenta pero establece que no es posible proporcionar una tasa general de reducción, debido a que la tasa depende de diversos factores como son el pH, las concentraciones de Fe(III) o Mn(IV), entre otros. Sin embargo, la cinética lenta podría explicar la co-existencia de ambas especies de As en solución como una función tanto del pH como del potencial de óxido reducción (E_H) (Figura 3) (Wang y Zhao, 2009; Mohan y Pittman, 2007).

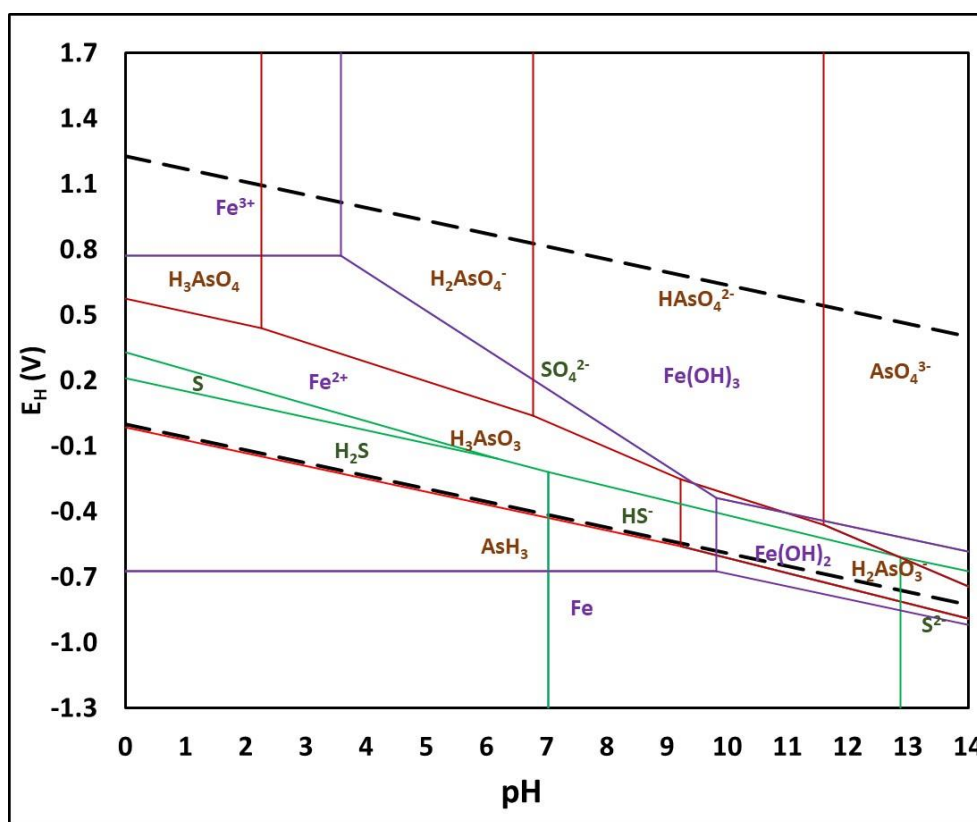


Figura 3.- Diagrama Eh- pH elaborado empleando los códigos MEDUSA y HCS Chemistry6 (Puigdomenech *et al.*, 2014; Roine, 2006). Sistema Fe-As-S con concentraciones totales de $[Fe] = 20 \mu M$, $[As] = 2 \mu M$ y $[S] = 4 mM$ (Modificado de Dold, 2010; Lázaro *et al.*, 1997).

Para el caso de la presencia de As en suelos y sedimentos en México, la fase mineral primaria más abundante de As es la arsenopirita, y se considera que la oxidación de minerales que contienen As y sulfuro son el punto de partida de la presencia de As en los diferentes receptores ambientales. La

concentración de As disuelto en cuerpos de agua superficiales y subterráneas depende de las fuentes minerales primarias y secundarias de As, las propiedades de los fluidos (pH, E_H , iones presentes, fuerza iónica y contenido de materia orgánica) y de las reacciones sólido-líquido, tales como: disolución/precipitación, intercambio iónico, adsorción/desorción, procesos redox y transformaciones microbiológicas (Bundschuh *et al.*, 2012; Wang y Zhao, 2009; Smedley y Kinniburgh, 2002).

2.5.- El arsénico en fases minerales y su evaluación geoquímica

El As se encuentra en ~200 minerales, presentando las mayores concentraciones en yacimientos que contienen sulfuros metálicos como arsenopirita, calcopirita y galena. Otras fases minerales de As que son producto de la oxidación de arsenopirita y que han sido documentados en estudios previos a nivel mundial son las fases reducidas de rejalgar y oropimente (Briones-Gallardo *et al.*, 2017; Onstott *et al.*, 2011; Nriagu *et al.*, 2007; Newman *et al.*, 1997).

En el caso de residuos mineros, el As se puede encontrar asociado tanto a minerales primarios como secundarios, entre estos minerales se encuentran la escorodita, simplesita, mimetita, adamita y tenantita, entre otros. También puede estar asociado a OHF como arseniatos férricos ($FeAsO_4$) y K-jarositas.

Históricamente, los minerales de Au depositados hidrotermalmente, conocidos como depósitos orogénicos o vetas de oro, tienden a estar enriquecidos en As, ya que tanto el Au como el As se complejan con cloruros y sulfuros en soluciones hidrotermales y se concentran en la fase de vapor de los fluidos a altas temperaturas y presiones (Nordstrom, 2011, Pirajno, 2009; Plumlee *et al.*, 1999). Las fases primarias portadoras de As en estos minerales son pirita y arsenopirita, sin embargo, si los residuos mineros están expuestos a condiciones oxidantes, la mineralogía secundaria de As puede volverse muy compleja (Zhu *et al.*, 2021; Nordstrom, 2011; Jambor *et al.*, 2000).

La Tabla 4 presenta algunas fases minerales primarias y secundarias producto del procesamiento de minerales sulfurados, asociadas a procesos de migración y atenuación de As (Jamieson *et al.*, 2015; Nuttall y Younger, 2002; Alpers *et al.*, 1994).

Tabla 4.- Minerales primarios, secundarios producidos durante el procesamiento de menas y encontrados en residuos mineros asociados a procesos de migración/atenuación de As (Jamieson *et al.*, 2015; Nordstrom, 2011; Nuttall y Younger, 2002; Alpers *et al.*, 1994).

Familia	Mineral	Abreviación	Fórmula
Minerales primarios	Pirita	Py	FeS ₂
	Arsenopirita	Apy	FeAsS
	Calcopirita	Ccp	CuFeS ₂
	Enargita	Eng	Cu ₃ AsS ₄
	Tenantita	Tnt	(Cu,Fe) ₁₂ As ₄ S ₁₃
	Rejalgar	Rlg	As ₄ S ₄
	Oropimente	Orp	As ₂ S ₃
Producidos por procesamiento de minerales sulfurosos	Arseniatos	Escorodita	FeAsO ₄ • (H ₂ O) ₂
		Simplexita	Fe ₃ (AsO ₄) ₂ • 8H ₂ O
	Otros	Mimetita	Pb ₅ (AsO ₄) ₃ Cl
		Adamita	Zn ₂ (AsO ₄)(OH)
		Arsenolita	As ₂ O ₃
		Azufre	S
		Yeso	CaSO ₄ •2H ₂ O
Minerales secundarios	Oxi-hidróxidos de Fe (OHF)	Goethita	α-FeO(OH)
		Hematita	Fe ₂ O ₃
		Lepidocrocita	γ-FeO(OH)
		Ferrihidrita	Fe ₅ HO ₈ •4H ₂ O
	Minerales de sulfatos	Melanterita	FeSO ₄ •7H ₂ O
		Schwertmannita	Fe ₈ O ₈ (SO ₄)(OH) ₆
		Beudantita	Pb (Fe _{2.5} Al _{0.46})(As _{1.07} O ₄)SO ₄ (OH) ₆
		Tooeleita	Fe ₆ (AsO ₃) ₄ (SO ₄)(OH) ₄ •4H ₂ O
		Copiapita	Fe ₃ (SO ₄) ₆ (OH) ₂ •20H ₂ O
		Rozenita	FeSO ₄ •4H ₂ O
		Coquimbita	Fe ₂ (SO ₄) ₃ •9H ₂ O
		Anglesita	PbSO ₄
	Minerales de tipo Jarosita	K-jarosita	KFe(SO ₄) ₂ (OH) ₆
		Na-jarosita	NaFe(SO ₄) ₂ (OH) ₆
		Plumbojarosita	PbFe ₆ (SO ₄) ₄ (OH) ₁₂
		Hidroniojarosita	(H ₃ O)Fe(SO ₄) ₂ (OH) ₆
	Oxi-hidróxidos de Al	Basaluminita	Al ₂ (SO ₄)(OH) ₁₀ •5H ₂ O
		Gibbsita	Al(OH) ₃

Si los desechos mineros oxidados que contienen As se someten a condiciones de deficiencia de oxígeno, los minerales secundarios que contienen el As pueden presentar reacciones de disolución reductiva, liberando As al medio ambiente (Jamieson *et al.*, 2015; Corkhill y Vaughan, 2009). Por consiguiente, se debe evaluar la presencia de agua de mina, la cual se refiere al agua subterránea o superficial que se infiltra en las minas, entrando en contacto con la roca presente en los depósitos de residuos, modificando su composición fisicoquímica (Nordstrom, 2011; Jerz y Rimstidt, 2003). Uno de los procesos asociados al agua de mina, es la precipitación de fases minerales secundarias o partículas amorfas, la mayoría de estas fases secundarias son minerales que presentan Fe en su estructura, ya que suele ser el elemento predominante en este tipo de agua (Jamieson *et al.*, 2015; Bigham y Nordstrom, 2000; Jambor *et al.*, 2000).

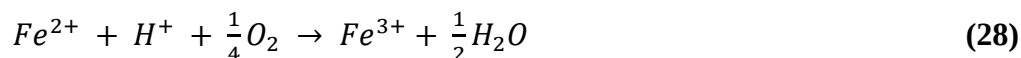
Las fases minerales secundarias se forman cuando el oxígeno y el agua entran en contacto con los minerales primarios dentro de las vetas de mineral o la roca huésped. Estas fases secundarias pueden ser generadoras de acidez. Después del cierre, abandono y/o inundación de las minas, en el agua presente se desarrollarán procesos de disolución de los carbonatos, hidrox-carbonatos, sulfatos e hidrox-sulfatos (Tabla 5). En consecuencia, las minas inundadas pueden tener un pH bajo y concentraciones de metales disueltos más altas que antes del cierre (Wolkersdorfer *et al.*, 2020; Nordstrom y Alpers, 1999).

Tabla 5.-Fases minerales secundarias de Fe y Al formadas por reacciones asociadas al DAM (Modificado de Nordstrom, 2011; Sánchez-España *et al.*, 2005; Jambor *et al.*, 2000).

Abreviación	Mineral	Fórmula	pH de formación
Sales de sulfatos de hierro solubles (Eflorescentes)			
Mel	Melanterita	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	<1
Rzn	Rozenita	$\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	<1
Cpp	Copiapita	$\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$	2-3
Cqm	Coquimbita	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	2-3
	Romboclasa	$(\text{H}_3\text{O})\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	2-3
Hidróxidos de Fe/hidróxi-sulfatos			
K-Jrs	K-Jarosita	$\text{KFe}(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$	<4
Na-Jrs	Na-Jarosita	$\text{NaFe}(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$	<4
H-Jrs	Hidronio-Jarosita	$(\text{H}_3\text{O})\text{Fe}(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$	<4
She	Schwertmanita	$\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{SO}_4)(\text{OH})_{62}$	4-8
Fhy	Ferrihidrita	$\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	5-8
Lpd	Lepidocrocita	$\gamma\text{-FeO}(\text{OH})$	2.5-7
Gth	Goethita	$\alpha\text{-FeO}(\text{OH})$	2.5-7
Hidróxidos de Al/hidroxisulfatos			
Gbs	Gibbsita	$\gamma \text{ Al}(\text{OH})_3$	>4.5-5
Alu	Alunita	$\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$	3.5-5.5
Bsl	Basaluminita	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)(\text{OH})_{10} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	>4.5-5
H-Bsl	Hydrobasaluminita	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)(\text{OH})_{10} \cdot 12\text{-}36\text{H}_2\text{O}$	>4.5-5

Los precipitados más comunes asociados con el agua de la mina y los procesos de intemperización en los AMWD son los **(1)** OHF, los cuales son una mezcla de sustancias cristalinas y amorfas de un color amarillento, ocre a rojo que generalmente son insolubles; y las **(2)** sales eflorescentes, precipitados minerales solubles formados por evaporación (Tabla 5).

En el caso específico de las fases secundarias de OHF, la oxidación de Fe^{2+} ocurre por la disolución de fases minerales a bajos pH (reacción 28) y es el punto de partida para que la precipitación de OHF en forma coloidal (reacción 29) para su posterior deshidratación y cristalización (reacción 30) (Nordstrom, 2015):



El precipitado formado suele ser una mezcla de fases de composición y cristalinidad diferente del tipo goethita, lepidocrocita, ferrihidrita, schwertmannita y/o jarosita (Nordstrom *et al.*, 2014).

En aguas superficiales, el Fe y el As se atenúan más rápidamente, ya que ambos elementos se oxidan y el Fe forma los precipitados coloidales insolubles en los que el As se adsorbe. En algunos casos, se ha identificado precipitación de fases minerales de Fe-As como escorodita, tooeleita y beudantita, los cuales juegan un papel ambiental importante en la disponibilidad de As en zonas con AMWD que presentan DAM (Frost *et al.*, 2011; Romero *et al.*, 2010; Morin *et al.*, 2007). Asimismo, los cationes comunes del DAM muestran comportamientos en isothermas de sorción que varían con el pH, la electronegatividad, sitios de adsorción y el radio hidratado de los elementos, típicamente se adsorben en los OHF de más a menos fuerte como $Cr > Cu > Pb > Zn > Cd > Co > Ni > Mn > Ca > Mg$ (Trivedi *et al.*, 2001; Shi *et al.*, 2020). Asimismo, los oxianiones se adsorben en $PO_4^{3-} > AsO_4^{3-} > MoO_4^{2-} > CrO_4^{2-} > SO_4^{2-}$ (Repenspurg y Peiffer, 2005; Antelo *et al.*, 2012; Shi *et al.*, 2020). Los metaloides, tales como As, Sb y Se tienden a coprecipitar o adsorberse en condiciones ácidas. Elementos tales como Pb, Cu, Mo y Mn precipitan o adsorben en condiciones alcalinas (Alpers *et al.*, 1994).

Con respecto a las sales eflorescentes (2), estas se manifiestan en forma de costras blanco-amarillentas en las partes secas de las minas subterráneas, en la superficie de residuos que han precipitado por procesos de evaporación y en los cauces secos en épocas de mayor estiaje. Estas sales solubles son de importancia ambiental debido a que contienen metales en fase sólida, las cuales pueden disolverse cuando sube el nivel freático en una mina abandonada o por la presencia de lluvia. Lo anterior, genera la movilización de los EPT presentes en las sales eflorescentes en conjunto con un aumento de acidez y concentraciones de Fe^{3+} , el cual actúa como un fuerte agente oxidante de minerales sulfurosos (Nordstrom *et al.*, 2014; 2011). Para el caso de las fases eflorescentes, la melanterita es de las primeras sales que se forman a partir de la evaporación del

agua ácida de mina que aún está en contacto con la roca pirítica (Sánchez-España *et al.*, 2005; Webster *et al.*, 1994).

2.6.- Inmovilización y arrastre de As en oxi-hidróxidos metálicos

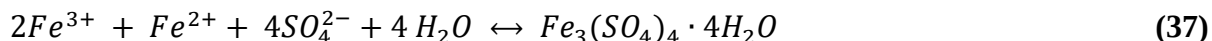
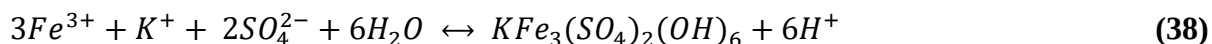
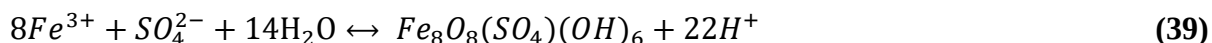
La adsorción y/o coprecipitación de As en OHF es un mecanismo fisicoquímico que controla la disponibilidad de este metaloide en zonas mineras. Asimismo, la migración de estos OHF en sistemas de aguas superficiales y subterráneas, y su acumulación en sedimentos son el punto de partida para los estudios geoquímico-ambientales en áreas contaminadas. En dichos estudios se deben considerar factores como la química de la fase acuosa, el pH, la concentración y especiación del As, así como la presencia y concentración de iones competitivos (Cheng *et al.*, 2009).

Cuando estos OHF están presentes en sedimentos con ambientes anóxicos/subóxicos pueden reducirse liberando Fe(II) y As (adsorbido o coprecipitado). Se ha demostrado que el arseniato As(V) se adsorbe más fuertemente a los oxi-hidróxidos que el arsenito As(III). Esta afinidad depende del pH, su grado de protonación, los grupos superficiales de los OHF, y la concentración de As en el medio (Tabla 6) (Shi *et al.*, 2020 ;Mohan y Pittman, 2007; Dixit y Hering, 2003).

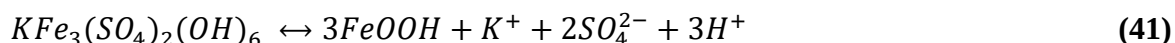
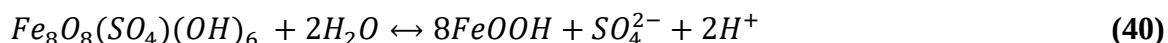
Tabla 6.-Reacciones de superficie entre oxi-hidróxidos de Fe (OHF), arseniato y arsenito (Dixit y Hering, 2003)-

Reacciones de superficie entre OHF y arseniato (AsO_4^{3-})		
Fórmula	pH	Núm.
$\equiv \text{FeOH} + \text{AsO}_4^{3-} + 3\text{H}^+ \leftrightarrow \equiv \text{FeH}_2\text{AsO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	< 2.1	31
$\equiv \text{FeOH} + \text{AsO}_4^{3-} + 2\text{H}^+ \leftrightarrow \equiv \text{FeHAsO}_4^- + \text{H}_2\text{O}$	2.1-6.7	32
$\equiv \text{FeOH} + \text{AsO}_4^{3-} + \text{H}^+ \leftrightarrow \equiv \text{FeHAsO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	6.7-11.2	33
$\equiv \text{FeOH} + \text{AsO}_4^{3-} \leftrightarrow \equiv \text{FeHAsO}_4^{3-}$	>11.2	34
Reacciones de superficie entre OHF y arsenito (AsO_3^{3-})		
$\equiv \text{FeOH} + \text{AsO}_3^{3-} + 3\text{H}^+ \leftrightarrow \equiv \text{FeH}_2\text{AsO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	<9.1	35
$\equiv \text{FeOH} + \text{AsO}_3^{3-} + 2\text{H}^+ \leftrightarrow \equiv \text{FeH}_2\text{AsO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	>9.1	36

En los AMWD con contenidos importantes de minerales sulfurosos, las reacciones 31 a 36 de la Tabla 6 se pueden llevar a cabo a una exposición constante de agua y oxígeno. En ausencia de éstos (época de sequía) se podrían formar minerales secundarios del tipo hidroxí sulfatos de Fe, K-jarosita y/o schwertmannita (reacciones 37 a 39) (Miao *et al.*, 2012; Doshi, 2006).

Formación de sulfatos férricos:**Formación de K-jarosita:****Formación de schwertmannita:**

De acuerdo con lo propuesto por Blowes et al. (2014), la transformación de estos minerales secundarios a fases más estables como la goethita se presenta de la siguiente manera:



El proceso de coprecipitación de As ocurre cuando los minerales secundarios de Fe se forman en presencia de As, mientras que el proceso de adsorción de As ocurre cuando está presente en la solución acuosa después de la formación de los minerales secundarios de Fe (Park *et al.*, 2016). La ferrihidrita, por ejemplo (reacción 37), es omnipresente en los precipitados del DAM y actúa como adsorbente de contaminantes debido a su elevada área superficial y reactividad (Michel *et al.*, 2007). Asimismo, la K-jarosita se encuentra en soluciones ricas en SO_4^{2-} a un $pH < 3$ (reacción 38), mientras que la schwertmannita es un oxi-hidróxi sulfato de Fe que se forma cuando se disuelve el SO_4^{2-} y el Fe^{3+} de la roca sulfurosa, y se expone al aire en presencia de microorganismos oxidantes (reacción 39).

Se ha documentado que la schwertmannita es más común que la jarosita en lixiviados de depósitos mineros que presentan pH entre 3 y 4, con concentraciones de SO_4^{2-} entre 1,000 a 3,000 mg/L (Acero *et al.*, 2006; Bigham *et al.*, 1994). La goehita también es un componente común de los precipitados del DAM y se presenta a lo largo de arroyos en las minas acompañada de schwertmannita. Se ha documentado que esta fase tiene capacidad de adsorber As(V) a través de la formación de complejos superficiales (Fukushi *et al.*, 2003).

En la interacción agua-sedimento que se da en zonas semiáridas, las sales solubles pueden presentar procesos de desecación, donde el As coprecipita con OHF por la pérdida de agua. El As adsorbido o coprecipitado está presente en partículas finas que pueden ser movilizadas hacia zonas donde la presencia de materia orgánica y la lenta difusión de O_2 a través del sedimento impone condiciones

reductoras que promueven la disolución reductiva de los OHF (Cheng *et al.*, 2009; Wang y Zhao, 2009; Smedley y Kinniburgh, 2002).

Generalmente, la superficie de los OHF está parcialmente hidroxilada, y en contacto con agua presenta una carga superficial que depende fundamentalmente del pH interfacial. La presencia de carga en los óxidos se atribuye a uno de los siguientes procesos (Stumm y Morgan, 1996):

- Disociación de los grupos superficiales M-OH.
- Adsorción de complejos hidroximetálicos derivados de los productos de hidrólisis del material disuelto.

Ambos procesos explican cualitativamente la dependencia de la carga superficial con respecto al pH y la existencia de un pH en el que la carga neta es cero (punto de carga cero, pcz). En valores de pH mayores al pcz, en los materiales predominan las cargas superficiales negativas; y a pH inferiores al pcz, las cargas de superficies predominantes son positivas. En la Tabla 7 se presentan los pcz de algunos minerales entre los que se incluyen los OHF (Kosmulski, 2002; Villalobos y Leckie, 2000; Stumm y Morgan, 1996; Lumsdon y Evans, 1994; Stumm, 1992; Parks, 1967).

Tabla 7.-Valores de pcz para oxi-hidróxidos de Fe, Oxi-hidróxidos de Si, Al y Mg.

Fase mineral	Fórmula	pcz	Referencia
Oxi-hidróxidos de Fe (OHF)			
Hematita	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	8.5 - 9.2	Kosmulski, 2002; Stumm, 1992
Goethita	$\alpha\text{-FeOOH}$	9 - 9.2	Villalobos y Leckie, 2000
Magnetita	Fe_3O_4	6.5 - 7	Kosmulski, 2002; Stumm, 1992
OHF	$\alpha\text{-Fe(OH)}_3$	8.5	Stumm, 1992
Ferrihidrita	$\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	7.8	Kosmulski, 2002
Óxidos y oxi-hidróxidos de Si, Al y Mn			
Cuarzo	SiO_2	1.6 - 3	Kosmulski, 2002; Stumm, 1992
Albita	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$	2 - 4	Kosmulski, 2002; Stumm, 1992
Feldespatos	$(\text{K}, \text{Na}, \text{Ca}, \text{Ba}) (\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_8$	2 - 2.4	Kosmulski, 2002; Stumm, 1992
Gibbsita	$\alpha\text{-Al(OH)}_3$	8.3	Kosmulski, 2002; Parks, 1987
Oxi-hidróxidos de Al	$\gamma\text{-AlOOH}$	8.2	Kosmulski, 2002;
Corindón	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	9.1	Parks, 1987
Birnessita	$(\text{Na}, \text{Ca}, \text{K})_{0.5}(\text{Mn}^{4+}, \text{Mn}^{3+})_2\text{O}_4$	1.5	Kosmulski, 2002
Óxido de Manganeseo	$\delta\text{-MnO}_2$	4 - 4.3	Kosmulski, 2002
Hollandita	$\text{Ba} (\text{Mn}^{4+}_6, \text{Mn}^{3+}_2)\text{O}_{16}$	4.6	Kosmulski, 2002; Stumm, 1992

Para el caso de Al, éste también se precipita de las aguas superficiales ácidas cuando se diluyen o neutralizan a un pH entre 4.5 a 5, ya que para la hidrólisis de Al^{3+} su pK_1 es igual a 5. Esta hidrólisis favorece la neutralización del pH en el DAM. Para las aguas subterráneas, parece haber una

neutralización y precipitación de Al a pH de 4 y la coprecipitación de cuarzo puede ser importante (Naus *et al.*, 2005). Para valores de pH <5, el Al es un elemento conservativo en aguas superficiales; para valores de pH entre 5 a 7.5, se alcanza un límite de solubilidad que corresponde a una fase mineral amorfa $[\text{Al}(\text{OH})_3]$. Por otro lado, la basaluminita $(\text{Al}_2(\text{SO}_4)(\text{OH})_{10} \cdot 5\text{H}_2\text{O})$ es un producto de deshidratación de la hidrobasaluminita $(\text{Al}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_{10} \cdot 15\text{H}_2\text{O})$, y es un mineral metaestable de baja cristalinidad, esta fase tiene gran importancia en la solución de problemas de contaminación hídrica en zonas mineras que presentan aguas ácidas ricas en Al, ya que promueve la neutralización del pH, en conjunto con la eliminación de SO_4^{2-} y EPT (e.g. Cu y As) por procesos de adsorción/coprecipitación (Nordstrom, 2011; Caraballo *et al.*, 2009; Bigham y Nordstrom, 2000). Por otra parte, los óxidos de manganeso (MnO_2) han mostrado tener una afinidad por elemento metálicos como Pb, Cu, Cd y Zn. El pcz de los MnO_2 está en el rango de 1.5 para la birnessita y en 4.6 para la hollandita (Tabla7). Por lo anterior, su capacidad para adsorber cationes generalmente aumenta con el incremento del pH del medio en las zonas contaminadas (Liu *et al.*, 2004).

En general, la contaminación del entorno por liberación de EPT presentes en los AMWD depende en gran medida de la presencia de minerales secundarios que generan procesos hidrogeoquímicos de sorción-desorción, oxidación-reducción y precipitación-disolución mineral. Se deben considerar las variaciones espacio-temporales en los sistemas ambientales afectados por el DAM, ya que normalmente existe una gran heterogeneidad espacial y temporal, que genera fases sólidas con matrices complejas. Caracterizar la presencia de contaminantes y sus interacciones con la materia orgánica presenta desafíos metodológicos que requieren la implementación de métodos analíticos diversos, adaptados y/o modificados (Wolkersdorfer *et al.*, 2020). Al respecto, el estudio de la actividad biológica asociada a los microorganismos presentes en sitios afectados por DAM genera entornos que conducen a escenarios complejos que pueden explicar los mecanismos implicados en la movilización de EPT hacia los distintos receptores ambientales.

2.7.- Efectos microbianos en ambientes contaminados con elementos potencialmente tóxicos

Estudios recientes relacionados con el potencial de los microorganismos en la atenuación natural de sitios contaminados con metales pesados, metaloides, radionucleidos y compuestos orgánicos, sugieren que tener un conocimiento de la diversidad de las comunidades microbianas, de sus capacidades metabólicas y su respuesta a las modificaciones de su entorno por procesos externos, resulta indispensable para su aprovechamiento (Abulencia *et al.*, 2006).

La dinámica microbiana en muestras ambientales que presentan contaminación por EPT, como el As, está íntimamente relacionada con procesos de adaptación y evolución por parte de los microorganismos, basándose en condiciones fisicoquímicas y concentraciones de EPT presentes en las zonas de aislamiento, las cuales son la pauta para el posterior uso de estos microorganismos en procesos de biorremediación o para entender mecanismos de liberación de EPT en sitios con características similares (Briones-Gallardo *et al.*, 2017; Labastida *et al.*, 2013; Malik *et al.*, 2009).

Las interacciones que se presentan entre metales y microorganismos pueden perturbarse por la presencia de minerales arcillosos, aniones o cationes inorgánicos, materia orgánica, etc. Los metales pueden llegar a ser retenidos en los diversos componentes del suelo con diferente afinidad, haciendo que estos estén, más o menos, disponibles para la interacción microbiana. La interacción metal-microorganismo puede ser modificada por variaciones en las condiciones fisicoquímicas como pH, E_H y la presencia o ausencia de O_2 (Johnson y Hallberg, 2003).

En condiciones de pH ácido, como las que se encuentran en la mayoría de los AMWD que contiene minerales sulfurosos, los EPT como el As son generalmente más solubles y móviles. Asimismo, las condiciones redox desempeñan un papel destacado en el control del comportamiento de los elementos traza en los entornos de los AMWD, ya que no solo son sensibles a la saturación de agua sino también a la temperatura del suelo. Muchas reacciones redox están mediadas por microorganismos y sus características metabólicas. Zhi-Guang (1985) clasificó el estado redox de los suelos en oxidantes ($E_H > 400$ mV, el O_2 es predominante), débilmente reductor (E_H varía de 400 a 200 mV, la presión parcial de O_2 es baja, NO_3^- , Mn(III) y Mn(IV) se reducen); moderadamente reductora (E_H varía de 200 a -100 mV, el Fe(III) se reduce); y fuertemente reductora ($E_H < -100$ mV, SO_4^{2-} y CO_2 son reducidos). También existe la clasificación propuesta por Berner (1981), en la que considera que los parámetros de pH y E_H no son útiles en la práctica para clasificar los ambientes sedimentarios. En su lugar, establece una clasificación que se basa en la presencia o ausencia de oxígeno disuelto (óxicos y anóxicos) y considera el sulfuro disuelto. En ambientes anóxicos no sulfurosos los considera débilmente reductores, y como fuertemente reductores considera aquellos ambientes que son anóxicos con presencia de sulfuro por efecto de la reducción de SO_4^{2-} . Al respecto, Hindersmann y Mansfeldt (2014) investigaron la influencia de las condiciones de oxidación, reducción débil y moderadamente reductora sobre la solubilidad de elementos trazas en un suelo con una concentración inicial de As de 37.7 mg/kg, usando tres regímenes de temperatura (7, 15 y 25 °C). Dichos autores observaron que, en condiciones moderadamente reductoras, se presentaba una disolución reductora de óxidos de Fe y Mn que

generaba la liberación de As, Cd, Cr, Ni y Pb. Lo anterior, estableció que a una temperatura de 25 °C se acelera la actividad biológica, dando como resultado un consumo más rápido de O₂ y la posterior disolución reductiva de óxidos de Fe y Mn por efectos fisicoquímicos y biológicos.

La influencia de los microorganismos en la especiación y, en consecuencia, en la disolución de los EPT son numerosas y complejas. Al respecto, existen mecanismos directos, como la transformación del EPT y su fijación celular, hasta mecanismos indirectos asociados a la producción de sustancias orgánicas y/o metabolitos que hacen que las condiciones del medio cambien y los EPT sea más o menos solubles. Esto se da por procesos fisicoquímicos, tales como: complejación, disolución, precipitación, entre otros. Tanto los procesos directos como los indirectos pueden ocurrir en el ambiente de los AMWD, en especial cuando estos presentan altas concentraciones de EPT y pueden ser determinantes para evaluar la magnitud del impacto ambiental de los residuos (Bernardes de Souza y Mansur, 2011). Algunos procesos biológicos asociados a la disolución y transformación del As se describen a continuación.

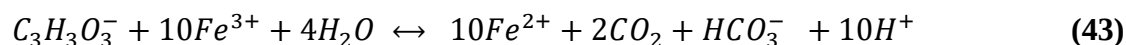
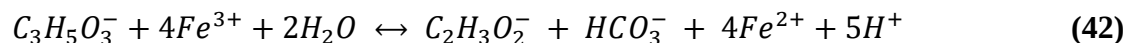
2.7.1. Reducción microbiana de Fe

En sedimentos ricos en Fe, el predominio de OHF controla la movilización de As. En ambientes naturales existen bacterias que reducen el Fe(III) y pueden liberar, hacia la fase acuosa, el As(V) y As(III) adsorbido y/o coprecipitado sobre OHF mediante la disolución reductiva (Muehe *et al.*, 2016; Kleinert *et al.*, 2011). Los microorganismos más estudiados que presentan esta actividad metabólica son *Geobacter spp.* y *Shewanella spp.* (Lovley *et al.*, 2006). Corsini *et al.* (2010) demostraron que la reducción microbiana de Fe fue el principal proceso que generó la movilización de As presente en OHF, en suelos inundados, cuando no estaba presente la actividad microbiana reductora de As(V).

Se sabe que los OHF asociados a procesos biológicos son responsables de la inmovilización de As(V) en aguas ácidas sulfatadas. En este tipo de aguas, la presencia de Fe(III), dada por acción microbiana, permite oxidar As(III) a As(V) abióticamente, generando mayor inmovilización de As por la formación de fases minerales de Fe, As(V) y fosfatos (Ma y Lin, 2012). A diferencia de los OHF abióticos, la materia orgánica presente en suelos y sedimentos disminuye el grado de adsorción de As(V) y As(III) en OHF, influyendo considerablemente en su disponibilidad. Esto se debe al bloqueo de los sitios de adsorción en estas fases por la presencia de la fracción soluble de la materia orgánica (ácidos fúlvicos y/o húmicos) y la formación de complejos acuosos de As en

la solución del suelo, que incrementan su solubilidad y disponibilidad (Weng *et al.*, 2009; Mohapatra *et al.*, 2007).

La oxidación incompleta de lactato y piruvato hacia acetato y dióxido de carbono con Fe^{3+} se presenta mediante las siguientes reacciones:



Para el caso específico de la actividad hierro reductora (Fe-Red), la reacción, por mol de electrón, es energéticamente favorable cuando se acopla a la oxidación de lactato o piruvato ($\Delta G^\circ = -106.6$ o -109.36 kJ/mol e^- , respectivamente) (reacciones 42 y 43) a pH <2.5 (Straub *et al.*, 2001; Canfield, 1993).

Nordstrom *et al.* (2015) presentaron resultados sobre las tasas de oxidación de pirita por efectos bióticos (Tabla 8), y subrayan que la tasa de oxidación es más rápida cuando se emplea como agente oxidante al ion Fe^{3+} en lugar de oxígeno. Asimismo, mencionan que la velocidad de oxidación biótica de la pirita es de 10^2 a 10^6 veces más rápida que la oxidación abiótica.

Tabla 8.-Comparación de las tasas de oxidación biótica y abiótica de Fe(II) y pirita empleando O_2 o Fe(III) como agente oxidante (Nordstrom *et al.*, 2015; Blowes *et al.*, 2014).

	Tasa abiótica	Tasa biótica
Oxidación de Fe(II)	$3 \times 10^{-12} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$3 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$
Oxidación de pirita por O_2	$0.3 - 3 \times 10^{-9} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$	$8.8 \times 10^{-8} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$
Oxidación de pirita por Fe(III)	$1-2 \times 10^{-8} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$	-

2.7.2. Mecanismos microbianos de reducción de As

Para el caso específico del As, las principales transformaciones en el medio ambiente incluyen la oxidación, la reducción, la metilación y resistencia/asimilación microbiana (Figura 4). Estas reacciones de transformación tienen un impacto importante en el comportamiento ambiental del As, ya que las diferentes formas químicas del As muestran una biodisponibilidad específica [(ácido monometilarsonoso (MMA(III))) >> ácido monometilarsénico (MMA(V)) > As(III) > As(V)] y toxicidad diferente [As(III)>As(V)>MMA(III)>MMA(V)] (Lafferty y Loeppert, 2005; Frankenberger, 2001). El As liberado al ambiente está determinado por una interacción compleja entre procesos biogeoquímicos de movilización y transformación, los cuales están directa o indirectamente influenciados por la actividad microbiana (Rios-Valenciana *et al.*, 2020; Zhang *et al.*, 2018).

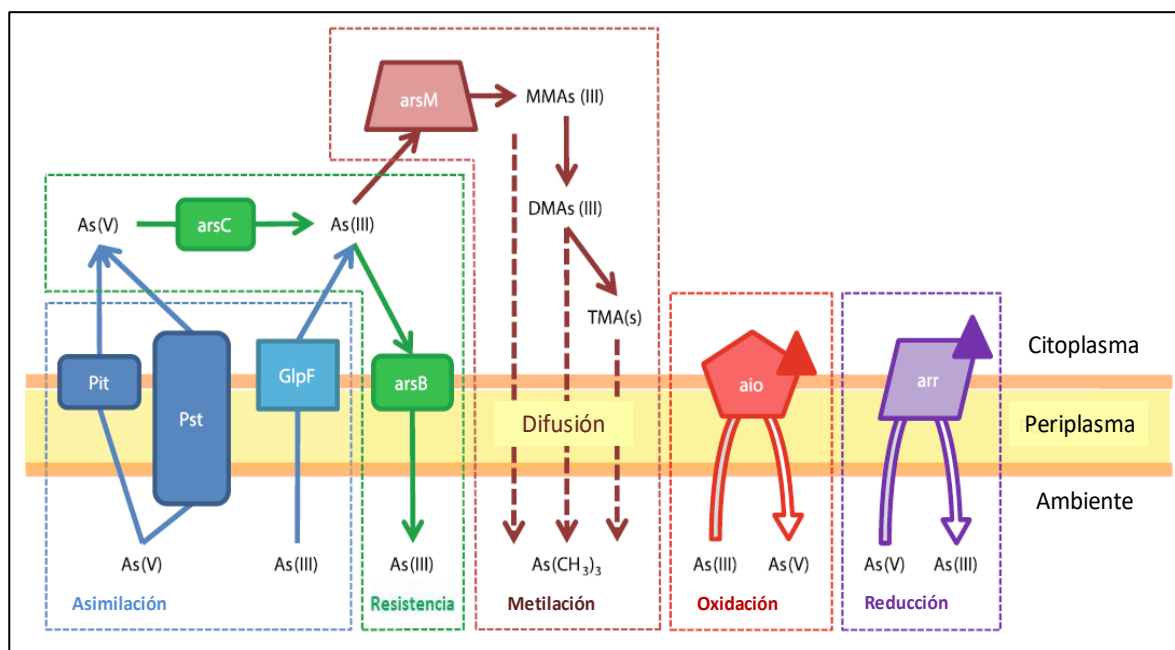
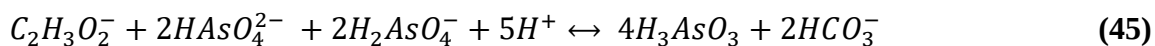
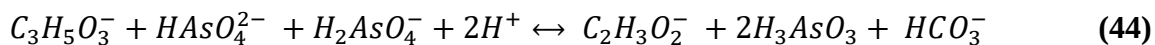


Figura 4.- Procesos de biotransformación de As (Tomado y modificado de Crognale *et al.*, 2016).

La reducción microbiana de As por actividad arseniato reductora (As-Red) generalmente indica un aumento en la movilización del As a pH<9, ya que el As(III) se presenta como un oxianión no ionizado. La reducción microbiana de As(V) a As(III) es energéticamente favorecida cuando se acopla a la oxidación de materia orgánica, ya que el potencial redox de la pareja As(V)/As(III) es de +135 mV (Oremland y Stolz, 2003). Las reacciones 44 y 45 muestran la reducción de As usando como donadores de electrones, lactato ($\Delta G^\circ = -172$ kJ/mol) y acetato ($\Delta G^\circ = -253$ kJ/mol) (Ohtsuka *et al.*, 2013; Oremland y Stolz, 2003).



Los mecanismos de reducción microbiana de As(V) se pueden clasificar en dos tipos: **(1)** Mecanismo de reducción a nivel citoplasmático que confiere resistencia hacia el arsénico. Los microorganismos reducen el As(V) en el interior de la célula mediante la expresión de proteínas citoplasmáticas (arsenato reductasas) que catalizan la reducción de As(V) a As(III). Dichas enzimas son codificadas por el gen (*arsC*) y están reguladas por la expresión de genes de resistencia (operón *ars*). La reducción citoplasmática de As(V) requiere inversión de energía (Huang *et al.*, 2014; Silver y Phung, 2005; Oremland y Stolz, 2003). **(2)** Mecanismo de reducción de As(V) para llevar a cabo un proceso respiratorio y obtener energía. El As(V) es usado como aceptor terminal

de electrones y su reducción hasta As(III) se atribuye a una proteína denominada arseniato reductasa respiratoria (Arr) cuya expresión es regulada por los genes *arrAB* (Silver y Phung, 2005). La proteína está asociada a la membrana y consiste de dos subunidades con clusters Fe-S (Croal et al., 2004; Oremland y Stolz, 2003).

En los residuos mineros se han identificado genes relacionados con la resistencia a As en consorcios de BSR. Estos microorganismos suelen llevar a cabo los procesos metabólicos de SO_4^{2-} -Red en conjunto con la reducción de As(V) a As(III). La reducción se produce a través de procesos de desintoxicación o de respiración anaeróbica y da como resultado la estabilización de As en fases de tipo oropimente y rejalgar (Battaglia-Brunet *et al.*, 2012; Achour *et al.*, 2007).

2.7.3. Mecanismos microbianos de sulfato reducción

El proceso microbiano de sulfato reducción ha sido utilizado principalmente en reactores biológicos a escala piloto, en los que el metabolismo de las BSR se utiliza indirectamente para precipitar metales pesados (Briones-Gallardo *et al.*, 2017; Battaglia-Brunet *et al.*, 2012). Existe información acerca de los microorganismos involucrados y de los factores que controlan su crecimiento (Ríos-Valenciana *et al.*, 2017; Celis *et al.*, 2009). Sin embargo, se tiene poca información sobre su metabolismo en ambientes contaminados reales, lo que a menudo limita su aplicación en procesos de biorremediación y/o estrategias de rehabilitación a largo plazo. Idealmente, los sistemas de biorremediación pasivos deben ser diseñados con base en el conocimiento de los microorganismos que están presentes en el área contaminada, sus capacidades metabólicas, su respuesta a los cambios en las condiciones ambientales y la factibilidad técnica para emplearlos en los procesos de remediación (Dann *et al.*, 2009).

La Figura 5 muestra los procesos de reducción no asimilativa de SO_4^{2-} (conservación de energía y crecimiento microbiano) y la reducción asimilativa de SO_4^{2-} (el sulfuro reducido se asimila en la biomasa a través de la síntesis de aminoácidos y proteínas). En el caso específico de la reducción no asimilativa de SO_4^{2-} , en donde el sulfato se usa como aceptor teminal de electrones para la respiración bacteriana, esta inicia con la activación del SO_4^{2-} por medio de la enzima ATP sulfurilasa, la cual une el SO_4^{2-} a un fosfato del ATP para formar adenosin fosfosulfato (APS), esta molécula se incorpora a la célula y posteriormente puede reducirse a sulfito (SO_3^{2-}) por la actividad de la enzima APS reductasa, reduciéndose posteriormente a sulfuro de hidrógeno (H_2S) por la acción de la enzima sulfito reductasa. El potencial estándar del par $\text{SO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{S}$ es -222 mV (Aguilar-

Barajas *et al.*, 2011; Rabus *et al.*, 2006). El H_2S producido puede emplearse para estabilizar iones metálicos (Me^{2+}) formando sulfuros metálicos de baja solubilidad (Briones-Gallardo *et al.*, 2017).

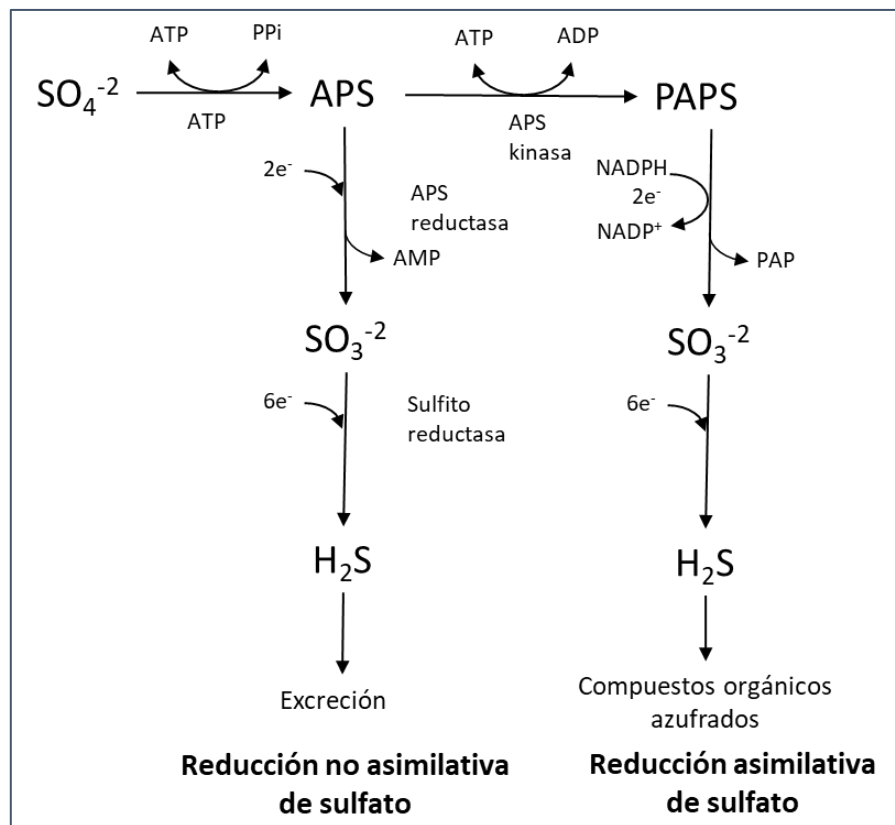
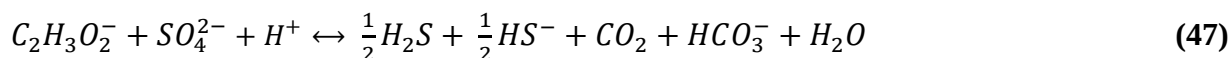
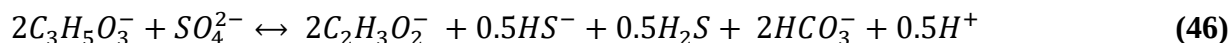


Figura 5.- Proceso de sulfato reducción (Adaptado de Aguilar-Barajas *et al.*, 2011; Rabus *et al.*, 2006).

Se debe considerar que el DAM generalmente contiene altas concentraciones de SO_4^{2-} (Nordstrom *et al.*, 2015), sin embargo, la reducción no asimilativa del SO_4^{2-} requiere la oxidación de materia orgánica. Estas reacciones son energéticamente favorables y las principales fuentes de carbono que utilizan las BSR son lactato ($\Delta G^\circ = -89$ kJ/mol, reacción 46) y acetato ($\Delta G^\circ = -52.4$ kJ/mol, reacción 47) (Rittmann y McCarty, 2012; Rabus *et al.*, 2006).

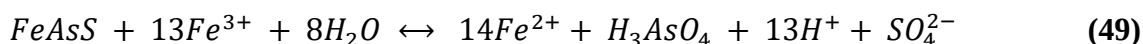
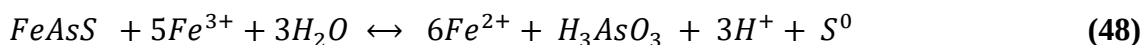


La sulfato reducción se considera un proceso eficiente para remover As en solución en estudios a nivel de microcosmos y biorreactores. Se ha documentado la precipitación de sulfuros de As tipo oropimente (As_2S_3) y rejalgar (AsS), cuya formación es sensible a las condiciones ambientales presentes en los casos de estudio. La formación de estas fases es función de la capacidad de los microorganismos para reducir el sulfato y As de los arseniatos a concentraciones apropiadas de

As(III) y H₂S. Cuando estas especies coexisten en solución y sus concentraciones exceden su producto de solubilidad ($\log K_{ps} = 21.67$), forman precipitados que pueden ser separados de la solución por decantación o sedimentación. Habitualmente, la precipitación de oropimente y rejalgas se favorece en condiciones anóxicas-reducidas, y dicha precipitación mediada por microorganismos ocurre principalmente de forma extracelular (Briones-Gallardo *et al.*, 2017; Ríos-Valenciana *et al.*, 2017; Rodríguez-Freire *et al.*, 2015). Sin embargo, aun cuando Newman *et al.* (1997) reportaron que las precipitaciones pueden ocurrir también de forma intracelular, la metodología empleada no permite aseverar que lo observado corresponda al citoplasma interno de las bacterias mostradas y no existe ningún otro estudio que corrobore dicha afirmación.

2.7.4. Procesos de biolixiviación del sistema As-Fe-S

La oxidación de la arsenopirita resulta en un amplio rango de productos finales con diferentes estados de oxidación tanto del azufre como del As. Estos dependen de las condiciones de oxidación, el azufre puede estar presente como S elemental (S⁰) o como SO₄²⁻ (Malatt, 1999). Las reacciones de oxidación de arsenopirita se presentan a continuación:



Los microorganismos presentes en los procesos de biolixiviación de minerales que contienen As tienen un rol catalítico en la oxidación del Fe²⁺ a Fe³⁺ y del S del mineral hacia S⁰ o SO₄²⁻ (reacción 48 y 49) (Watling, 2006). Debido a que un subproducto de la oxidación del S durante la biolixiviación es el ácido sulfúrico, estos organismos son acidófilos y crecen en pH de 1.5 a 2. Aunque las bacterias oxidantes pueden utilizar otros aceptores de electrones diferentes del oxígeno, generalmente crecen mejor en medios aerobios (Rawlings, 2002).

La presencia de microorganismos puede cambiar la afinidad de adsorción de las superficies minerales debido a la competencia del grupo funcional de la superficie extracelular. La transformación microbiana de As, Fe y S afecta simultáneamente la disponibilidad de As en la naturaleza y depende en gran medida de la especiación de estos elementos (Palmer y Von-Wandruszka, 2010; Zhang *et al.*, 2018). La Figura 6 representa esquemáticamente los principales procesos microbianos involucrados en los sistemas As-Fe-S, donde pueden interactuar actividades metabólicas Fe-, As- y SO₄²⁻- Red en conjunto cuando el medio donde se desarrollan proporciona los aceptores terminales de electrones para dichas actividades.

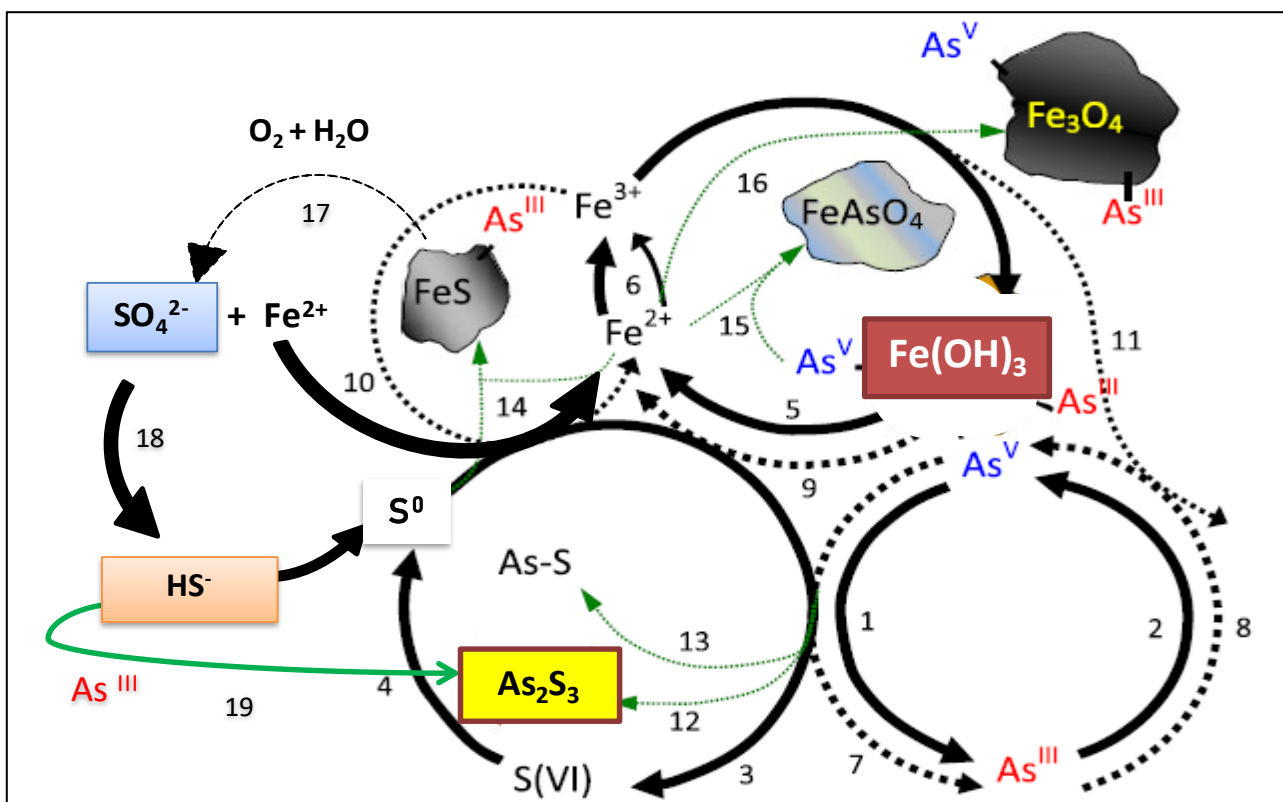


Figura 6.- Representación esquemática de la interacción entre As-Fe-S y los procesos de óxido-reducción: (1) reducción microbiana de As(V); (2) oxidación microbiana de As(III); (3) oxidación microbiana de H₂S; (4) sulfuración microbiana; (5) reducción microbiana de Fe(III); (6) oxidación microbiana de Fe(II); (7) reducción de As(V) inducida por sulfuro; (8) oxidación abiótica de As(III); (9) reducción de Fe(III) inducida por sulfuro; (10) oxidación de sulfuro inducida por Fe(II); (11) oxidación de As(III) inducida por Fe(III); (12) precipitación de sulfuros de As; (13) formación de complejos solubles de tioarsénicos; (14) precipitación Fe con H₂S; (15) precipitación de arseniato ferroso; (16) formación de minerales secundarios de Fe(II); (17) oxidación de minerales primarios de sulfuro (18) sulfato-reducción microbiana; (19) precipitación de sulfuros de As (Modificado de Huang, 2014).

O'Day et al. (2004) propusieron el comportamiento del sistema As-Fe-S en distintas condiciones redox, mencionando que la concentración máxima de As disuelto se obtiene en la transición de las condiciones oxidantes hacia sistemas más reducidos, cuando el As(V) adsorbido sobre los OHF es liberado por la reducción Fe^{3+} de los OHF y la posterior reducción de As(V) y SO_4^{2-} . En estos ambientes reductores la concentración del H₂S es regulada por la precipitación de FeS en pH circum-neutro. La precipitación de FeS puede eliminar el H₂S en solución cuando las concentraciones de Fe en sedimentos es ~5,584 mg/kg, la falta de incorporación de As en FeS puede resultar en la acumulación de As (III) en solución. En contraste, en ambientes con poca concentración de Fe en sedimentos (~55.8 mg/kg), no se regula con eficacia la concentración de H₂S disuelto porque la formación de FeS es limitada; lo anterior, permite que aumenten las

concentraciones de H_2S disuelto lo suficiente para la reducción de As(V) y la formación de oropimente y rejalgar.

Moore et al. (1988) realizaron un estudio en sedimentos reducidos recolectados en la reserva Miltown en Montana (EUA) que presentaban un alto contenido de azufre. Los autores determinaron el As total y su distribución tanto en el agua intersticial como en la fase sólida. Además, determinaron concentraciones totales de Zn, Mn, Fe, Cu y sulfuros. De acuerdo con los autores, las variaciones en la concentración de As, Cu, Zn, Mn y Fe, tanto en el agua como en el sedimento, estaban relacionadas con las condiciones redox del medio. Durante la reducción de los OHF, estos elementos se disolvieron y el As se liberó a la solución, predominando como As(III) en condiciones reductoras. Además observaron que, en presencia de sulfuros disueltos, este elemento precipitó en forma de sulfuros de As. En la zona óxica el control de la concentración de As disuelto fue limitada por la baja solubilidad de los OHF, pH neutro y altas concentraciones de O_2 .

Como la transformación de As presente en el ambiente es en gran medida biótica, se ha demostrado que la transformación abiótica de As es más lenta y se cree que es menos importante que la reducción mediada por microorganismos (Gihring *et al.*, 2001; Newman *et al.*, 1997).

Existen estudios que se centran en la caracterización de la capacidad de los microorganismos para interactuar con el sistema As-Fe-S, mediante oxidación y reducción respiratoria, y los mecanismos fisiológicos correspondientes (Tsai *et al.*, 2009; Soda, S. *et al.*, 2006), mientras que otros se centran en estudiar la diversidad microbiana en muestras naturales para estimar el comportamiento del As (Dhiraj *et al.*, 2014; Jiang *et al.*, 2014; Battaglia-Brunet *et al.*, 2012). Sin embargo, pocos estudios han tenido como objetivo comprender el vínculo real entre las actividades microbianas y la geoquímica del As en el medio ambiente, específicamente en sitios mineros. Dicho vínculo se puede lograr evaluando la geoquímica del sitio en paralelo con la actividad microbiana presente.

3.- Descripción del sitio de estudio y los depósitos de jales de la mina “La Aurora”

3.1.- Origen y características de los residuos mineros abandonados

El Municipio de Xichú se localiza a 128 km al noreste de la capital del estado de Guanajuato, colinda al norte con el estado de San Luis Potosí y al este con el estado de Querétaro. El municipio se divide en 56 comunidades y una población de 11,143 habitantes (INEGI, 2020), entre las cuales destacan las comunidades de Xichú, Paso de Guillermo, Palomas, Los Palos, Mesón de Santa Rosa, El Milagro, El Huamúchil, Casitas y El aguacate (Arredondo-Mendoza *et al.*, 2001).

En este estudio se trabajó en el área de los depósitos mineros abandonados de la mina La Aurora, en el distrito minero de Xichú (DMX). Esta mina se localiza 4 km al NE de la comunidad de Xichú. Esta zona pertenece al área natural protegida denominada Reserva de la Biosfera Sierra Gorda de Guanajuato, la cual presenta alta biodiversidad de especies y recursos biológicos. El DMX está ubicado en la zona central del cinturón plegado de rocas carbonatadas del Jurásico y Cretácico, con una topografía que va de los 700 hasta 2,640 m.s.n.m., con pendientes muy abruptas, lo que favorece una alta variabilidad climática (Carrillo-Chávez *et al.*, 2014; Martínez-Arredondo *et al.*, 2013; Arredondo-Mendoza *et al.*, 2001).

La mina La Aurora inicio formalmente los trabajos de minería en 1920, a cargo de la compañía extranjera Minera Aurora S.A.. En la década de los treinta, la American Smelting and Refining Company Cía. Minera ASARCO S.A. de C.V. (actualmente Industrial Minera México S.A. de C.V.) arrendó los fondos a la Cía. Aurora. Debido a la demanda de plomo durante el periodo de la Segunda Guerra Mundial, la empresa explotó los depósitos minerales hasta 1957 (Tello-Vázquez, 2010).

En 1935, la Compañía ASARCO comenzó los trabajos de explotación de sulfuros de Fe, P, Zn, Cu y Ag roja diseminada (Miranda-Gasca, 1978). Los cuerpos explotados, en dos periodos de extracción de 1935-1942 y de 1942-1957, fueron los siguientes:

- Chimenea San Benito: 350 mg/kg de Ag; 3.5% de Pb
- Chimenea San Enrique: 700 mg/kg de Ag; 7% de Cu
- Cristo del alto: 390 mg/kg de Ag; 3.5% de Pb
- Cristo del bajo: 390 mg/kg Ag; 3.5% de Pb

Se determinaron leyes, en muestras de un manto localizado al poniente de la entrada del socavón La Aurora, del orden de (Miranda-Gasca, 1978):

- 0.045 - 0.048 % de Cu
- 12.13 - 10.13 % de Zn
- 0.40 - 0.49 % de Pb
- 457 - 592 mg/kg de Ag
- Fe, Mn, Ca, Cd, y trazas de Sb, Rb, Ti y Cr

En el segundo periodo de extracción, la Compañía ASARCO arrendó los fondos a la Cía. Aurora. Esta empresa explotó los depósitos minerales de 1942 hasta 1957. En 1958 hubo un intento de operar la mina, sin embargo debido al bajo precio de los minerales, al cierre ese mismo año de la Fundidora de Pb en San Luis Potosí y a los altos costos de flete hasta el estado de Chihuahua, en donde operaba otra fundición, se suspendió la operación (Tello-Vázquez; 2010).

Durante el tiempo de explotación de la mina La Aurora (1920-1957) se generaron ~1,000,000 de toneladas de residuos procedentes del proceso de flotación de cuerpos tipo skarn ricos en sulfuros de Pb, Zn, Cu con trazas de Ag y Au en el área de la mina La Aurora. Los residuos generados fueron colocados en cuatro depósitos o AMWD sobre el cauce del río Xichú (Figura 7). Estos AMWD contienen desde 10,536 hasta 62,302 mg/kg de As. En estos AMWD se han determinado, incluso, leyes del orden de 0.05 % Cu; 0.32% Zn y 0.62 % Pb (Miranda-Gasca, 1978). Asimismo, se ha determinado que el material contiene cantidades considerables de As, Fe, Cu, Pb, Zn, Cu y Cd que representan una amenaza al medio ambiente (Ramos-Arroyo *et al.*, 2017, 2016; Carrillo-Chávez *et al.*, 2014).

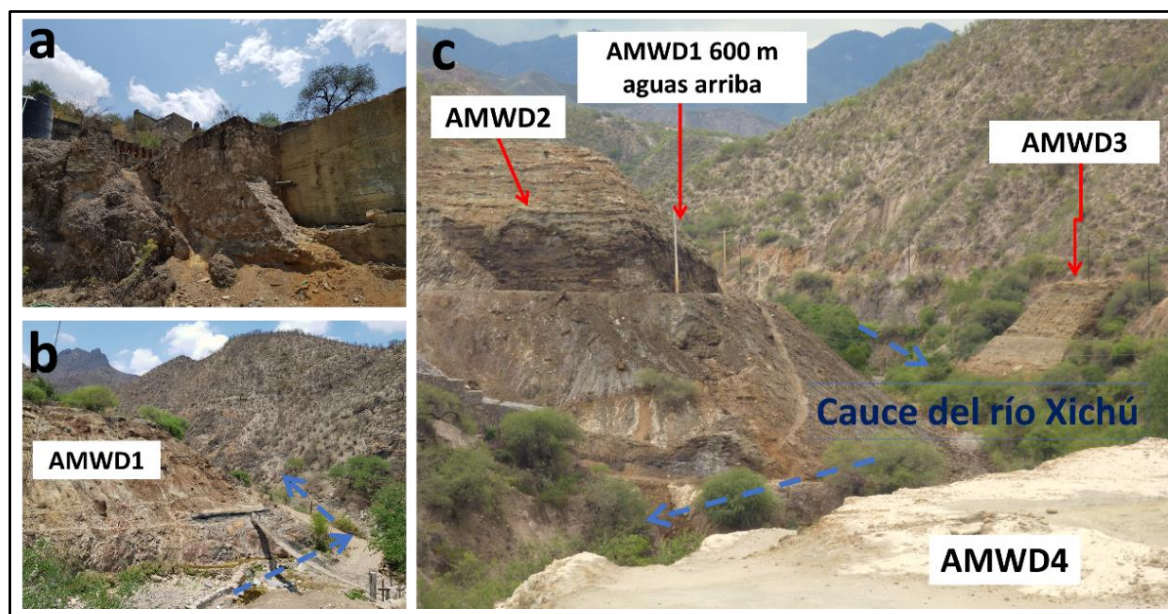


Figura 7.- Fotografías del área de estudio. **a)** Instalaciones abandonadas de la mina La Aurora, **b)** Fotografía del AMWD1 frente a las instalaciones abandonadas de la mina La Aurora, **c)** Fotografía de la orientación de los 4 AMWD con respecto al cauce del río Xichú.

El área de estudio que comprende la cuenca del río Xichú-Adjuntas-La Laja, parte del río Santa María, la zona de la mina La Aurora y los AMWD presenta un clima cálido semiárido, con lluvias en verano y las temperaturas oscilan entre 18 y 22 °C. Para el desarrollo de esta tesis, se generó un climograma de la zona de estudio con el promedio de datos mensuales del período 1969-2019 (CONAGUA, 2019). Los datos fueron obtenidos de la estación climatológica correspondiente a la estación Xichú con número 11083, la cual se encuentra ubicada en las coordenadas 21°17'55" N latitud, 100°05'33" W longitud y a una altitud de 1,318 m.s.n.m. (Figura 8).

El climograma muestra que el período de lluvias es entre primavera y verano (abril a septiembre), por otra parte, la precipitación media anual es 575 mm, caracterizado por temporada de sequía y calor en verano, durante julio-septiembre. Casi todos los años, se presenta una tormenta de 20 mm en una hora, y el máximo de precipitación diaria registrado es 158 mm (Martínez-Arredondo *et al.*, 2013). Por lo tanto, los residuos mineros de esta zona podrían estar expuestos al efecto de erosión por lluvias torrenciales.

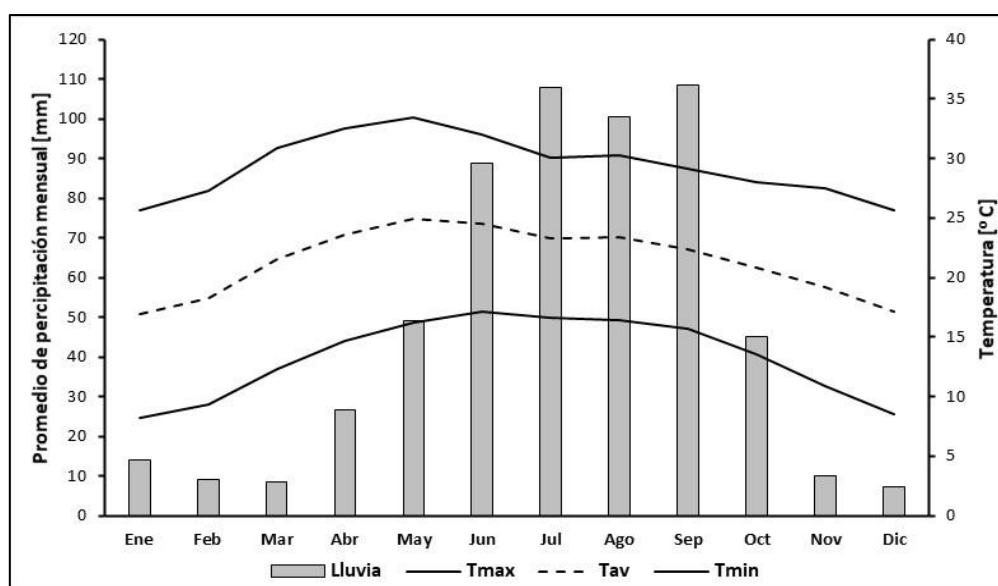


Figura 8.-Climograma de la zona del DMX, periodo 1969-2019 (CONAGUA, 2019).

3.2.- Descripción geológica, geoquímica e hidrológica del sitio

El DMX se localiza en la región fisiográfica de la Sierra Madre Oriental en la sub-provincia Karst-Huasteco. El DMX se encuentra en la Formación Soyotal-Mezcala dentro del elemento paleogeográfico de la Cuenca de Zimapán (Figura 9d). En la Formación Soyotal-Mezcala, se distribuyen intrusiones cuarzomonzoníticas (Tpa-qMz) que se ubican en las cercanías de la mina

La Aurora y El Cristo, con rumbo NW-SE, afectando los sedimentos de la Formación Soyotal-Mezcala (KtmCz-Lu) y dando origen a dos zonas de alteración: zona de alteración Xichú y zona de alteración Tijeras-Peña Bernal-Lucero-San Diego (Sánchez-González, 2003).

Los cuerpos mineralizados de la zona de alteración Xichú se localizan en la aureola de contacto formando exoskarns con estructuras de tipo vetas, mantos y chimeneas irregulares (Arredondo-Mendoza *et al.*, 2001). La zona de alteración Tijeras-Peña Bernal-Lucero-San Diego bordea la mina La Aurora en su flanco NW y SE, y se aloja en las Formaciones El Abra (Kat-Cz) y Soyotal-Mezcala (KtmCz-Lu). Esta zona de alteración está constituida principalmente de óxidos de hierro que son producto de procesos de oxidación de pirita, estos óxidos se encuentran rellenando fracturas (Arredondo-Mendoza *et al.*, 2001).

La mina La Aurora es un depósito mesotermal y la roca encajonante es la Formación Soyotal-Mezcala (KtmCz-Lu). Los minerales de mena son: esfalerita, galena, calcopirita, proustita y pirargirita. La ganga está formada por pirita, cuarzo, calcita, hematita, limonita, magnetita, arcillas y yeso. La sucesión de minerales en la mina La Aurora es la siguiente: pirita-esfalerita-calcopirita-galena argentífera (Miranda-Gasca, 1987).

El SGM (2002, 2001) ha establecido concentraciones máximas y mínimas de As en los sedimentos de arroyo de la zona de estudio. Se ha determinado una concentración basal promedio de ~ 16 mg As/kg (n=147) en sedimentos. Así también, el mapa geoquímico permitió identificar valores atípicos de 106 y 365 mg As/kg en las zonas mineralizadas del DMX y Mesa Prieta, respectivamente.

El DMX se encuentra situado en la cuenca hidrológica del río Pánuco (RH26) y en su mayor parte se localiza dentro de la subcuenta del río Tamuín, en específico dentro de la región hidrológica de aguas superficiales río Santa María Bajo (RH26Ci) (Martínez-Arredondo *et al.*, 2013). En este sitio pueden encontrarse tres tipos de acuíferos que, en función de su porosidad, se presentan como: medio fracturado asociado a las riolitas del Terciario, medio granular en los valles aluviales recientes y medio kárstico en las calizas de la Formación El Abra, este último, combinado con fallas y fracturas que favorecen la descarga de diversos manantiales en la zona (Ramos-Arroyo *et al.*, 2016).

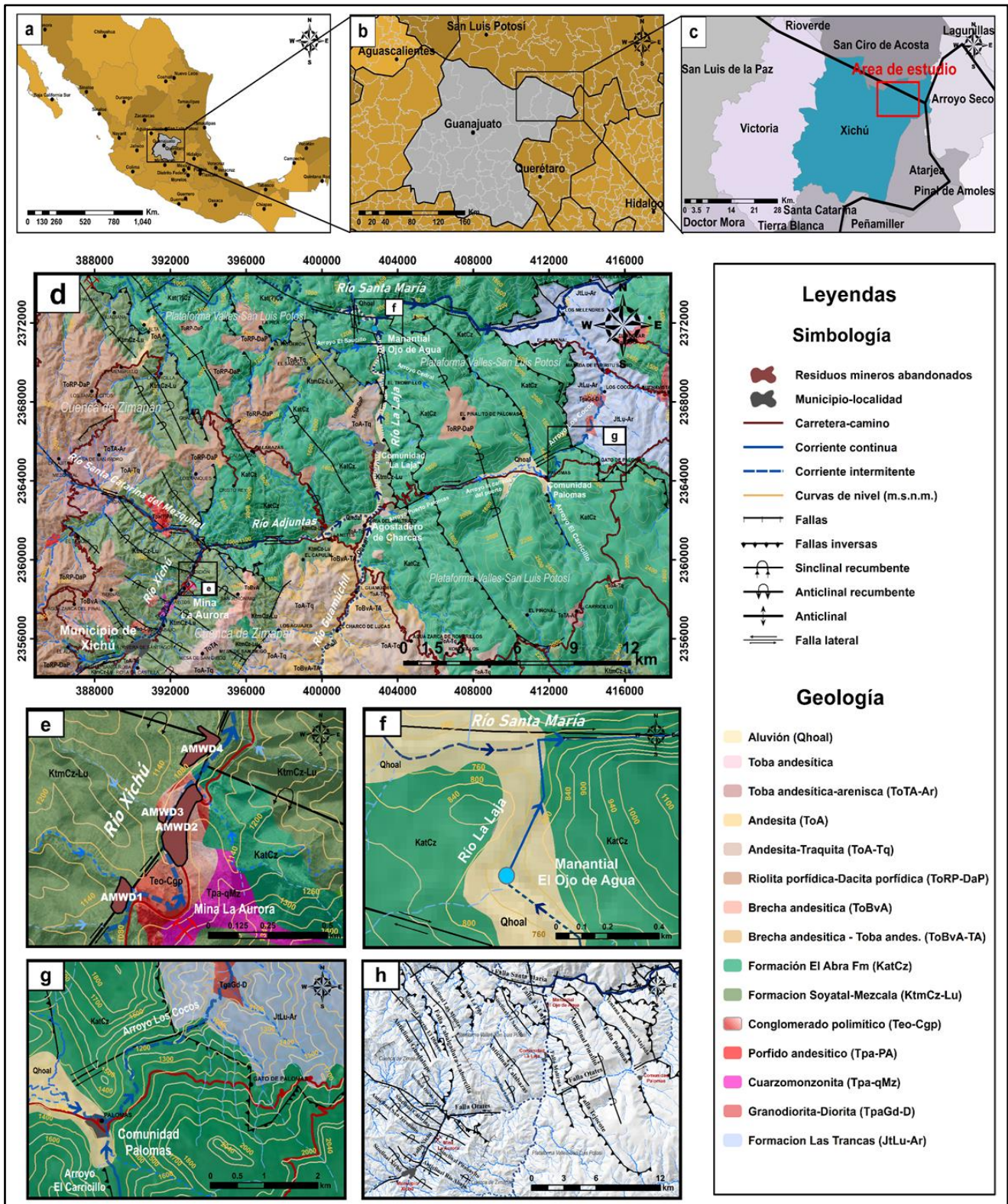


Figura 9.- Mapa general de: **a,b,c)** Localización regional del área de estudio, **d)** Delimitación del área de estudio y localización del Distrito Minero Xichú, **e)** Vista del cauce de río Xichú cruzando los residuos de la mina La Aurora, **f)** Manantial El Ojo de Agua y cauce río Santa María, **g)** Zona de la comunidad Palomas, **h)** Vista general de las fallas geológicas presentes en el área de estudio. (Basado en datos de Arredondo-Mendoza *et al.*, 2001 y González-Ramos *et al.*, 2000).

Dentro de la subcuenca del río Santa María se encuentra el río Xichú, el cual nace al suroeste de la población de Xichú y corre en dirección suroeste-noreste sobre la falla Xichú de la estructura geológica Formación Soyotal-Mezcala, desde los sinclinales de Santa Rosa y El Álamo hasta la falla inversa Otates (Figura 9d, h). La falla lateral Otates y la falla inversa Cabalgadura-Laborcilla delimitan el contacto de la Formación Soyotal-Mezcala de la cuenca Zimapán con la Formación El Abra de la plataforma Valles-San Luis Potosí (Arredondo-Mendoza *et al.*, 2001; González-Ramos *et al.*, 2000). Previo a la inserción entre la falla Xichú y la falla lateral Otates, el río Xichú recibe los efluentes tributarios del río Catarina del Mezquital en la comunidad de Adjuntas (Figura 9d). En este sitio, se reportan concentraciones de As en sedimentos de arroyo que oscilan entre ~13 a 40 mg As/kg (SGM, 2001).

En la Figura 9d, también se observa que el río Xichú corre paralelo a la falla lateral Otates hacia la comunidad Noria del Maltrato, donde posteriormente confluye con el río Guamúchil. En el punto de confluencia, el río corre en dirección SE-NW, primero de forma paralela a la falla inversa Maltrata y posteriormente sobre la falla lateral La Laja, esta última atraviesa la falla lateral Santa María. Sobre el cauce del río la Laja, existe un manantial perenne ubicado a 7 km aguas arriba de la comunidad La Laja, este manantial es conocido con el nombre de El Ojo de Agua y produce un gasto del orden de 0.8 m³/s determinado *in situ*, hasta 1 m³/s reportado por CONAGUA (2015). El manantial es considerado una reserva importante de agua a nivel local y regional con un aporte de 1.5 Mm³ por año (CONAGUA, 2011).

Es importante mencionar que los residuos mineros presentes en la mina La Aurora se encuentran apilados en una lareda al margen del río Xichú, con una diferencia topográfica de más de 300 m desde la parte superior de los residuos hasta la Noria del Maltrato. La confluencia del río Xichú con el río Santa María se encuentra a ~ 25 km de los residuos mineros siguiendo el cauce del sistema de ríos Xichú-Adjuntas-La Laja (Figura 9d).

Uno de los objetivos de este trabajo es evaluar la calidad de los distintos cuerpos de agua presentes en el área de estudio, y en particular del manantial El Ojo de Agua (Figura 10g). Este manantial es una surgencia perenne que se encuentra a ~ 450 m aguas arriba del punto de confluencia del río Xichú con el río Santa María y presenta una diferencia topográfica de ~500 m con respecto a los AMWD de la mina La Aurora.

En el manantial El Ojo de Agua se han determinado concentraciones de As mayores a 25 µg/L, que es el límite máximo permisible de concentración establecido en la Norma Oficial Mexicana

para agua de consumo humano (DOF, 2000). Aunque la presencia de As en esta surgencia podría ser de origen natural por las condiciones geológicas del sitio, su origen antrópico no puede ser descartado, ya que se ha sugerido que existe un aporte de 2 kg de As por año proveniente de los residuos mineros de la mina La Aurora al cauce del río Xichú (Ramos-Arroyo *et al.*, 2017). La comprensión de los mecanismos de dispersión e impacto en los cuerpos de agua forman también parte medular del presente trabajo de tesis.

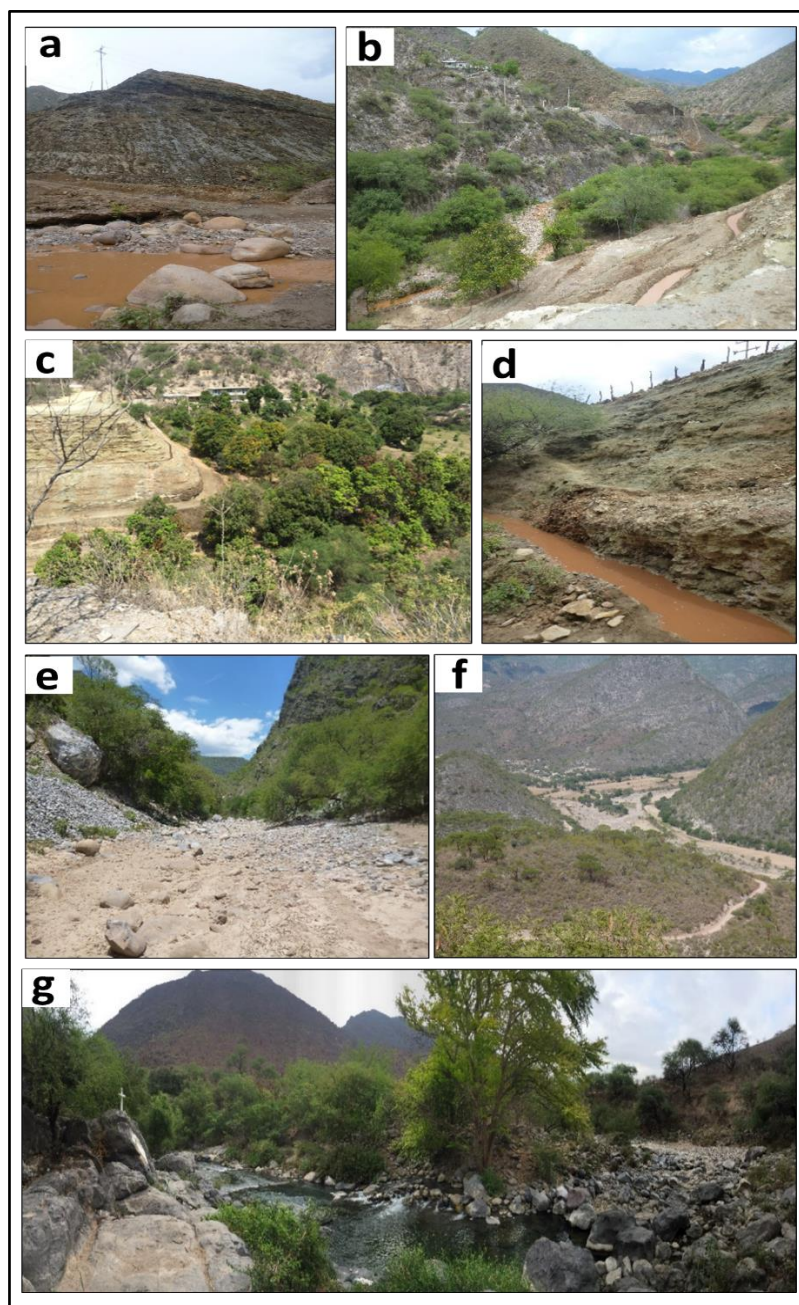


Figura 10.- Fotografías de: **a)** AMWD2 con lixiviado en el cauce del río Xichú, **b)** Terraza del AMWD4, **c)** Vista de AMWD4 y el río Xichú, **d)** Canal de desvío de agua para riego, **e)** Sedimentos aguas abajo de AMWD4, **f)** Agostadero de Charcas **g)** Manantial El Ojo de Agua.

Existen pocos reportes que describan los residuos mineros de la mina La Aurora, así como de los EPT presentes en los suelos circunvecinos o sedimento del río Xichú derivados de la alteración de los residuos. De hecho, no existe ningún estudio que evalúe el impacto ambiental de estos elementos en los cuerpos de agua (superficial o subterránea). Con respecto a la caracterización de sedimentos y residuos de la mina La Aurora, destacan los siguientes trabajos:

Carrillo-Chávez et al. (2014) evaluaron las concentraciones totales de cuatro depósitos de la mina La Aurora presentes a lo largo del cauce del río Xichú. Los autores encontraron concentraciones de As en los residuos mineros que van de 1,753 a 62,302 mg/kg de As. Además de As, estos autores reportaron concentraciones de Pb (desde 670 hasta 17,426 mg/kg de Pb) y Cd (desde 61 hasta 233 mg Cd/kg). Mediante extracción secuencial selectiva encontraron que el As se asocia a diferentes fracciones mineralógicas como OHF, óxidos de Fe y minerales sulfurosos. Determinaron una composición mineralógica primaria de pirita, arsenopirita, esfalerita y galena; y fases secundarias como jarositas, yeso y goethita. Los autores plantean que los procesos de intemperización han generado la pasivación por medio de costras de OHF y óxidos de Fe que han limitado la oxidación de fases primarias y la liberación de As, concluyendo que fases de jarositas controlan su migración y solubilidad mediante procesos de adsorción, precipitación y coprecipitación.

Por otro lado, Salas-Megchún (2014) reportó que los sedimentos del río Xichú con mayor concentración de EPT fueron los que se encontraban más cerca de los depósitos de jales, determinando concentraciones (en mg/kg) de As: 1,100; Cd: 2; Cu:119; Fe: 42,000; Pb: 686 y Zn: 525. Mientras que las concentraciones más bajas de EPT se localizaron en los suelos agrícolas aledaños a la ribera del río Catarina del mezquital, ubicados a ~ 1.5 km aguas abajo de la zona de los AMWD.

Loredo-Portales et al. (2017) realizaron un estudio sobre el fraccionamiento de Cu en residuos mineros y suelos de la mina La Aurora. En dicho estudio, se determinó que la concentración de Cu en los residuos mineros y suelos se encuentran en un rango de 125 ± 21 a 1763 ± 10 mg/kg, y 22 ± 2 a 88 ± 5 mg/kg, respectivamente. Asimismo, encontraron que la distribución de Cu en los residuos, determinada por ESS, presentó la siguiente tendencia: soluble en agua > residual > unido a materia orgánica > intercambiable > unido a óxidos de Fe-Mn > unido a carbonatos, formando especies altamente solubles de Cu^{2+} , CuSO_4 y clinoclasa ($\text{Cu}_3\text{AsO}_4(\text{OH})_3$). Estas especies solubles de Cu presentan diferentes niveles de hidratación y forman complejos con ácidos orgánicos derivados de exudados de microorganismos con porcentajes de hasta el 50% de bioaccesibilidad para las plantas,

presentando un riesgo a la salud de la población alrededor de los residuos de la mina La Aurora. Además reportaron que, el Cu en el suelo es distribuido de la siguiente manera: residual > unido a materia orgánica > unido a óxidos de Fe-Mn > unido a carbonatos > soluble en agua > intercambiable.

Los autores antes mencionados coinciden en que los residuos se encuentran cementados debido a procesos de precipitación (yeso particularmente). Sin embargo a partir de la inspección en campo realizada en este trabajo, se pudo constatar el desprendimiento de fragmentos y bloques de residuos por erosión hídrica que podrían afectar el cauce del río Xichú.

Debido a que existe un aporte de As por parte de los residuos mineros La Aurora hacia el cauce del río Xichú, se deben generar estudios geoquímico-ambientales para conocer el impacto hacia cuerpos de agua cercanos a los residuos mineros, evaluando las condiciones a las que se presentan los procesos de liberación de EPT y determinando asociaciones con procesos biológicos de movilización e inmovilización.

La generación de este tipo de estudios hidrogeoquímicos puede ser la pauta para establecer técnicas de remediación/contención en la zona.

4.- Justificación, hipótesis y objetivos.

4.1.- Justificación

Se ha reportado que los residuos mineros que existen en la mina La Aurora en el DMX, Guanajuato, contienen altas concentraciones de As, Fe, Pb, Zn y Cu, y que al ser depositados al margen del río Xichú, sin ninguna medida de control, han generado la incorporación de As y diversos EPT hacia los sedimentos del río. El arrastre hídrico de estos sedimentos y su disolución podrían explicar las concentraciones de As observadas en el cuerpo de agua conocido como manantial El Ojo de Agua.

Aunque se han hecho estudios relacionados con la geoquímica del sitio, aún se desconocen los procesos de movilización del As a fuentes naturales de agua y sedimentos. Por tanto, la realización de este estudio sobre los residuos de la mina La Aurora y los cuerpos de agua cercanos, permitirá conocer los procesos fisicoquímicos y biológicos que inciden en la movilización de As en la zona. Estos procesos podrían estar asociados a la actividad microbiana presente en zonas con abundante materia orgánica que se encuentran en el curso de la dispersión física de fases secundarias (o primarias), y que permitirán explicar la presencia de As en los cuerpos de agua, así como establecer las bases para proponer alternativas de control o remediación en residuos, sedimentos y cuerpos de agua afectados por As en el área de estudio.

4.2.- Hipótesis

La presencia de As en sedimentos y potenciales fuentes de agua, circunvecinos a los depósitos de residuos mineros de la mina La Aurora (incluido el río Xichú y el manantial El Ojo de Agua), podría ser natural o consecuencia de la liberación de As de las fases minerales primarias presentes, producto de procesos de meteorización de los residuos mineros.

Durante la meteorización, el As presente en fase acuosa podría incorporarse en fases secundarias generadas por las condiciones fisicoquímicas del sitio, estos procesos podrían estar favorecidos por reducción microbiana de hierro, arsénico y sulfato. Lo anterior, generaría una redistribución física a diferentes zonas de acumulación de sedimentos dentro del cauce superficial o el subálveo del río Xichú, así como la posible disolución de partículas finas, constituidas por fases secundarias portadoras de As, al llegar paulatinamente al manantial El Ojo de Agua.

4.3.- Objetivo general

Evaluar los procesos fisicoquímicos y biológicos asociados a la dispersión y solubilización de arsénico presente en los residuos mineros de la mina La Aurora, así como su migración hacia los sedimentos del sistema río Xichú-Adjuntas-La Laja, y su posible impacto sobre el manantial El Ojo de Agua.

4.4.- Objetivos específicos

- Evaluar la calidad de potenciales fuentes naturales de agua cercanos a la zona de estudio mediante análisis fisicoquímicos de muestras de lixiviados, ríos, pozos y manantiales.
- Determinar las concentraciones de As en los residuos mineros y las fases minerales portadoras a las que se asocian mediante ESS, DRX y FRX.
- Describir los posibles procesos involucrados en la intemperización, atenuación y liberación de As en el sitio de estudio mediante la caracterización mineralógica de fases primarias y secundarias usando técnicas de DRX, FRX y MEB.
- Evaluar la liberación de As asociada a reducción microbiana de hierro, arsénico y sulfato presentes en el sitio de estudio mediante pruebas de alteración microbiana con cada una de las actividades metabólicas.

Metodología

5.- Desarrollo metodológico para la evaluación de la dispersión de arsénico en matrices ambientales y alteración microbiana de muestras sólidas portadoras de arsénico.

Para dar cumplimiento a los objetivos planteados en este trabajo se siguió una secuencia de etapas que involucran el muestreo (agua, residuos y sedimentos), la caracterización (fisicoquímica y mineralógica) y la evaluación de la actividad microbiana (hierro, arseniato y sulfato reductoras) sobre residuos mineros y sedimentos. Como una guía para el seguimiento de la metodología establecida se presenta un diagrama de flujo en la Figura 11.

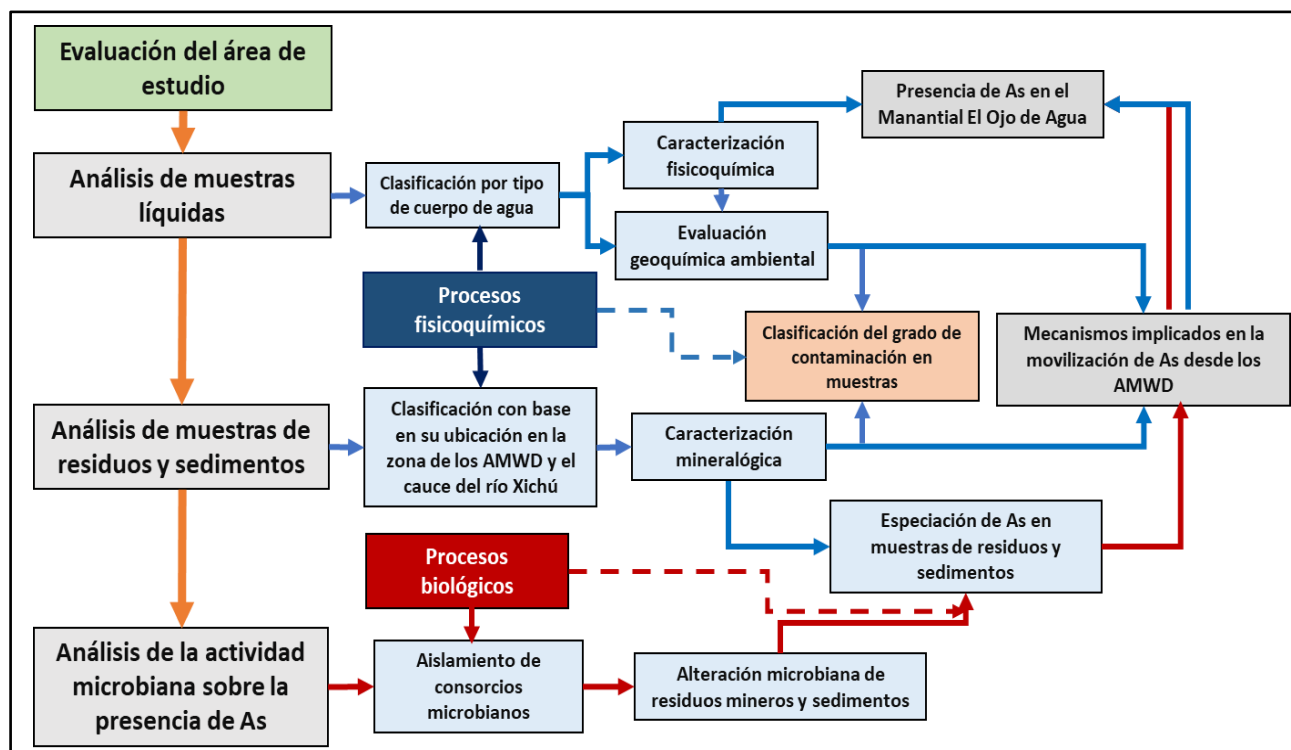


Figura 11.- Diagrama de flujo de la metodología establecida en el presente proyecto de investigación.

5.1.- Campañas de muestreo

Para cumplir con los objetivos establecidos en el presente trabajo, se realizaron dos campañas de muestreo en el área de estudio del DMX y las distintas zonas que pudieran estar afectadas por la presencia de As. Los muestreos fueron de tipo superficial y se diseñaron con base en el análisis de mapas y geolocalización de los residuos de la mina La Aurora, así como la información disponible acerca de la hidrología y topografía del sitio presentada en la sección 3.2. Asimismo, se siguieron las recomendaciones para la correcta toma de muestra, almacenamiento y preparación física descrita en la norma mexicana NMX-AA-132-SCFI-2006 (DOF, 2006). Las campañas de muestreo realizadas, así como una breve descripción de estas se presentan a continuación:

5.1.1. Muestreo realizado en junio de 2017

Muestreo exploratorio en la zona de estudio, recolección de muestras sólidas de núcleos del AMWD4 y sedimento debajo del mismo, recolección de muestras de sedimentos sobre el cauce del río Xichú y su confluencia con el río Guamúchil, muestras líquidas de lixiviados, cauces de ríos y del manantial El Ojo de Agua.

5.1.2. Muestreo realizado en abril de 2018

Muestreo general y recolección de muestras sólidas para pruebas en sistemas de alteración microbiana (SAM), muestras de sedimentos tomadas de áreas cercanas a los AMWD. Recolección de muestras líquidas (lixiviados, manantiales, pozos y ríos) en áreas cercanas a los AMWD, en la zona alta en la comunidad de Palomas y la zona del manantial El Ojo de Agua.

5.2.- Recolección de muestras líquidas

Durante las campañas de muestreo se recolectaron aproximadamente 35 muestras de agua, tanto superficial como subterránea. Estas muestras se recolectaron de sitios de interés por su ubicación geográfica con la finalidad de determinar valores de referencia para As y la calidad de potenciales fuentes naturales de agua presentes en las distintas zonas del área de estudio (Figura 12).

Los tipos de muestras de agua recolectadas corresponden a (Tabla 9): 7 muestras de lixiviados tomadas en la zona de los AMWD, 6 muestras de ríos, 2 muestras de agua de pozo y 6 muestras de manantiales. Asimismo, se recolectaron 13 muestras líquidas de distintos orígenes para realizar pruebas de composición isotópica (‰) de $\delta^{34}\text{S}_{\text{sulfato}}$ y $\delta^{18}\text{O}_{\text{sulfato}}$, cuya metodología se describe en la sección 5.2.4.

Tabla 9.- Muestras de agua recolectadas en el área de estudio y características del sitio de recolección correspondiente.

Tipo de muestra	Muestras líquidas	
	Núm. de muestras	Observaciones
Ríos	6	Muestras del río Chiquito, La Laja y Santa María
Lixiviados mineros	7	Zona de los AMWD 1, 2 y 4.
Manantiales	6	Zona donde se localiza la comunidad de Palomas y muestras del manantial El Ojo de Agua
Pozos	2	Pozo y noria de comunidad La Laja
Muestras para isotopía (líquidas)	13	Muestras de lixiviados, ríos, pozos y manantiales tomadas en zonas de interés

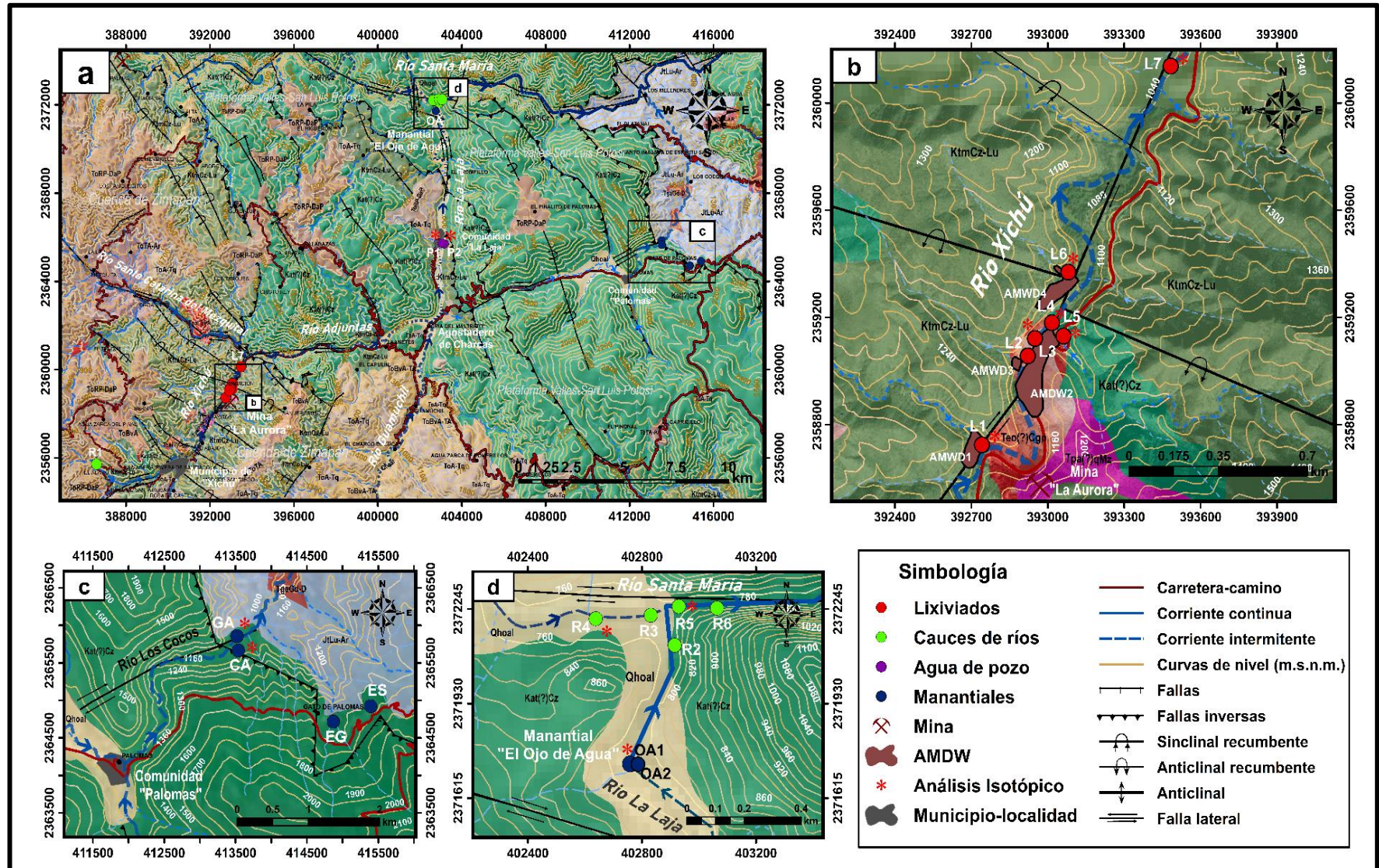


Figura 12.- (a) Ubicación de las muestras de agua recolectadas en el área de estudio considerando las zonas evaluadas. (b) Zona de disposición de los AMDW, (c) zona de manantiales de la comunidad Palomas y (d) zona del manantial El Ojo de Agua, río la Laja y su confluencia con el río Santa María.

Los valores de referencia para las concentraciones de As en el agua dentro del área de estudio se establecieron considerando la muestra del río Chiquito (R1). Esta muestra se recolectó cerca de la comunidad de El Álamo a 1,634 m.s.n.m., 8.5 km aguas arriba del área de los AMWD de la mina La Aurora y en cuya ubicación tiene su confluencia con el río Xichú después de la comunidad de Misión de Santa Rosa (Figura 12). El afloramiento del río Chiquito se encuentra en una zona geológica favorecida por fracturas en las rocas ígneas de tipo riolita porfídica-dacita porfídica (ToRP-DaP).

En este trabajo las muestras denominadas lixiviados son aquellas constituidas por el agua de lluvia infiltrada a través de los depósitos de residuos mineros y que por las características del sitio donde fueron recolectadas incluyen: agua de canales artesanales sobre los AMWD, agua de uso doméstico y mezclas de agua de río con infiltraciones a través de los depósitos de residuos mineros.

Las muestras de ríos y manantiales se tomaron de la parte media de los cuerpos de agua correspondientes. Para el caso de las muestras de pozo, estas fueron recolectadas a una profundidad ~ 10 m, que corresponde a la profundidad a la que se encontraba el nivel freático en el momento de la recolección. Las características y ubicación de las muestras de agua recolectadas en el área de estudio se presentan en la Tabla 10 y en el mapa de la Figura 12.

Para cada punto de muestreo se procedió a la recolección de 4 muestras de agua en recipientes de polipropileno de 250 mL. Cada fracción recolectada se utilizó para realizar los siguientes análisis:

- 5.2.1 Medición de parámetros fisicoquímicos (Muestras sin filtrar y sin acidificar).
- 5.2.2 Cuantificación de cationes y elementos traza en solución (Muestras filtradas con filtros para jeringa de nylon con poro de $0.45\ \mu\text{m}$ y acidificadas con ácido nítrico al 37% en campo).
- 5.2.3 Cuantificación de aniones en solución y alcalinidad (Muestras filtradas y sin acidificación).
- 5.2.4 Cuantificación de la composición isotópica (‰) de $\delta^{34}\text{S}_{\text{sulfato}}$ y $\delta^{18}\text{O}_{\text{sulfato}}$ (Muestras sin filtrar y sin acidificar).
- 5.2.5 Evaluación geoquímica-ambiental de muestras líquidas.

Tabla 10.- Ubicación geográfica y características de las muestras de agua recolectadas en el área de estudio (cf. Anexo 1).

Tipo de muestra	Etiqueta	Descripción del sitio de muestreo	Altitud (m.s.n.m.)	Ubicación geográfica (UTM)	
				X	Y
Lixiviados	L1	Muestra del canal artesanal de agua de lluvia para riego local, ubicado en la ladera del AMWD1.	1,120	392742	2358724
	L2	Muestra de lixiviado producido por infiltración de agua a través del AMWD2.	1,104	392922	2359056
	L3	Agua recolectada del río Xichú impactada por el escurrimiento de lixiviados de la pared del AMWD4	1,118	392958	2359158
	L4	Agua recolectada del río Xichú impactada por el escurrimiento lixiviados de la pared del AMWD2	1,093	392972	2359161
	L5	Agua de mina recolectada de la zona mineralizada de La Aurora, ubicada en la comunidad La Fundición.	1,140	393062	2359130
	L6	Muestra del canal artesanal de agua de lluvia para riego local, ubicado en la ladera del AMWD4.	1,100	393081	2359369
	L7	Agua del río Xichú impactada por la escorrentía de lixiviados ubicada 850 m aguas abajo del AMWD4.	1,041	393483	2360138
Agua de Pozo	P1	Muestra de agua potable de pozo de la comunidad de La Laja.	846	403068	2365735
	P2	Muestra de agua de noria (pozo artesanal) de la comunidad La Laja, a 100 m de muestra P1.	848	413488	2365725
Cauces de ríos	R1	Agua del río Chiquito ubicado cerca de la comunidad El Álamo a 8.5 km aguas arriba de AMWD1.	1,634	386596	2355721
	R2	Agua recolectada sobre el río La Laja, ubicado a 380 m aguas abajo del manantial El Ojo de Agua.	761	402933	2372130
	R3	Agua del río Santa María ubicada 100 m antes de su confluencia con el río La Laja.	765	402846	2372215
	R4	Agua del río Santa María ubicada 250 m antes de su confluencia con el río La Laja.	763	402614	2372157
	R5	Agua del río Santa María ubicada 100 m después de su confluencia con el río La Laja.	754	402929	2372254
	R6	Agua del río Santa María ubicada 200 m después de su confluencia con el río La Laja.	754	403063	2372233
Manantiales	OA	Manantial El Ojo de Agua, surgencia perenne sobre el cauce del río La Laja.	756	402758	2371729
	GA	Manantial Guayaba Agria (Zonas de acumulación de finos)	1,029	413520	2365858
	CA	Manantial El Carricillito (Zona agrícola)	1,162	413539	2365666
	EG	Manantial El Gato (Abrevaderos)	1,436	414872	2364717
	ES	Manantial El Sarro (Zona alta de Palomas). No se observó influencia de actividad humana o animal.	1,570	415394	2364923

5.2.1.- Medición de parámetros fisicoquímicos

Con la finalidad de determinar las características fisicoquímicas del agua presente en las distintas zonas a estudiar se realizó la medición en campo como en laboratorio, utilizando un equipo multiparámetros marca HANNA modelo HI9828. Los parámetros fisicoquímicos analizados fueron pH, E_H , conductividad eléctrica (CE), oxígeno disuelto (OD) y temperatura (T). En campo, los parámetros fisicoquímicos se midieron en zonas de acumulación de lixiviados cerca de los AMWD. Para el caso de las muestras de río, estas se realizaron en zonas de baja energía a profundidades de 10, 50 y 100 cm. Para las muestras de pozos se realizaron en recipientes de plástico y en el caso de los manantiales analizados, las mediciones se realizaron en la parte media y márgenes de manantial, a profundidades de 10, 50 y 100 cm.

5.2.2.- Cuantificación de cationes y elementos traza en solución

Se determinaron las concentraciones totales de cationes (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} y Mg^{2+}), así como de elementos traza (As, Pb, Fe, Mn, Al; Cu, Zn, Sr, Tl y Hg) en solución por medio de espectrometría de emisión atómica de plasma acoplada inductivamente (ICP-OES) en el Laboratorio Nacional de Biotecnología Agrícola, Médica y Ambiental (LAMBAMA). El equipo empleado fue un iCAP 7000 SERIES (Marca Thermo scientific). Las muestras analizadas fueron filtradas en el laboratorio con filtros de 0.2 μm y acidificadas con ácido nítrico al 37% gota a gota hasta un pH ~ 2 . Adicionalmente, se analizó la concentración de As usando el método de espectrometría de absorción atómica acoplado a horno de grafito (EAA-HG) utilizando un espectrómetro marca Perkin Elmer, Mod Analyst 200, PinAAcle 900T y validando las concentraciones usando el NIST-1643f con una concentración de As de $57.4 \pm 0.38 \mu g/L$.

5.2.3.- Cuantificación de aniones en solución y alcalinidad

La cuantificación de aniones en solución (F^- , Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- y PO_4^{3-}) se realizó usando un equipo de cromatografía de intercambio iónico Marca Thermo Scientific modelo Dionex ICS-5000⁺. Este análisis se realizó usando una columna cromatográfica para aniones modelo Dionex IonPacTM AS15 y una solución eluyente 28 mM de KOH, con un tiempo de análisis de 25 min. Se utilizó una solución estándar de aniones Dionex Seven Anion Standard II de la marca Thermo Scientific con una concentración en mg/L de F^- (20), Cl^- (100), SO_4^{2-} (100), NO_3^- (100) y PO_4^{3-} (200). Se generaron diluciones de este estándar para generar seis puntos en una curva de calibración con un intervalo de 2 a 40 mg/L para los aniones a analizar. La concentración del ion SO_4^{2-} en muestras en

las que la concentración era mayor a 50 mg/L se determinó mediante un método turbidímetro (Método 4-188, Eaton *et al.*, 2005). Esta cuantificación se llevó a cabo mediante la precipitación de BaSO₄, realizando una curva de calibración para concentraciones de 2-80 mg/L de SO₄²⁻, con un límite de detección de 2 mg/L (*cf.* Anexo 2).

Asimismo, en las muestras líquidas se determinó la alcalinidad total y la alcalinidad dada por CO₃²⁻ mediante una titulación con H₂SO₄, para esto se empleó el método 2320-A (Eaton *et al.*, 2012).

5.2.4.- Cuantificación de la composición isotópica (‰) de $\delta^{34}\text{S}_{\text{sulfato}}$ y $\delta^{18}\text{O}_{\text{sulfato}}$

La cuantificación de la composición isotópica (‰) de $\delta^{34}\text{S}_{\text{sulfato}}$ y $\delta^{18}\text{O}_{\text{sulfato}}$ se realizó en el Laboratorio de Isotopía Ambiental del Departamento en Geociencias de la Universidad de Arizona (Tucson, Arizona, USA). El análisis se llevó a cabo por el método de espectrometría de masas de relación isotópica (IRMS por sus siglas en inglés). El ‰ del isótopo estable de $\delta^{34}\text{S}_{\text{sulfato}}$ fue reportado con respecto a la Triolita del Cañón del Diablo (CDT), mientras que el ‰ de $\delta^{18}\text{O}_{\text{sulfato}}$ fue reportado con respecto al estándar VSMOW (Vienna Standard Mean Ocean Water). La toma de muestras para el análisis de isótopos estables se basó en la metodología propuesta por Clark y Fritz (1997).

5.2.5.- Evaluación geoquímica-ambiental de muestras líquidas

Los valores de los parámetros fisicoquímicos en conjunto con las concentraciones de cationes, aniones y elementos traza, se utilizaron para generar diagramas de Stiff y Piper usando el software de equilibrio químico AquaChem 3.7 (*Waterloo Hydrogeologic*). Se establecieron similitudes geoquímicas en las muestras de agua recolectadas en el área de estudio mediante pruebas de correlación de Pearson ($p < 0.05$), con esta información se dilucidaron los procesos fisicoquímicos de disolución/precipitación involucrados en la dispersión de As en las zonas de cuerpos de agua evaluados.

Asimismo, se realizó un análisis de componentes principales (ACP) para determinar la correlación entre las variables analizadas usando el software estadístico Minitab v.17. Para el ACP las concentraciones determinadas para cada variable analizada fueron convertidas a concentraciones milimolares y posteriormente se transformaron utilizando una función de potencia ($b_{ij} = x_{ij}^p$, con un valor de $p = 0.5$). Asimismo, se utilizaron dos criterios de inclusión para las variables químicas y fisicoquímicas: **(1)** sus valores deben estar por encima del límite de detección del método químico utilizado, y **(2)** el valor de la variable debe estar, al menos, en más del 20% de las muestras

analizadas. Además, se incluyeron elementos que se consideran marcadores geoquímicos de la alteración de residuos mineros y que se identificaron en fases mineralógicas, tales como Cu, Fe y Pb.

Utilizando los resultados del ACP, se estableció una clasificación del grado de contaminación de las muestras de agua considerando la metodología presentada por Martin (2000). Esta clasificación se generó mediante el cálculo del valor de componente principal (VCP) para cada muestra, considerando la diferencia entre el límite superior y el límite inferior. Esta diferencia sirvió para establecer los intervalos de contaminación con magnitudes de 1.5, 2 y 3 veces mayores a dicho valor (*cf.* Anexo 3).

Para cada muestra de agua también se calculó el porcentaje de error del balance de carga utilizando la base de datos WATEQ4F (Ball y Nordstrom, 1991), este porcentaje se calculó con el software PHREEQC (*Modelling software package versión 2.15*, 2008) y el imbalance de carga (IC) se calculó de acuerdo con lo establecido por Nordstrom et al. (2009). Asimismo, se calcularon los índices de saturación (IS) de algunas fases minerales presentes en las distintas zonas de los AMWD (núcleos y pared), sedimentos y costras presentes sobre el cauce del río Xichú (Ramos-Arroyo *et al.*, 2017). Estas determinaciones se realizaron con el software PHREEQC utilizando la base de datos Thermodem (Blanc *et al.*, 2012).

5.3.- Recolección de muestras sólidas

En las dos campañas de muestreo realizadas en el área de estudio se recolectaron muestras sólidas del área de los AMWD de la mina La Aurora, así como de sedimentos superficiales de arroyos impactados por los AMWD.

Las muestras sólidas de los AMWD de la mina La Aurora y sedimentos del río Xichú tomados en la parte inferior de los AMWD fueron recolectadas tomando en consideración la siguiente diferenciación de zonas (Figura 13):

- (1) **Zona de oxidación**- Terraza superficial del AMWD4
- (2) **Zona de oxidación-lixiviación**- Pared frontal del AMWD1 y 4.
- (3) **Zona de acumulación de lixiviados**- sedimentos en las partes bajas de los AMWD.

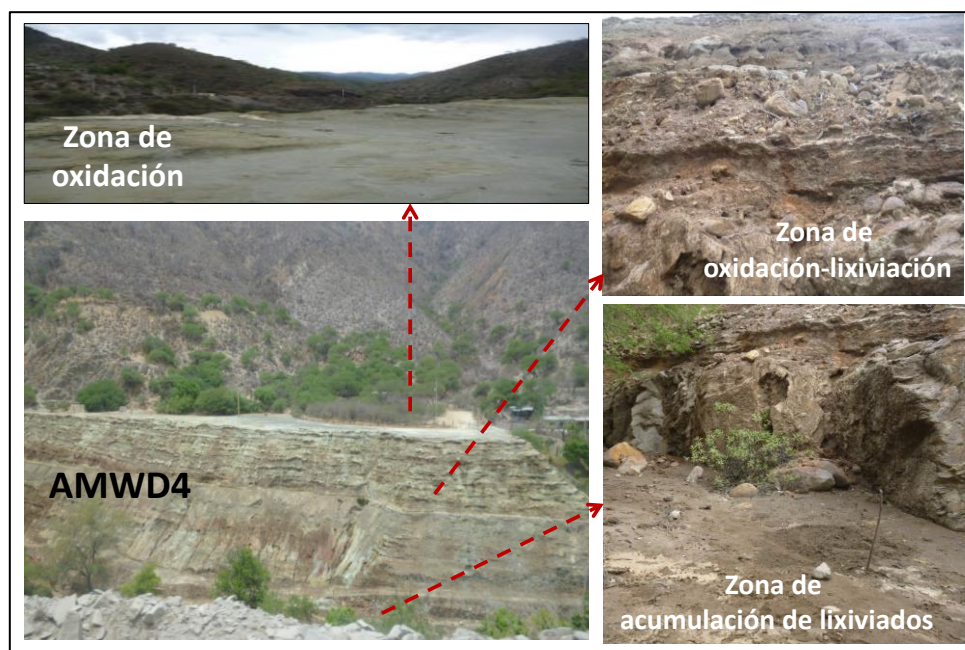


Figura 13.- Zonas de muestreo en los residuos de la mina La Aurora, foto representativa para la recolección de muestras en el AMWD4.

El AMWD4 es de vital importancia dado el volumen, ubicación con respecto al cauce del río Xichú (es el último depósito localizado aguas abajo en la zona de estudio) y a la proximidad de influencia de la población (cf. Anexo 4). Este depósito cuenta con una terraza de donde se obtuvieron tres núcleos utilizando una barra acanalada de acero (Figura 13).

Los núcleos se obtuvieron a profundidades de hasta 1 m para los núcleos 1 y 2 (N1 y N2, respectivamente); y hasta 36 cm para el núcleo 3 (N3). El número de muestras sólidas recolectadas en el área de estudio, así como sus características se presentan en la Tabla 11.

Tabla 11.- Tipo de muestras sólidas recolectadas en el área de estudio y observaciones de campo.

Muestras sólidas recolectadas en el área de estudio		
Muestras de residuos en la zona de los AMWD	3 muestras (Zona oxidada)	Zona de oxidación, reducción-lixiviación y acumulación de lixiviados
	6 muestras (Zona oxidación-lixiviación)	
	3 muestras (Zona de acumulación)	
Muestras de sedimentos	21 muestras	Cauce del sistema río Xichú-adjuntas-Guamúchil-La Laja hasta el manantial El Ojo de Agua y puntos de confluencia.
Muestras para aislamiento microbiano	6 muestras	Base de AMWD, sedimentos de ríos y área de manantiales.
Muestras para pruebas de isotopía	6 muestras	Muestras de residuos mineros y sedimentos de río.

Los núcleos se seccionaron verticalmente en horizontes, considerando las diferencias observadas en campo relativas a: color, textura, estructura y espesor (Figura 14). A cada horizonte recolectado

se realizó un análisis químico *in situ* con un equipo portátil de Fluorescencia de Rayos X (FRX) (Delta Professional Geochem Analyzer; OLYMPUS). Los análisis se realizaron bajo el modo denominado “Soil” el cual utiliza dos haces de rayos X con un voltaje de 40 keV y 15 keV. El tiempo para la adquisición de datos fue de un minuto (cf. Sección 5.4.3).

El análisis por FRX realizado en campo tenía como objetivo brindar valores de concentración de EPT que ayudaran a decidir de forma rápida y eficiente cuáles muestras eran de interés para su traslado al laboratorio. El muestreo se realizó de manera “dirigida” considerando un estudio previo de la topografía y acceso hacia el sitio utilizando el software Google Earth Pro, así como una revisión bibliográfica de los procesos mineros que se desarrollaron y la recolección de muestras en sitios de interés que evidencien los procesos fisicoquímicos que están ocurriendo en la zona de estudio.



Figura 14.-Nucleador de acero inoxidable utilizado para el muestreo de la zona oxidada del AMWD4.

Para evaluar la zona de oxidación-lixiviación, se recolectaron tres muestras de la pared de los depósitos AMWD1 (muestras PD1.1, PD1.2 y PD1.3) y AMWD4 (muestras PD4, PD4.1, PD4.2 y PD4.3). Estas muestras podrían representar las fases minerales primarias, o fases secundarias presentes, producto de los procesos de oxidación-lixiviación que ocurren en esta zona de los depósitos. Para estas muestras se tomaron en consideración perfiles observados en campo basados en color, textura y características físicas de la pared del depósito, frontal al cauce del río.

En la Tabla 12 se presentan las características de las muestras recolectadas en la zona de los residuos mineros de la mina La Aurora, en específico en las muestras recolectadas de los AMWD 1 y 4, mientras que su ubicación se presenta en el mapa de la Figura 15.

Tabla 12.- Características y ubicación de las muestras de núcleos de la terraza del AMWD4 y muestras de pared de los AMWD 1 y 4 (Fotografías de las muestras presentadas en Anexo 5).

Etiqueta	Sitio de muestreo	Características	Coordenadas (UTM)	
			X	Y
N1-HA	Núcleo 1 de terraza del AMWD4	Horizonte A (Profundidad: 0 – 37 cm)	393082	2359332
N1-HB		Horizonte B (Profundidad: 37 – 70 cm)		
N1-HC		Horizonte C (Profundidad: 70-100 cm)		
N2-HA	Núcleo 2 de la terraza del AMWD4	Horizonte A (Profundidad: 0 – 37 cm)	393021	2359269
N2-HB		Horizonte B (Profundidad: 37 – 37 cm)		
N2-HC		Horizonte C (Profundidad: 70-100 cm)		
N3-HA	Núcleo 3 de la terraza del AMWD4	Horizonte A ((Profundidad: 0 – 21 cm)	393026	2359265
N3-HB		Horizonte B (Profundidad: 21 – 36 cm)		
PD1.1	Pared del AMWD1	Conglomerado de residuos de color rojo	392742	2358725
PD1.2		Conglomerado de residuos de color negro		
PD1.1		Conglomerado de residuos de color amarillo		
PD4	Pared del AMWD4	Conglomerado compacto de coloración oscura	393085	2359291
PD4.1		Conglomerado de residuos de color rojo		
PD4.2		Conglomerado de residuos de color negro		
PD4.3		Conglomerado de residuos de color amarillo		

De igual manera, se recolectaron muestras de la zona de acumulación de lixiviados de los depósitos AMWD2, AMWD3 y AMWD4 (muestras SD2, SD3 y SD4, respectivamente). La obtención de muestras de sedimentos se realizó mediante la delimitación de la zona marcando un cuadrado de ~1 m por lado y ~10 cm de profundidad. El punto exacto de muestreo se definió seleccionando zonas con presencia de sedimentos finos debajo de los AMWD (Figura 15a) y con un análisis químico en campo empleando la FRX.

Asimismo, se recolectaron 26 muestras de sedimentos siguiendo el cauce del río Xichú-Adjuntas-La Laja en puntos de interés en un trayecto de ~25 km hasta el manantial El Ojo de Agua (Figura 15).

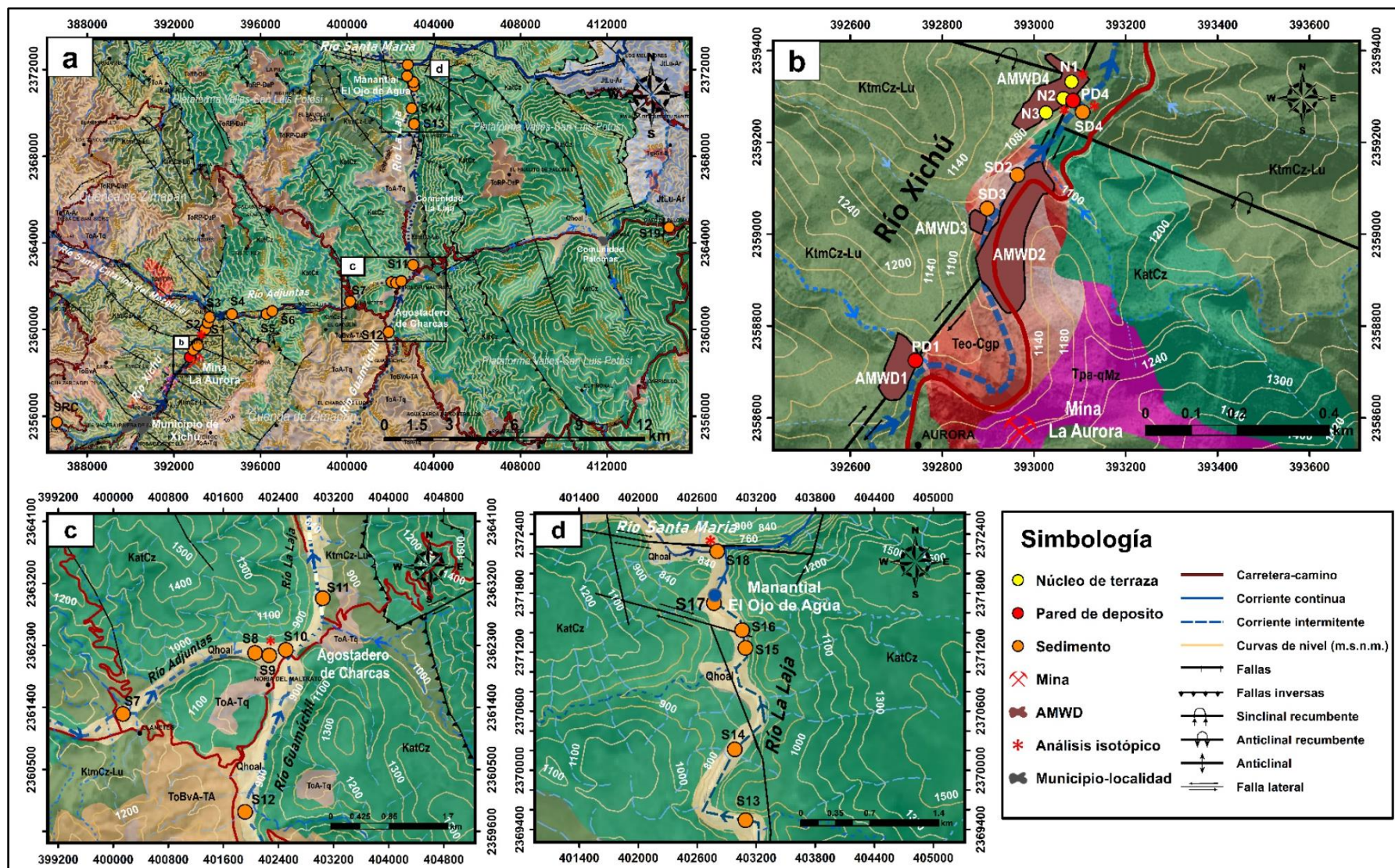


Figura 15.-Ubicación de las muestras sólidas recolectadas en el área de estudio (Núcleos de terraza, pared de residuos mineros, sedimentos de río y muestras para pruebas de isotopía).

Las muestras se tomaron cada ~ 500 m a partir de la base del depósito de residuos (AMWD4) y determinadas por la accesibilidad del terreno, haciendo muestreo en las zonas de bifurcación con otros ríos y en específico con el río Guamúchil, río Catarina y a 150 m antes de llegar al manantial El Ojo de Agua.

En cada punto de muestreo se utilizó una pala y un cucharón de acero inoxidable para realizar una recolección transversal de ~ 3 m de largo, ~ 20 cm de ancho y ~ 20 cm de profundidad. Se recuperó ~ 1 kg de muestra superficial después de hacerla pasar por una malla de 2 cm, la cual fue colocada en bolsas de plástico para realizar análisis por FRX (Figura 16).

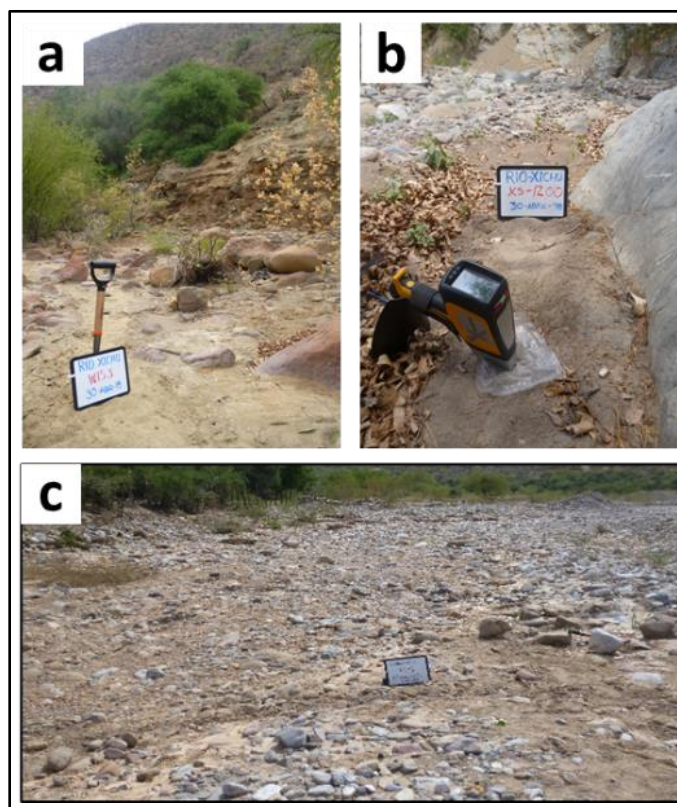


Figura 16.- Muestreo de sedimentos en (a) zonas de acumulación debajo de los AMWD, (b) zonas de acumulación sobre cauces de río y (c) recolección transversal en los cauces de río.

La recolección de muestras de sedimentos sobre el cauce del río Xichú se realizó en una temporalidad en la que éste no presentó flujo de agua. Se debe considerar que el cauce del río es alto en temporada de lluvias con una potencial avenida máxima en el muestreo realizado en el mes de junio (Martínez-Arredondo *et al.*, 2013). Las muestras fueron recolectadas con el objetivo de caracterizar los materiales finos que son arrastrados y describir los procesos de dispersión de EPT a través del cauce de los ríos. En la Tabla 13 se describen las características de las muestras de sedimentos recolectadas en el área de estudio.

Tabla 13.- Ubicación de los puntos de recolección de sedimentos de la zona de estudio (Fotografías de las muestras presentadas en Anexo 6).

Etiqueta	Características del sitio	Distancia a AMWD4 (km)	Altitud (m.s.n.m.)	Coordenadas (UTM)	
				X	Y
SRC	Zona sin influencia de residuos definida para confirmar el valor de fondo para As en sedimento.	~ 9.2 ↑	1,610	386596	2355721
SD2	Sedimento en la base del AMWD2	~ 0.3 ↑	1,112	392964	2359129
SD3	Sedimento en la base del AMWD3	~ 0.4 ↑	1,120	392898	2359056
SD4	Sedimento en la base del AMWD4	0	1,104	393106	2359266
S1	Sedimento a 850 m de AMWD4	~0.85 ↓	1,083	393487	2360147
S2	Sedimento a 1,200 m de AMWD4	~1.2 ↓	1,061	398894	2363399
S3	Sedimento sobre río Xichú (Puente de la comunidad Adjuntas)	~1.5 ↓	1,043	393652	2360573
S4	Sedimento aguas arriba de S5 (Zona de acumulación de finos)	~2.6 ↓	1,040	394683	2360714
S5	Sedimento sobre el río Xichú. Recolección transversal (Comunidad de Adjuntas)	~4.4 ↓	1,016	396283	2360716
S5.1	Sedimento sobre el cauce del río Xichú. Recolección longitudinal, cerca de la comunidad de Adjuntas.	~4.4 ↓	1,016	396283	2360716
S6	Aguas abajo de S5, cerca de La Virgen.	~4.5 ↓	970	396547	2360851
S7	Localidad Llanetes (cerca de El capulín).	~8.8 ↓	910	400140	2361305
S8	Zona de acumulación. Sobre la terraza de una parcela (-200 m de S9)	~11.3 ↓	884	402381	2362235
S9	Muestra sobre el cauce del río Xichú-Adjuntas. Próximo a la localidad Noria del Maltrato	~11.5 ↓	890	402605	2362269
CS9	Costras superficiales sobre los sedimentos, producto de procesos de desecación	~11.5 ↓	889	402605	2362269
CS9.1	Costra superficial, pieza puntual	~11.5 ↓	889	402605	2362269
S10	Zona de acumulación, parcela en terraza (+200 m de S9)	~11.8 ↓	892	402713	2362349
S11	Sedimento sobre La Laja (Confluencia entre río Xichú-Adjuntas y Guamúchil)	~12.5 ↓	867	403043	2362985
CS11	Costra tomada sobre el río la Laja cerca del punto XS3	~12.5 ↓	867	403043	2362985
S12	Muestra sobre el cauce del río Guamúchil	~15.1 ↓	908	401914	2359883
S13	Sedimento próximo a la comunidad la Laja-camino al manantial El Ojo de Agua	~18.7 ↓	795	403092	2369492
S14	Sedimento en la zona identificada como La nariz antes de llegar al manantial El Ojo de Agua	~19.8 ↓	774	402982	2370212
S15	Sedimento a 850 m aguas arriba de manantial El Ojo de Agua	~21 ↓	750	403091	2371243
S16	Sedimento a 400 m aguas arriba del manantial El Ojo de Agua	~21.6 ↓	716	403057	2371424
S16.1	Sedimento tomado a 50 m de S16	~21.8 ↓	716	403057	2371424
S17	Sedimento tomado a 150 m del manantial El Ojo de Agua	~24.5 ↓	713	402770	2371699
S18	Sedimento tomado en el cauce del río Santa María	~25.9 ↓	725	402803	2372225
S19	Sedimento recolectado en el manantial El Gato	~24.1 ↓	1,436	414872	2364717

Las muestras de residuos mineros y sedimentos que fueron seleccionadas en campo se trasladaron en bolsas de plástico al Laboratorio de Remediación Ambiental del Instituto de Metalurgia de la UASLP. Las muestras fueron colocadas en charolas de aluminio y se secaron a temperatura ambiente (72 h), posteriormente fueron pesadas, homogenizadas y una porción de éstas se colocó en resguardo como muestra testigo (~30% del peso total de la muestra). La parte restante se utilizó para llevar a cabo los siguientes análisis:

- 5.3.1 Cuantificación de pH, E_H y CE.
- 5.3.2 Cuantificación del potencial de neutralización y potencial de acidez.
- 5.3.3 Evaluación de muestras por análisis de fluorescencia de Rayos X (FRX).
- 5.3.4 Evaluación de muestras mediante difracción de rayos X (DRX).
- 5.3.5 Cuantificación de concentraciones totales de EPT por digestión ácida.
- 5.3.6 Análisis de sedimentos de río por microscopia electrónica de barrido (MEB-EDS).
- 5.3.7 Análisis de relaciones isotópicas para muestras sólidas.
- 5.3.8 Análisis estadístico.
- 5.3.9 Extracción secuencial selectiva para As.

5.3.1.- Cuantificación de pH, E_H y CE

Para cuantificar el pH de las muestras sólidas se siguió el protocolo establecido en la norma oficial mexicana NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004 (DOF, 2007). Para esto se colocaron 20 g de muestra de sedimento o residuos tamizados a 2 mm en contacto con 20 mL de agua desionizada y se agitó vigorosamente por 10 min. La calibración y medición de pH se realizó a 25 °C por lo cual no se necesitó corrección por temperatura. La suspensión de suelo se dejó sedimentar durante 10 min para separar los sólidos por filtración. El pH se registró con un potenciómetro de mesa Thermo Orion 420A+ marca Thermo Scientific. Las determinaciones de pH se realizaron por duplicado para cada muestra. En este volumen también se determinaron las condiciones fisicoquímicas de E_H (en mV) y CE (en $\mu\text{S}/\text{cm}$) utilizando un equipo multiparámetros marca HANNA modelo HI9828.

5.3.2.- Cuantificación del potencial de neutralización y potencial de acidez

Para determinar si las muestras de residuos mineros y/o sedimentos son generadores potenciales de DAM, se aplicó la prueba modificada de balance ácido base “Prueba de balance ácido-base para jales que contienen sulfuros de metales” establecida en la NOM-141-SEMARNAT-2003 (DOF, 2004). La prueba consiste en definir el balance entre los minerales potencialmente generadores de ácido (sulfuros) y aquéllos potencialmente consumidores de acidez (carbonatos de calcio principalmente). La relación entre los valores de potencial de neutralización y el potencial de acidez

permite evaluar si los jales contienen o no suficientes carbonatos de calcio para neutralizar la acidez generada por la oxidación de los sulfuros.

Para el cálculo del potencial de neutralización, en primera instancia se realizó una medición cualitativa de carbonatos para determinar el grado de reacción de acuerdo con la Tabla 14. Mientras que, en la determinación cuantitativa, el potencial de neutralización se expresa en kg de CaCO_3 /Ton de jales considerando el volumen de NaOH 0.1 N gastado (mL de NaOH) y el volumen total de HCl 0.1 N gastados (V_f mL de HCl) durante la prueba. El potencial de neutralización se determina mediante la ecuación 50 (DOF, 2004).

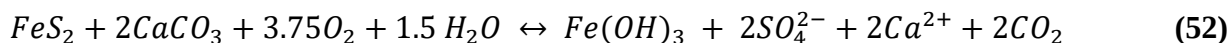
$$\text{PN} = ((V_f \text{ mL de HCl}) - (0.1 \times \text{vol. en mL de NaOH})/\text{g de muestra}) \times 50 \quad (50)$$

Tabla 14.- Grado de reacción de muestras y volumen de HCl adicionado para determinación del potencial de neutralización (DOF, 2004).

Grado de reacción (neutralización de carbonatos)	Volumen de solución HCl 0.1 N (mL)	
	Tiempo 0	Tiempo 2 horas
Nulo	1.0	1.0
Bajo	2.0	1.0
Moderado	2.0	2.0
Fuerte	3.0	2.0

La cuantificación del potencial de acidez de la muestra se realizó mediante la determinación de azufre total con base en la NOM NMX-B-400-1970. El porcentaje de azufre de sulfato ($\%S_{\text{sulfatos}}$) se calculó con base en el método NMX-B-021-1982. Se calculó el potencial de acidez como la diferencia entre $\%S_{\text{total}}$ y $\%S_{\text{sulfatos}}$, este valor se multiplicó por 31.25 (reacción 51); factor que se obtiene de la reacción de oxidación de pirita (reacción 52) (Skoulsen *et al.*, 2002):

$$\text{Potencial de acidez} = \%S \times 31.25 \quad (51)$$



De acuerdo con la estequiometría de la reacción 52, 1 ton de jales que contiene 10 kg de S (1%) requiere 31.25 kg de CaCO_3 para no producir acidez. El potencial de acidez es expresado como los kilogramos requeridos de CaCO_3 /ton de jales.

Con base en la NOM-141-SEMARNAT-2003, el cociente entre el potencial de neutralización y potencial de acidez se le denomina potencial de neutralización neto (PNN). Cuando el PNN es ≤ 1.2 indica que la muestra analizada es potencialmente generadora de DAM, por el contrario, un $\text{PNN} > 1.2$ indica que la muestra no es generadora de DAM (DOF, 2004).

5.3.3.- Evaluación de muestras por análisis de fluorescencia de Rayos X (FRX)

El análisis por FRX realizado en laboratorio permitió determinar las concentraciones de As, Pb, S, Fe, Al, Si, K, Ca, Mn, Cu, Zn y Sr en las muestras recolectadas en el DMX. El análisis se llevó a cabo colocando ~10 g de muestra, previamente homogeneizada, dentro de una bolsa de plástico. Posteriormente se colocó sobre el equipo portátil de FRX procurando que exista el menor espacio posible entre la ventana de análisis del equipo y la muestra contenida en la bolsa (Figura 17). La cuantificación de los elementos se realizó utilizando los modos de análisis “Geochem” y “Soil”. El área de análisis en la muestra correspondió a un círculo de 9 mm de diámetro según las especificaciones del equipo. Se determinó el porcentaje de error para las cuantificaciones de los elementos por FRX utilizando el material de referencia NIST 2710a. Asimismo, se evaluó la correlación entre las concentraciones de elementos determinados por FRX con las concentraciones obtenidas en las pruebas de digestión ácida analizadas por la técnica de ICP-OES.

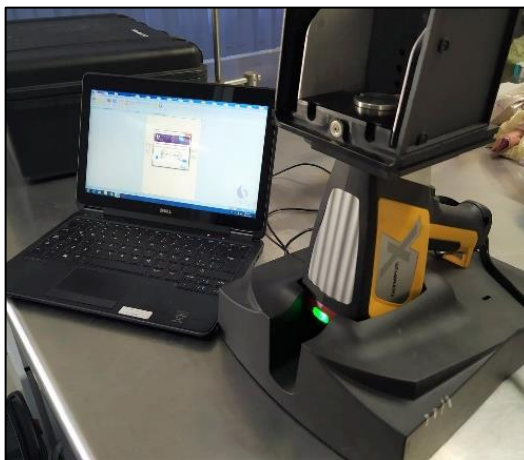


Figura 17.- Equipo de FRX utilizado para analizar la composición elemental de las muestras de sedimentos y residuos sólidos.

En las muestras de sedimentos recolectadas se determinó la distribución granulométrica empleando las mallas de 2 mm, 600 μm y 250 μm . Las mallas utilizadas definen las siguientes fracciones: $f1 > 2 \text{ mm}$; $600 \mu\text{m} < f2 < 2 \text{ mm}$; $250 \mu\text{m} < f3 < 600 \mu\text{m}$; y $f4 < 250 \mu\text{m}$. Sobre cada una de las fracciones granulométricas obtenidas se repitió el análisis por FRX con la finalidad de asociar los tamaños de partícula de las muestras con la incidencia de As y la migración desde los AMWD.

5.3.4.- Evaluación de muestras mediante difracción de rayos X (DRX)

La técnica de DRX es el método más útil para determinar la mineralogía de las muestras de residuos mineros y sedimentos, permitiendo identificar las fases minerales cristalinas que se encuentra en una cantidad $> 5\%$ en peso (Jambor, 1994).

Para esta técnica se utilizó un difractómetro de Rayos X (BRUKER D8 Advance). La identificación de los patrones de difracción obtenidos se realizó mediante comparación de los espectros con tarjetas JCPDS de la ICDD (Internacional Centre for Diffraction Data, por sus siglas en inglés) contenidas en la base de datos del equipo utilizado. En esta técnica, el haz de rayos X que bombardea la muestra es difractado y refleja los planos de la estructura cristalina. Este análisis se efectuó sobre muestras de sedimentos y residuos finamente molidas en un mortero de ágata (<44 μm). Se empleó el método de difracción de polvos con una fuente de radiación $\text{K}\alpha$ de Cu entre 10 y 90° con una variación de 2 θ de 0.02°, y un tiempo de análisis total de 21 min. Asimismo, se realizó un análisis semicuantitativo de fases por el método de relación de intensidad relativa (RIR). Este método se basa en escalar los datos que proporciona la DRX al de los minerales de referencia identificados usando la relación de intensidad y el área de los picos de difracción, el método calcula la concentración de los minerales identificados en porcentajes en peso (%w/w).

5.3.5.- Cuantificación de concentraciones totales de EPT por digestión ácida

La técnica de digestión total tiene por objetivo determinar la concentración total recuperable de As, Pb, Fe, Cu, Zn, Sr, Tl, Hg, Na, Sb y Se en muestras sólidas de residuos mineros y sedimentos en el área de estudio. Esta técnica se llevó a cabo mediante digestión ácida en un horno de microondas (CEM, Modelo MarsX5).

La digestión se realizó utilizando ~0.5 g de muestra tamizada a un tamaño de partícula <250 μm , este tamaño de partícula es de particular interés ambiental al ser más vulnerable a la erosión por acción del agua y el viento. Las muestras se pusieron en contacto con 8 mL de una solución de HNO_3/HCl en una relación 3:2 v/v. La mezcla se colocó en vasos de teflón y se introdujeron al sistema de digestión por microondas para ser digeridas con un control de presión de 180 psi por 10 min y una rampa de temperatura hasta 120 °C, con un enfriamiento de 5 min (Rodríguez-Hernández *et al.*, 2021). Las muestras digeridas fueron filtradas con jeringa a 0.2 μm con filtro de nylon y aforadas a 50 mL para ser analizadas posteriormente por ICP-OES (*cf.* Sección 5.2.2). Todas las pruebas se hicieron por duplicado y como control de calidad se usó un estándar de referencia NIST 2710a.

5.3.6.- Análisis de muestras sólidas por microscopía electrónica de barrido (MEB-EDS)

Se utilizó la técnica de microscopía electrónica de barrido (MEB) con el objetivo de identificar la presencia de fases minerales primarias y secundarias portadoras de EPT. Esta técnica se aplicó en muestras de residuos y sedimentos para observar su morfología y el tipo de asociación existente

entre las fases minerales portadoras, fases secundarias y la matriz mineral. La técnica de DRX, en conjunto con técnicas complementarias como MEB-EDS, son herramientas que favorecen el análisis de los procesos involucrados en la movilización de EPT, así como los factores que potencializan su movilidad en sitios mineros (Jamieson *et al.*, 2015).

Para este análisis se empleó un microscopio electrónico de barrido (MEB marca Philips, modelo XL30) equipado con un espectrómetro de rayos X de energía dispersa (EDS, por sus siglas en inglés) marca EDS modelo DX460. Las muestras analizadas corresponden a muestras de los AMWD, sedimentos de cauce de río y de costras de desecación. Las muestras fueron homogenizadas y montadas sobre pines de aluminio, para posteriormente ser recubiertas con carbón para mejorar la conducción de electrones, esto se realizó con la finalidad de mantener intacta la estructura de las partículas a analizar y asociar su morfología con procesos de intemperismo. Para el caso de las muestras de costras de desecación, la parte inferior de las mismas fue pulverizada y montada en pin. Las muestras fueron observadas bajo el modo de electrones retro dispersados (BSE, por sus siglas en inglés) empleando un voltaje de aceleración del haz de electrones de 20 kV. Además, se realizaron análisis químicos cualitativos y cuantitativos puntuales por EDS en puntos específicos de las muestras analizadas.

Con base en los resultados de EDS y DRX se sugirieron las fases minerales que podrían estar presentes en las partículas observadas al MEB. Esta se realizó considerando los porcentajes en peso (wt%) y porcentajes atómicos (at%) de cada elemento detectado en los análisis puntuales de EDS.

5.3.7.- Análisis de relaciones isotópicas para muestras sólidas

La cuantificación de abundancia relativa (‰) del isótopo $\delta^{34}\text{S}_{\text{sulfato}}$ en muestras sólidas se realizó utilizando la metodología mencionada en el análisis isotópico para muestras líquidas (*cf.* Sección 5.2.4). Las muestras analizadas corresponden a muestras del AMWD4, del cauce del río Xichú y del cauce del río Santa María. La abundancia relativa del isótopo de $\delta^{34}\text{S}_{\text{sulfato}}$ fue reportado con respecto a la Triolita del Cañon del Diablo (CDT).

5.3.8.- Análisis estadístico

Considerando las concentraciones de elementos mayores, elementos traza y parámetros fisicoquímicos medidos en las muestras de residuos y sedimentos, se realizaron pruebas de correlación de Pearson ($p < 0.05$) para establecer similitudes geoquímicas y posibles interacciones entre las variables analizadas. Asimismo, se realizó un análisis de componentes principales (ACP)

usando el software estadístico Minitab 17 (Minitab Inc. 2013). Para realizar el ACP, las concentraciones de las variables analizadas en las muestras sólidas fueron tratadas del mismo modo que los datos de las muestras líquidas (cf. Sección 5.2.5). Utilizando el ACP, se dilucidaron los principales procesos asociados a la dispersión de As y se calcularon los VCP para generar una clasificación del grado de contaminación de las muestras sólidas, similar al que se generó para las muestras de agua (cf. Sección 5.2.5). En esta clasificación se utilizó el valor de VCP calculado para establecer los intervalos de contaminación con magnitudes de 1.5, 2, y 3 veces al valor de la diferencia entre el límite superior y el límite inferior (cf. Sección 5.2.5).

Asimismo, se determinó el índice de geoacumulación (I_{geo}) para establecer una clasificación del grado de contaminación de las muestras sólidas por elemento considerando la metodología de Martin (2000). Para el caso de las muestras analizadas en este trabajo se determinó el I_{geo} para As, Pb, Cu y Zn, que son de importancia ambiental para la normativa mexicana (DOF, 2007) y canadiense (CEQG, 2003). Los valores base de cada elemento utilizados para determinar el I_{geo} se calcularon considerando la información proporcionada por el SGM cartas geoquímicas de Xichú F14-C36 y El carricillo F14-C37, con una $n=147$ distribuidas en un área comprendida entre las coordenadas UTM 383947.1 a 411940.1 dirección este a oeste y 2374853 a 2346722.8 dirección norte a sur (SGM, 2002, 2001).

La fórmula para calcular el I_{geo} es la siguiente:

$$I_{geo} = \ln \frac{[EPT]_{muestra}}{1.5 \times [EPT]_{base}} \quad (53)$$

Donde $[EPT]_{muestra}$ se refiere a la concentración total del elemento en la muestra y $[EPT]_{base}$ se refiere al valor base establecido para dicho elemento en el área de estudio.

5.3.9.- Extracción secuencial selectiva para arsénico

Los protocolos de extracción secuencial selectiva (ESS) consisten en la lixiviación sistemática por lote bajo condiciones controladas, en las que se emplean reactivos o extractantes con determinada selectividad y fuerza química. Este tipo de extracciones proveen información respecto a la distribución o especiación de los EPT en los diferentes componentes mineralógicos del suelo o de la muestra de interés, las cuales son susceptibles de ser disueltas por la acción específica de diferentes extractantes (Hlavay *et al.*, 2004). Además, la ESS ayuda a evaluar la solubilidad relativa de EPT simulando mecanismos de liberación que podrían ocurrir de forma natural en los diferentes receptores ambientales.

Para el presente estudio se propuso un protocolo específico para describir el fraccionamiento de As en las muestras de residuos y sedimentos que presentaron mayor concentración de este elemento (Tabla 15). El protocolo propuesto es una modificación de los publicados por diferentes autores (DOF, 2004; Dold, 2003; Keon *et al.*, 2001). Para esta técnica las muestras sólidas fueron homogeneizadas y tamizadas para trabajar con tamaño de partícula $<250 \mu\text{m}$. Se evaluaron las cantidades de material a emplear (3-5 g) con 50 mL de solución extractante en cada etapa, de tal forma que después del contacto con la solución extractante, se pudiera recuperar el residuo sólido de cada fracción. En todos los casos, la fracción sólida recuperada de cada etapa de extracción fue empleada para llevar a cabo su caracterización por DRX y FRX. Dado que ambas técnicas no son destructivas, se identificaron las fases minerales presentes después de la extracción de cada etapa, y el análisis químico de EPT en el sólido recuperado por FRX.

Tabla 15.- Protocolo de extracción secuencial selectiva implementado para muestras de residuos mineros y sedimentos recolectadas en el área de estudio.

Etapa	Fracción asociada	Procedimiento	Minerales disueltos preferentemente	Referencia
1	Fracción soluble (Sol)	Lavados consecutivos de 3-5 g de sólido con H_2O desionizada a pH 5.5 en agitación por 20 min (Hasta alcanzar una CE cercana a la del agua desionizada).	Fracción soluble en agua, preferentemente sulfatos.	DOF, 2004
2	Fracción intercambiable aniónica (Int-A)	1 periodo de 50 mL de NaH_2PO_4 1M en agitación por 24 h	As fuertemente adsorbido en los sitios funcionales de la superficie	Modificado de Keon <i>et al.</i> , 2001
3	(Oxi)hidróxidos de Fe amorfos (OHf-Am)	1 periodo de 50 mL de NH_4OH HCl 0.04 M aforado con CH_3COOH 25% v/v, 60°C por 4 h y agitación de 20 min	As adsorbido y/o coprecipitado en (oxi) hidróxidos amorfos de Fe (III)	Modificado de Dold, 2003
4	(Oxi)hidróxidos de Fe cristalinos (OHf-Cr)	1 periodos de 50 mL de NH_4OH HCl 0.4 M aforado con CH_3COOH 25% v/v, 96°C por 6 h y agitación de 20 min	As adsorbido y/o coprecipitado en (oxi) hidróxidos de Fe cristalinos	Modificado de Dold, 2003
5	Residual (Res)	Análisis químico y mineralógico por la técnica de FRX y DRX del residuo de la etapa previa.	As asociado a fases más recalcitrantes de la muestra.	Establecido en este estudio

En la fracción soluble (Sol) de esta ESS, se evaluó la liberación de los EPT unidos a fases mineralógicas solubles en agua, estos incluyen yeso, sulfatos u otros compuestos, y está basado en el procedimiento de la NOM-141-SEMARNAT-2003, en la cual se utiliza agua desionizada en equilibrio con CO_2 hasta un pH de 5.5 simulando agua meteórica (DOF, 2004). Para esta etapa se utilizó agua desionizada que presentó una CE $<5 \mu\text{S/cm}$, este valor sirvió de referencia para realizar extracciones secuenciales con volúmenes de 250 mL por lavado. Posterior a cada lavado se realizó la medición de la CE y se procedió con los lavados necesarios hasta alcanzar un valor de CE cercano al del agua desionizada. El volumen gastado de agua se utilizó para realizar las determinaciones del porcentaje de liberación de As por efecto del agua meteórica.

En la fracción intercambiable aniónica (Int-A) de la ESS, se determinó el contenido de As intercambiable por aniones de PO_4^{3-} , asociando la fracción extraída a aquella adsorbida no específicamente.

La fracción para evaluar la liberación de EPT ocluidos, adsorbidos y/o coprecipitados en compuestos de Fe(III) amorfos (OHF-Am), los cuales incluyen precipitados secundarios de Fe(III), tiene como objetivo propiciar la disolución reductiva de las fases amorfas de óxidos empleando 0.04 M de cloruro de hidroxilamina ($\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$) como agente reductor y aforando con ácido acético (CH_3COOH), esta etapa se realizó a una temperatura de 60 °C durante 4 h.

En la fracción asociada a fases cristalinas de óxidos de Fe(III) (OHF-Cr), la extracción de As se llevó a cabo empleando el mismo agente reductor que en la etapa de OHF-Am, pero en una concentración de 0.4 M de $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ a 96 °C durante 6 h.

Finalmente, la fracción residual (Res) generó información sobre los EPT asociados a fases minerales primarias y matrices de aluminosilicatos y cuarzo, y que no fue posible solubilizarlos con los diversos extractantes empleados previamente.

5.4.- Evaluación de la liberación de As usando consorcios reductores de hierro, arsenico o sulfato

5.4.1.-Aislamiento de consorcios microbianos del sitio de estudio

En el presente trabajo, se exploró la posibilidad de obtener microorganismos nativos presentes en los residuos mineros de la mina La Aurora o en sedimentos ubicados en las zonas circundantes impactadas por los mismos. Lo anterior, se realizó con la intención de determinar actividades metabólicas de hierro reducción (Fe-Red), arseniato reducción (As-Red) y sulfato reducción (SO_4^{2-} -Red) de los microorganismos que pudieran presentar resistencia a EPT, evaluando su desarrollo y el efecto que tiene en la movilización de As desde los AMWD.

Para realizar el aislamiento de consorcios microbianos se tomaron 6 muestras en zonas donde se observó acumulación de materia orgánica (presencia de vegetación, estancamiento de agua y/o zonas lodosas). Se recolectó ~1 kg de muestra de cada sitio con una pala de acero inoxidable, las muestras fueron colocadas en bolsas de grueso calibre para ser transportadas en hielera hasta el laboratorio de Remediación Ambiental del Instituto de Metalurgia.

En el mapa de la Figura 18 se presenta la ubicación de las muestras recolectadas para realizar el aislamiento microbiano. En específico, se tomaron tres muestras de diferentes puntos en la zona cercana a los AMWD (SCD1, SCD2 y SCD4), dos muestras de diferentes puntos del área de los

manantiales cercanos a la comunidad de Palomas (SCM1 y SCM2) y una muestra sobre el cauce del río La Laja, localizada ~ 1 km aguas arriba del manantial El Ojo de Agua (SCS1). En la Tabla 16 se presentan las características de cada sitio donde se recolectaron estas muestras.

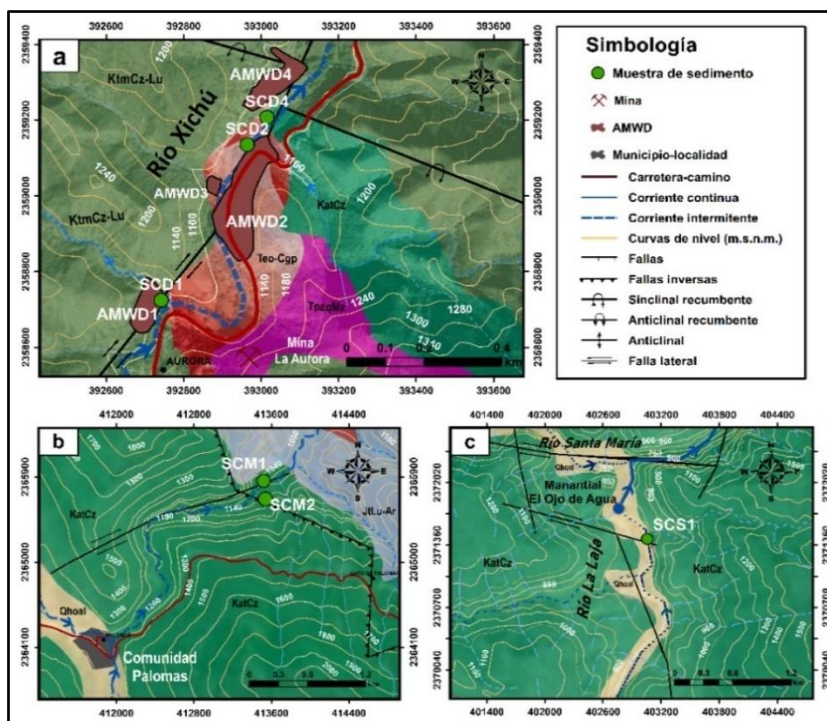


Figura 18.- Mapa general del área de estudio donde se presentan las zonas de recolección de muestras de sedimentos para el aislamiento microbiano.

Tabla 16.- Ubicación y características de las muestras de sedimentos recolectadas para realizar los aislamientos microbianos (Fotografías de las muestras presentadas en Anexo 7).

Etiqueta	Características de las muestras	Coordenadas (UTM)	
		X	Y
SCD1	Sedimento recolectado en la base del AMWD1	392742	2358724
SCD2	Sedimento recolectado en la base del AMWD2	392972	2359161
SCD4	Sedimento recolectado entre los AMWD 2 y 4	392958	2359158
SCM1	Sedimento recolectado en el manantial Guayaba Agria	413520	2365858
SCM2	Sedimento recolectado en el manantial El Carricillito	433540	2365656
SCS1	Sedimento recolectado sobre el cauce del río La Laja	403057	2371424

Una vez en el laboratorio, se realizó la cuantificación de las concentraciones totales de EPT mediante la técnica de FRX. Esto se realizó tomando una porción de ~10 g de cada muestra para posteriormente secarla a temperatura ambiente durante 72 h (cf. Sección 5.3.3).

Una porción de la muestra se utilizó para realizar el aislamiento de microorganismos con actividad Fe-Red, As-Red y SO_4^{2-} -Red. El aislamiento se realizó utilizando botellas serológicas de 125 mL en condiciones de anaerobiosis (cultivo microbiano), esta condición de anaerobiosis se evaluó utilizando resazurina (1 mM) como indicador (Figura 19).

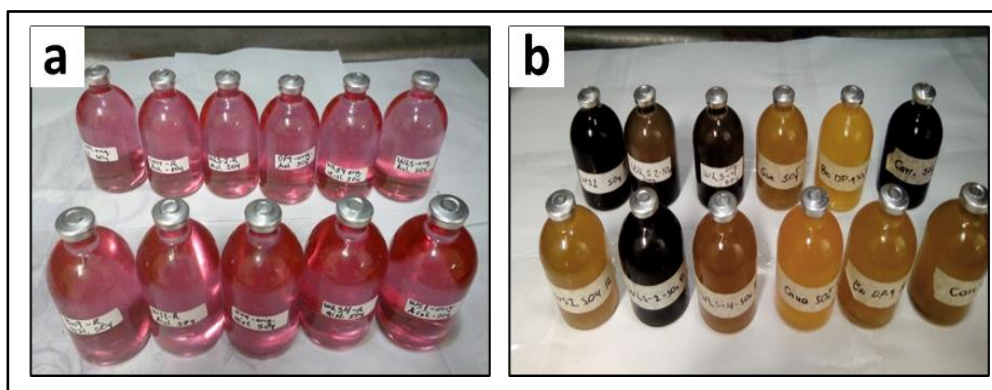


Figura 19.- Cultivos microbianos en los que se realizó el aislamiento, **(a)** inoculación inicial donde se observa el color rosado dado por la resazurina, **(b)** muestras después de 20 días de empezar el aislamiento.

En los cultivos microbianos se adicionaron 10 g de muestra de sedimento fresco y medio de cultivo Postagate con pH ~ 7 previamente esterilizado en autoclave durante 15 min a 120 °C. El medio de cultivo contenía lactato de sodio ($\text{NaC}_3\text{H}_5\text{O}_3$) como fuente de carbono (donador de electrones) y modificaciones en los compuestos para promover el desarrollo microbiano en cada actividad específica (Tabla 17). El medio esterilizado fue adicionado hasta llenar la botella serológica por completo. Estos cultivos fueron cerrados con tapones de neopreno y sellos de aluminio. Posteriormente fueron colocados a ~ 27 °C en una cámara ambiental con agitación manual cada 24 h. Se preparó un cultivo para cada actividad metabólica a evaluar generando un total de tres botellas para cada punto de muestreo (Tabla 17).

Tabla 17.- Medios de cultivo para aislamiento microbiano considerando la actividad metabólica.

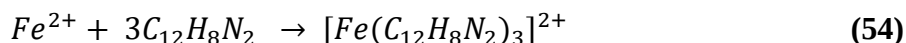
Cocentración de compuesto (mM)	Actividad microbiana		
	(Fe-Red)	(As-Red)	(SO_4^{2-} -Red)
Lactato de sodio - $\text{NaC}_3\text{H}_5\text{O}_3$ (26)	✓	✓	✓
Sulfato férrico - $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (0.3)	✓	-	-
Arseniato de sodio - $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (0.4)	-	✓	-
Sulfato de sodio - Na_2SO_4 (32)	-	-	✓
Molibdato de sodio - Na_2MoO_4 (25)	✓	✓	-
Resazurina - $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{NO}_4$ (1)	✓	✓	✓
Cloruro de amonio - NH_4Cl (1.8)	✓	✓	✓
Fosfato de potasio - KH_2PO_4 (2.9)	✓	✓	✓
Ácido ascórbico - $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ (0.5)	✓	✓	✓
Tioglicolato de sodio - $\text{C}_2\text{H}_3\text{NaO}_2\text{S}$ (0.8)	✓	✓	✓
Piruvato de sodio - $\text{C}_3\text{H}_3\text{NaO}_3$ (10)	✓	✓	✓
Extracto de levadura (1 g/L)	✓	✓	✓

Para los cultivos microbianos, en los cuales se evaluó la actividad Fe-Red, se adicionó Fe(III), como aceptor terminal de electrones, en forma de sulfato férrico ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$) (0.4 mM, ~ 22.4 mg/L de Fe). La solución madre preparada para incorporar el Fe(III) al medio de cultivo Postgate fue ajustada a $\text{pH} \leq 2.7$ con HCl 0.1 M (Esther *et al.*, 2015; Gounou *et al.*, 2010). En estos sistemas se inhibió la actividad SO_4^{2-} -Red empleando 25 mM Na_2MoO_4 (Patidar y Tare, 2005).

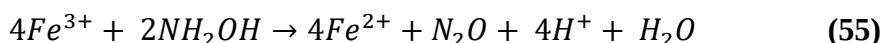
Para determinar la presencia de actividad hierro reductora (Fe-Red) en los cultivos microbianos, se evaluaron las concentraciones de Fe(III) y Fe(II) cada ~ 5 días durante un periodo de ~ 100 días. Aproximadamente 70 mL de medio de cultivo y aceptor de electrones se renovó cada 20 días. El medio de cultivo Postgate contenía los macronutrientes, el aceptor y donador de electrones correspondientes a la actividad evaluada (Tabla 17). Esto se realizó con la finalidad de promover la generación de biomasa (medida como sólidos suspendidos volátiles, SSV), la cual fue utilizada en las pruebas de los SAM (*cf.* Sección 5.4.2).

La reducción de Fe(III) a Fe(II) se evaluó por el método espectrofotométrico de 1,10-fenantrolina usando HCl e hidroxilamina (NH_2OH) para determinar la concentración de Fe total (Fe^{Total}). La solución reducida de Fe se hace reaccionar con 1,10- fenantrolina a $\text{pH} \sim 3.3$ para formar un complejo conformado por 3 moles de fenantrolina por cada mol de Fe(II) (reacción 54). El complejo formado fue determinado midiendo su absorbancia a 510 nm (Espectrofotómetro UV/Vis, Thermo SCIENTIFIC, Mod. GENESYS 10S).

La ecuación para la formación del complejo de Fe^{2+} es la siguiente:



Para obtener un resultado confiable en cuantificación de Fe^{Total} , todos los iones Fe^{3+} se deben reducir a Fe^{2+} . Esta reducción se alcanza usando un exceso de hidroxilamina:



La cuantificación de Fe(II) se realiza omitiendo la presencia del agente reductor (NH_2OH) y determinando únicamente el Fe reducido por el efecto microbiano. La cuantificación del Fe(III) se realizó por diferencias de concentraciones entre Fe^{Total} y Fe(II). Las curvas de calibración para la determinación de Fe^{Total} y Fe(II) se presentan en el Anexo 8 (Eaton *et al.*, 2012; Método 3500 E).

En los cultivos microbianos donde se evaluó la actividad As-Red, se adicionó medio de cultivo Postgate modificado y se empleó, como aceptor terminal de electrones, As(V) en forma de arseniato de sodio ($\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) en una concentración de 0.4 mM (~ 30 mg/L) (Briones-

Gallardo *et al.*, 2017). En estos cultivos se omitió la adición de Na_2SO_4 y se inhibió la actividad SO_4^{2-} -Red empleando Na_2MoO_4 a una concentración 25 mM (Patidar y Tare, 2005). Aproximadamente 70 mL de medio de cultivo y aceptor de electrones se renovó cada 20 días (Tabla 17).

Para esta actividad microbiana, debido a limitaciones técnicas para la especiación en solución y cuantificación de As, se empleó la producción de biomasa medida en forma de sólidos suspendidos volátiles (SSV) como parámetro indirecto del desarrollo microbiano. Esta medición indirecta de la actividad As-Red es una fuerte limitante a considerar para la discusión de resultados. En estudios posteriores se recomendaría medir directamente la concentración de las especies de As en solución con un método que no requiera dilución y digestión de muestra, como podría ser un método de electroforesis capilar (Ali y Jan, 2007; Huang y Whang, 1998).

La cuantificación de biomasa en forma de SSV se realizó con base en el método estándar 2540 E (Eaton *et al.*, 2012). Este método se basa en la calcinación de la materia orgánica a 550 °C, considera la cuantificación de peso constante de crisoles de porcelana y reportando la biomasa como mg SSV/L.

La biomasa en los cultivos microbianos con As-Red también se cuantificó de manera directa como mg SSV/L mediante la variación de la densidad óptica a 600 nm. Para esto, se generó una curva de calibración para determinar los SSV de manera directa en los SAM. Esto se realizó determinando la concentración de SSV en cultivos de As-Red utilizando el método 2540. Las determinaciones se hicieron cada 4 días durante ~28 días, tiempo previo antes de realizar el cambio de medio de cultivo. El valor de mg SSV/L se correlacionó con los valores de absorbancia determinados a 600 nm (Begot *et al.*, 1996; *cf.* Anexo 9).

La biomasa en los cultivos con As-Red se cuantificó durante los cambios de medio cada 20 días y al final de los 100 días que se mantuvo la evaluación. Para las determinaciones de absorbancia se utilizó como blanco el medio de cultivo Postgate. Los cultivos se mantuvieron con cambios de medio hasta ser utilizados en las pruebas de alteración microbiana (*cf.* Sección 5.4.2).

En los cultivos microbianos en los que se evaluó la actividad sulfato reductora (SO_4^{2-} -Red) se adicionó SO_4^{2-} en forma de Na_2SO_4 (4.5 g/L) como aceptor terminal de electrones y se analizó la actividad microbiana mediante la producción de H_2S utilizando el método turbidimétrico de Cord-Ruwish (1985). Las concentraciones de H_2S se determinaron cada ~5 días durante un periodo de

~100 días empleando un espectrofotómetro UV-VIS (Briones-Gallardo *et al.*, 2017). La curva de calibración se preparó en un intervalo de concentraciones de 0 a 26 mM de H₂S (*cf.* Anexo 10), empleando Na₂S•9H₂O a pH 7 con una solución 0.8 mM de tioglicolato de sodio (C₂H₃NaO₂S) (Mca. Bioxon).

El volumen utilizadó para cuantificar el H₂S (0.1 mL) fue remplazado por medio Postgate modificado para evitar la entrada de oxígeno al cultivo. Cada 20 días se reemplazaron ~70 mL de medio Postgate modificado y el aceptor terminal de electrones correspondiente (Tabla 17). La biomasa generada al final de 100 días fue utilizada en las pruebas realizadas en los SAM (*cf.* Sección 5.4.2).

Después del tiempo de evaluación de los cultivos con actividades Fe-, As- y SO₄²⁻-Red, se determinó como cultivo positivo (presencia de microorganismos) aquellos sistemas en los que se cuantificó la presencia de Fe(II) en el caso de la actividad Fe-Red, el desarrollo de biomasa en forma de SSV para la actividad As-Red y la producción de H₂S para la actividad SO₄²⁻-Red. Los cultivos positivos de consorcios específicos fueron empleados en las pruebas de SAM de residuos y/o sedimentos provenientes del área de estudio.

5.4.2. Evaluación de la especiación de As en sistemas de alteración microbiana (SAM)

Los sistemas de alteración microbiana (SAM) fueron utilizados para evaluar la disponibilidad/liberación de As por efecto de los consorcios microbianos aislados y sus actividades metabólicas específicas. Posterior a esta interacción en los SAM, las muestras se sometieron a una prueba de extracción selectiva para aniones (ESS), esto para evaluar los cambios en la especiación de As con respecto a una muestra que no fue alterada microbiológicamente.

Los procedimientos en SAM han sido diseñados para promover la oxidación natural de los sulfuros minerales y permiten evaluar la evolución del estado superficial en las muestras alteradas (Cruz *et al.*, 2001). En la Tabla 18 se presentan los escenarios propuestos para evaluar la alteración de muestras de los AMWD y sedimentos del área de estudio. En los escenarios de exposición se contemplaron solamente dos consorcios microbianos (CD1 y CD2), los cuales presentaron resultados favorables durante su aislamiento para las tres actividades metabólicas evaluadas (*cf.* Sección 8.1). Se generó un control abiótico (C_{Ab}) en el cual solo se adicionó agua desionizada estéril al SAM, así como un control endógeno (C_{End}) en el cual se adicionó el medio mineral con el donador de electrones (lactato de sodio, 26 mM) sin inóculo microbiano.

Tabla 18.- Escenarios propuestos para la realización de pruebas en SAM.

	1	2	3	4	5
Consorcios microbianos CD1 y CD2	Control abiótico	Control endógeno	Actividad Fe-Red	Actividad As-Red	Actividad SO₄²⁻- Red
Fuente de carbono	-	Sustrato orgánico soluble (lactato de sodio)			
Aceptor terminal de electrones	-	-	Fases minerales presentes en la muestra que contengan aceptores finales de electrones para el metabolismo microbiano por evaluar		
Tiempo de contacto (días)	0, 18	0, 18	0, 18	0, 18	0, 18
Muestras de núcleos de residuos mineros a evaluar	Muestras de núcleos N1 y N2		Muestras de los horizontes superficiales de cada núcleo (Etiquetas: N1-HA, N2-HA y N3-HA).		
Muestras de pared de residuos mineros a evaluar	Muestra de coloración negra PD4.2		Muestras de la pared de residuos del AMWD4 (Etiquetas: PD4.1, PD4.2 y PD4.3).		
Muestras de sedimentos de río a evaluar	Muestras SD3 y SD4		Muestras de sedimentos de río aledaños a los AMWD (Etiquetas: SD3, SD4 y S4).		
Total de SAM preparados	5	5	18	18	18
Parámetros por analizar después de la alteración		- pH - E_h - CE - H₂S	- Fe^{Total} - Fe(II) - Fe(III)		
Análisis de sólido recuperado de la alteración	Análisis de FRX y DRX después de la alteración.		Análisis de FRX y DRX después de la alteración, y entre cada etapa de la ESS.		

El procedimiento para alterar las muestras de núcleos de la terraza del AMWD4, pared frontal del AMWD4 y sedimentos del área de estudio, se realizó en botellas serológicas de 60 mL (Figura 19). En cada experimento SAM se agregaron 10 g de muestra sólida del residuo o sedimento a evaluar y 5-10 mL de cultivo microbiano recuperado de las botellas serológicas en donde se promovieron las actividades metabólicas de interés, este volumen corresponde a 800 a 900 mg SSV/L de biomasa del consorcio microbiano correspondiente (Escot-Espinoza; 2014). Asimismo, en los SAM se agregaron aproximadamente 25 mL de una solución estéril de agua desionizada (18.2 mΩ-cm) que contenía lactato de sodio (26 mM) como donador de electrones y resazurina como indicador de anaerobiosis (Figura 20a).

Para el caso específico de los SAM inoculados con consorcios con actividades de Fe-Red y As-Red, se inhibió la actividad SO₄²⁻-Red empleando 25 mM de Na₂MoO₄, el cual fue adicionado durante la preparación de la solución con lactato de sodio. Posteriormente los SAM fueron sellados con tapones de neopreno y sellos de aluminio, y se colocaron en incubación a 27° C dentro de una cámara ambiental con agitación manual diaria (Figura 20b). Los SAM alcanzaron condiciones anaeróbicas en un periodo de 24 a 48 horas evidenciado por el cambio de coloración asociada a la resazurina. El tiempo total de contacto entre los microorganismos y el sólido fue de aproximadamente 18 días (Briones-Gallardo *et al.*, 2017; Escot-Espinoza, 2014). Al final del

tiempo de contacto, los SAM se filtraron utilizando un papel filtro marca Whatman No. 5 (Figura 20c). El sobrenadante de cada SAM fue recuperado y utilizado para determinar parámetros como pH, E_H , CE y concentraciones de Fe^{Total} , $Fe(III)$, $Fe(II)$ y H_2S .

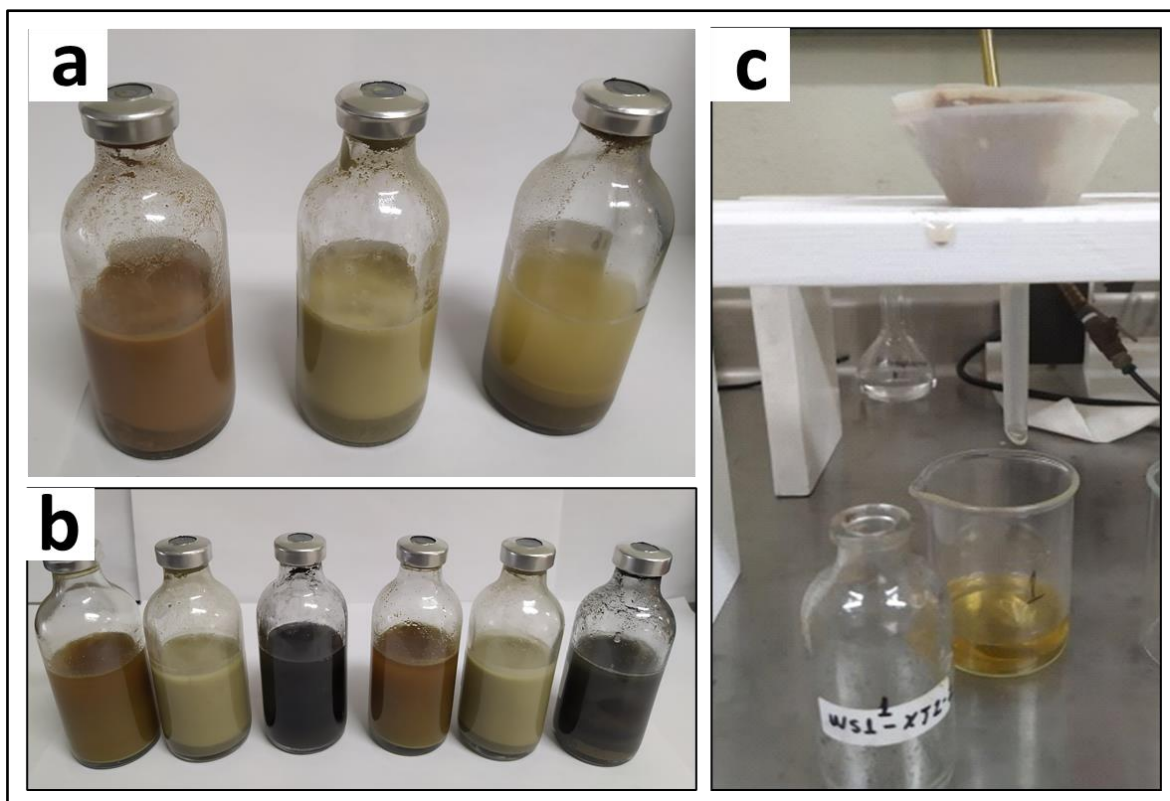


Figura 20.- (a, b) Fotografías del montaje de los SAM y **(c)** filtrado de SAM después del tiempo de contacto correspondiente.

La fracción sólida recuperada de cada SAM se secó a 40° C durante 24 h para realizar una caracterización mineralógica por las técnicas de FRX y DRX (*cf.* Sección 5.3.3, 5.3.4). Adicionalmente, en el sólido recuperado de los SAM se realizaron pruebas de ESS aniónica (*cf.* Sección 5.3.9).

Se compararon los resultados de la ESS aniónica de las muestras sin alteración microbiana con respecto a la muestra alterada con los consorcios microbianos para determinar los cambios en las concentraciones de As liberado y las fases minerales presentes en cada etapa. Los resultados de la ESS para los SAM y las muestras que no presentaron alteración microbiana se presentan en conjunto en la sección de resultados.

La Figura 21 muestra un resumen de los SAM evaluados en el presente trabajo para determinar el efecto microbiano en la especiación de As en muestras específicas del AMWD4 y sedimentos.

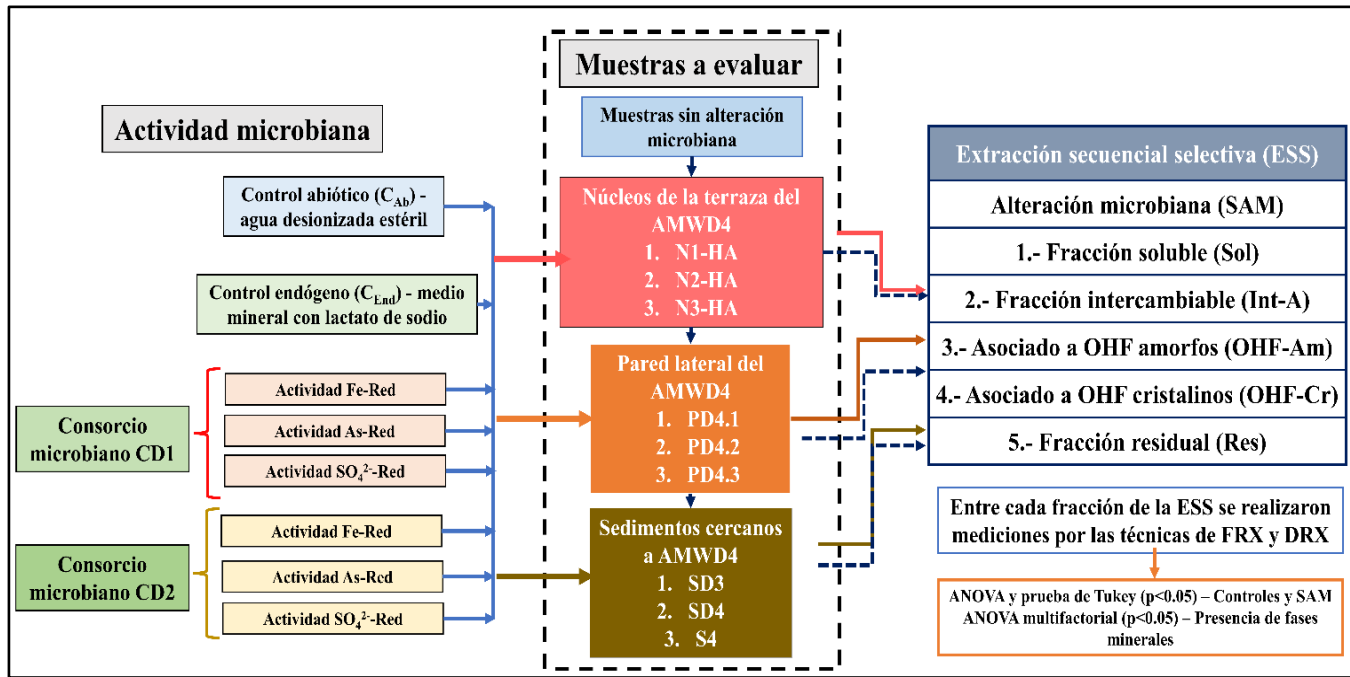


Figura 21. Diagrama de flujo donde se presentan las características de los SAM realizados para evaluar el efecto microbiano en las muestras sólidas recolectadas en la zona de los AMWD.

5.4.3 Análisis estadístico

Se evaluó la variación en los aislamientos de las distintas actividades microbianas mediante pruebas de análisis de varianza (ANOVA) y prueba de Tukey ($p < 0.05$). Esta prueba permitió determinar las diferencias entre los consorcios microbianos aislados de los distintos sitios de muestreo.

Para los SAM, se realizó un ANOVA multifactorial ($p < 0.05$) para establecer el efecto de la alteración microbiana sobre las variaciones en los porcentajes de las fases minerales presentes. Esto se realizó considerando la actividad metabólica y las distintas etapas de la ESS. El análisis se realizó en el software estadístico Minitab v.17 utilizando los resultados de FRX en la ESS de los SAM y la ESS de las muestras no alteradas microbiológicamente.

Resultados y discusiones

6.- Cuerpos de agua impactados por la presencia de arsénico: su caracterización y evaluación.

Durante las campañas de muestreo realizadas en este trabajo se recolectaron muestras de agua de distintos cuerpos receptores ubicados en el área de estudio. Las muestras de agua se clasificaron en 4 grupos en función del tipo de cuerpo de agua recolectado, los cuales corresponden a:

1. Lixiviados (L1-L7).
2. Cauces de ríos (R1-R6).
3. Agua subterránea de pozos (P1 y P2).
4. Manantiales (OA, GA, EC, ES y EG).

En la Tabla 19 se muestran los resultados de los parámetros fisicoquímicos, las concentraciones de cationes y aniones, así como las cuantificaciones de elementos mayores y elementos traza en cada muestra de agua.

Se observó que el grupo de muestras de lixiviados de DAM recolectados en la zona del AMWD4 es un grupo impactado por la presencia de As (Tabla 19). Este grupo de lixiviados presentó una concentración promedio de As de $124.3 \pm 117 \mu\text{g/L}$ ($n=7$), con concentraciones que van de 47 hasta $373 \mu\text{g/L}$. El pH varió de 1.8 a 6.9, con un promedio de 5.2 ± 2.1 ($n=7$). Las muestras L3 y L4, fueron las más ácidas con pH de 1.8 y 2.6, respectivamente. y CE de 8,480 y 2,868 $\mu\text{S/cm}$, respectivamente. Estas muestras L3, y L4, se caracterizaron también por presentar las más altas concentraciones de As, Pb, Fe, Cu, Zn, Sr y Al. Lo anterior, podría estar asociado a los mecanismos de disolución ácida de los residuos mineros y migración de iones solubles hacia el cauce del río Xichú (Ramos-Arroyo *et al.*, 2017; Carrillo Chávez *et al.*, 2014). La mayor concentración de As fue de $373 \mu\text{g/L}$ (L2) y corresponde a una muestra recolectada sobre el cauce del río Xichú, cerca del AMWD2.

Asimismo, el grupo de lixiviados se caracterizó por presentar: potencial redox entre 239 y 606 mV con un valor promedio de 390 ± 110 . La conductividad eléctrica varió de 691 hasta 8,480 $\mu\text{S/cm}$ con un promedio de $2,432 \pm 2,776$; y las concentraciones de oxígeno disuelto varió de 0.5 y 10.7 mg/L, con un promedio de $4.9 \pm 3.2 \text{ mg/L}$ ($n=7$).

El mapa de la Figura 22 se muestran las características fisiográficas del área de estudio y la ubicación espacial de las distintas muestras de agua recolectadas. Asimismo, el mapa muestra una clasificación de las muestras con respecto al valor guía de As establecidos por la WHO (10 $\mu\text{g/L}$ de As) y el límite máximo permisible del DOF (25 $\mu\text{g/L}$) para agua de consumo humano.

Tabla 19.- Parámetros fisicoquímicos y concentraciones de cationes, aniones y elementos traza en diferentes tipos de muestras de agua recolectadas en el área de estudio.

		Muestras de agua																						
		Lixiviados							Ríos						Pozos		Manantiales							
Variable		L1	L2	L3	L4	L5	L6	L7	R1	R2	R3	R4	R5	R6	P1	P2	OA1	OA2	GA	CA	EG	ES	LDM ³	Valor guía ⁴
T	(°C)	31.2	28.6	19.9	21.3	44.9	21.5	26.4	27.2	27	31.5	32.3	28.6	27.9	24.9	24.7	27.9	27.2	24.5	20.9	17.9	17.7	-	-
pH	-	6.6	6.1	1.8	2.6	5.9	6.7	6.9	6.2	6.3	7.2	6.7	7.6	7	6.5	6.6	6	6.2	7.1	6.8	6.9	6.9	-	6.5 a 8.5 ^{DOF}
E _H ¹	mV	355	382	606	380	416	239	355	406	402	193	377	215	397	343	396	10	359	379	349	362	374	-	-
OD	mg/L	10.7	4.3	3.5	6.4	0.5	3.1	6.3	4	2.8	4.1	6.4	2.3	4	5.1	3.2	3.2	4.2	5.2	4.2	4.8	6	-	-
CE	µS/cm	697	1,234	8,480	2,868	1,954	691	1,102	810	829	1,016	1,008	970	840	436	466	967	825	600	668	466	456	-	-
Ca ²⁺	mg/L	73.8	169.6	314.4	69.2	205.6	86.3	157.6	27.4	110.5	53.3	108.5	113.5	88.5	63.2	67.1	113	112	30.4	76.4	73.6	72.8	0.03	-
Mg ²⁺		17.6	28.7	33.7	11.3	40.9	10.1	26.9	5.6	23.8	15.2	35.3	27.7	25.3	9.2	9.8	27.5	24.6	37.4	37.3	18.1	25.2	0.02	-
Na ⁺		22.6	29.6	31	21.8	42.3	20.1	29.6	6.6	6.8	4.5	8.5	11	7.1	8.2	8.3	10.6	7.1	0.4	0.9	<0.02	<0.02	0.02	200 ^{DOF}
K ⁺		5.1	6.4	2.6	6.8	22.2	7.2	5.3	1.7	2	1.5	7.1	2.7	4.6	12.3	3.3	2.5	3.1	1	0.9	1.8	1.3	0.12	-
Cl ⁻		21.6	80.7	92.2	75	30.5	68.1	116	<0.2	<0.2	50.5	<0.2	55.6	<0.2	20.7	<0.2	14	<0.2	19.4	18.7	<0.2	<0.2	0.2	250 ^{DOF}
NO ₃ ⁻		<10	<10	98.2	53.1	11.4	10.1	31	75	<10	13	<10	<10	<10	<10	18.7	17.6	<10	42	<10	<10	<10	10	50 ^{WHO} , 44.2 ^{DOF}
HCO ₃ ⁻		126.4	206.4	<10	<10	172.9	57.6	215.8	110.2	248.4	61.4	215.7	229.2	270.5	233.6	282.2	265.4	263.7	206.4	250.1	350.5	274.2	10	-
CO ₃ ²⁻		15.5	18.1	<10	<10	18.1	22.8	12.9	12.9	20.6	10.7	15.5	12.1	12.9	10.3	7.7	15	18.1	5.2	2.6	10.3	15.5	10	-
SO ₄ ²⁻		140	415	686	150	436	287	327	4	139.9	118.4	310.6	180.5	175.8	37.4	41.3	206.7	164.1	17.4	7.5	14.6	20	0.2	400 ^{DOF}
Si ^{Tot}		18.9	16.7	29.5	8.4	18.9	6.9	15.3	23.3	32.4	3.7	20.3	8.4	17	20.5	21.2	8.5	16.2	9.6	8.1	9.1	7.6	0.02	-
As	µg/L	164	373	69.3	34.4	93.6	47	89	24.7	45	17.5	14.7	44.8	47.2	26.9	23.2	121	81.5	28.2	43.2	9.1	5	3	10 ^{WHO} , 25 ^{DOF}
Hg		18.1	19.6	18	39.7	37.4	<10	33	33	23.4	17.7	36.9	<10	<10	<10	24.6	<10	33	22.2	32.6	22.3	<10	10	6 ^{WHO} , 1 ^{DOF}
Tl		14.5	<10.3	918	16.5	21.1	73	22.3	24.7	22.7	18.7	30.4	26.8	16.7	12.4	19.3	49.1	23.6	15	21.6	17.1	18.7	10.3	13 ^{EPA}
Pb		<5	<5	27.4	6.9	<5	6.9	9.5	<5	<5	5.7	<5	27.5	<5	8.3	5.2	55.2	<5	<5	<5	<5	<5	5	10 ^{WHO} , DOF
Fe		<6.2	<6.2	1,214	100	11	33.6	<6.2	33.7	43	10.4	<6.2	16.4	<6.2	<6.2	8.2	<6.2	17.9	<6.2	7.65	<6.2	<6.2	6.2	300 ^{DOF}
Cu		<11.9	<11.9	2,559	25.1	35.5	16.2	<11.9	<11.9	<11.9	<11.9	<11.9	<11.9	<11.9	6.1	6.6	<11.9	<11.9	<11.9	<11.9	<11.9	<11.9	11.9	2 000 ^{WHO}
Zn		<5	22.4	12,924	52	314	11.5	<5	5.3	<5	14.7	<5	46.4	<5	<5	8.5	12.2	<5	8.4	<5	<5	<5	5	3000 ^{WHO} , 5000 ^{DOF}
Sr		579	1,054	436	1,107	2,042	380	1,105	191	924	602	1,220	656	949	294	312	1,211	958	67	65	95	62	3.4	4000 ^{EPA}
Al		5.6	11.4	16,356	303	23.6	24.7	<5	10.7	12.8	7.8	<5	36.1	<5	<5	<5	14.8	5.2	13	26.3	<5	<5	5	200 ^{DOF}
Sb		15.6	16.2	34.2	64	21.2	69.2	20.1	17.7	16.4	28.4	15.6	57.3	14.6	13	15.8	43	13.4	11.8	15.4	12.2	11.4	9.7	20 ^{WHO}
Se		<7.3	<7.3	14	15.4	10.2	14.6	11.3	11	8.32	14	<7.3	15.3	<7.3	<7.3	<7.3	14.2	<7.3	16.5	<7.3	<7.3	21.6	7.3	40 ^{WHO}
BE ²	%	6.2	-9.0	47	15.3	13.7	-21	-11.7	-16.7	6.5	-11.3	-6.1	-3.7	-8.6	-6.4	-11.9	-5.8	2.0	-3.5	18	-7.7	8.1	-	-

¹El potencial redox es reportado con respecto al electrodo estándar de hidrógeno (mV).

² BE (%): Balance de cargas eléctricas (Porcentaje de error calculado en PHREEQC Modeling software v. 2.15, 2008).

³LDM: Límite de detección del método (LDM).

⁴Valor guía: valores límite para agua de consumo humano establecidos por la World Health Organization (WHO 2017), Normativa Mexicana (DOF 2001) y The Environmental Protection Agency (EPA 1980).

En la Figura 22b, se presentan las muestras de lixiviados asociados a los AMWD (L1-L7), las cuales superan los 25 $\mu\text{g/L}$ de As. En este agrupamiento se encuentra la muestra L5 recolectada de una toma domiciliaria próxima al AMWD4 y que es empleada para servicios sanitarios y de limpieza. La muestra L5 corresponde a una muestra de agua de mina proveniente de la zona inundada y se caracterizó por presentar una CE de 1,954 $\mu\text{S/cm}$ y concentraciones de 94 $\mu\text{g/L}$ de As; 436 mg/L de SO_4^{2-} , así como la más baja concentración de OD (0.5 mg/L).

Por otro lado, la muestra R1 se recolectó sobre el cauce del río Xichú, aguas arriba de los AMWD, y se caracterizó por presentar un pH de 6.2, E_H de 406 mV, CE de 810 $\mu\text{S/cm}$ y OD de 4 mg/L, así como un bajo contenido de SO_4^{2-} (4 mg/L). Estos valores, permitieron establecer a la muestra R1 como valor de referencia de un cuerpo de agua no impactado por los residuos mineros. Esta muestra presentó una concentración de As de 24.7 $\mu\text{g/L}$ (Figura 22a). Esta concentración de As está por arriba del valor guía establecido por la WHO (2017) pero cerca del límite máximo permisible definido en la normativa mexicana.

En el extremo opuesto, aguas abajo a ~ 25 km de la zona de disposición de los AMWD, se encuentran las muestras de los cauces de ríos (R2-R6). Estas muestras fueron tomadas sobre el cauce del río La Laja después del manantial El Ojo de Agua, considerando la confluencia del río La Laja con el río Santa María (Figura 22d). En estas muestras se observaron valores de pH que van de 6.3 a 7.6 con un promedio de 6.9 ± 0.4 ; valores de E_H que va de 193 a 402 con promedio de 316 ± 103 mV; CE que van de 829 a 1,016 $\mu\text{S/cm}$ con un promedio de 932 ± 91 $\mu\text{S/cm}$ y concentraciones de OD relativamente bajas que van desde 2.3 hasta 6.4 mg/L, con un promedio de 3.9 ± 1.5 % ($n=5$). Estos valores determinan la calidad de agua con los aportes de la roca madre por donde circula el río Santa María. En el punto de confluencia del río Santa María con el río Xichú se observa el aporte de iones a través de la variación de la CE.. Los valores de CE del río Xichú disminuyen de un valor promedio de $1,012 \pm 5.6$ $\mu\text{S/cm}$ (para R3 y R4) hasta un valor promedio de 905 ± 90 $\mu\text{S/cm}$ (R5 y R6), después de la confluencia (Figura 22d).

Las concentraciones de As del grupo de agua de cauces de ríos se encuentran por arriba del valor guía establecido por la WHO. Estas muestras presentaron concentración de As que van de 17.5 a 47.2 $\mu\text{g/L}$, con una concentración promedio de 33.8 ± 16 $\mu\text{g/L}$ ($n=5$).

En específico, en el manantial El Ojo de Agua se recolectaron dos muestras con dos condiciones climáticas diferentes. La primera muestra (OA1) coincidió con un día seco y la segunda (OA2) con un día de lluvia. El manantial El Ojo de Agua (OA) presentó concentraciones de As en rango de 81.5 a 121 $\mu\text{g/L}$ (Tabla 19). Asimismo, se determinó una concentración de 45 $\mu\text{g/L}$ de As en el cauce del río La Laja después del manantial El Ojo de Agua (R2), concentración que se mantiene después de la confluencia con el río Santa María (muestras R5 y R6 con 44.6 y 47.2 $\mu\text{g/L}$, respectivamente). Lo anterior, indica que la concentración de As en el río La Laja después del manantial El Ojo de Agua va disminuyendo hasta alcanzar una concentración promedio por efecto de dilución de $46 \pm 1.7 \mu\text{g/L}$. En este caso, las muestras del manantial El Ojo de Agua, en conjunto con la muestra R2 y las muestras después de la confluencia con el río Santa María, están por encima del LMP- de As para agua de consumo humano (Figura 22d). El efecto de dilución no es suficiente para disminuir la concentración de As que fluye hacia el río Santa María después de la confluencia con el río La Laja, lo que indica que el As presente en el manantial El Ojo de Agua podría estar impactando receptores ambientales en otras áreas.

El E_H de las muestras del manantial el Ojo de Agua (OA1 y OA2) fue de 10 y 397 mV, respectivamente. Su respuesta a la perturbación por precipitación pluvial es fundamental para entender la presencia de As en este manantial. El pH promedio entre las muestras fue de 6.1 ± 0.1 por lo que este no parece ser parámetro de respuesta rápida al evento (Tabla 19).

Otro de los parámetros que ofrecen una respuesta rápida a la perturbación por evento reciente de lluvia en el OA corresponde a la concentración de As. Al respecto, las dos muestras del OA están por encima del límite máximo permisible y valor guía para agua de consumo humano. Se observó que el As disminuye de 121 $\mu\text{g/L}$ en día seco a 81.5 $\mu\text{g/L}$ en un día con evento de lluvia. Lo anterior, se pudo observar con la concentración de otros iones en solución como Pb, Al, Zn y Sr, que disminuyeron de 55.2 a <5 ; 14.8 a 5.2; 12.2 a <5 y 1,211 a 958 $\mu\text{g/L}$, respectivamente. Sin embargo, la concentración de Fe aumentó de <6.2 a 17.9 $\mu\text{g/L}$ (Tabla 19), esto implica el aporte de fuentes de Fe al manantial asociado al evento de lluvia. En época de secas (OA1), se establecen condiciones que incrementan las concentraciones de As en el sitio, asociados a valores bajos de E_H (10 mV) y OD (3.2 mg/L).

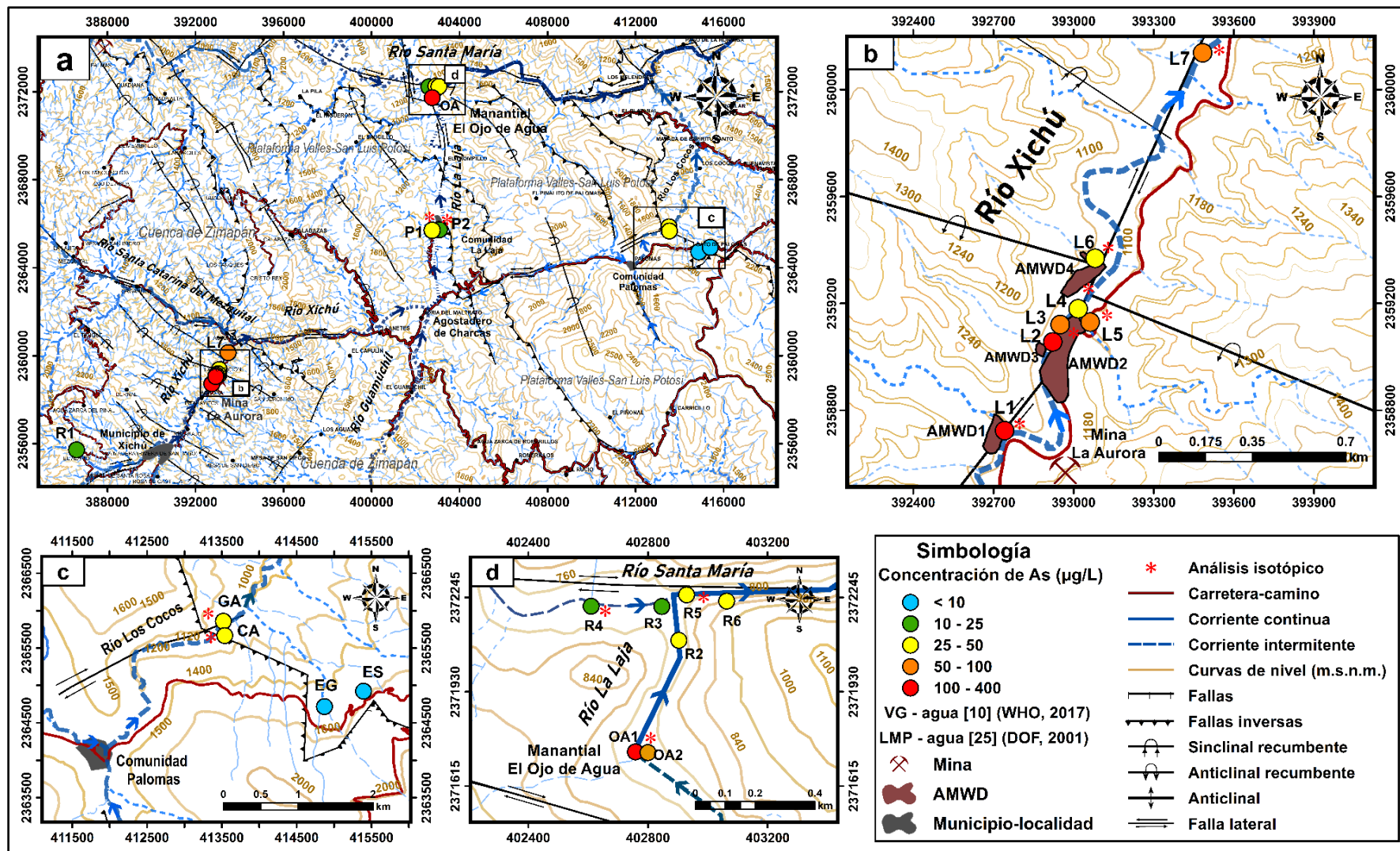


Figura 22.- Ubicación de las distintas zonas en donde se realizó la recolección de muestras líquidas y su grado de contaminación con base en base al valor guía de la WHO (2017) y LMP del DOF (2001).

Los valores de pH y E_H medidos en el manantial El Ojo de Agua se incrementan conforme el flujo de agua se desplaza hasta alcanzar la confluencia del río Santa María, alcanzando en la confluencia valores de 7.3 ± 0.4 y 306 ± 128 mV, respectivamente. El incremento de pH y E_H puede explicarse por reacciones de neutralización asociados a la disolución de rocas calizas presentes en la Formación El Abra (Arredondo-Mendoza *et al.*, 2001; González-Ramos *et al.*, 2000), y las condiciones de turbulencia que favorecen la saturación por el oxígeno atmosférico al volumen de agua que se desplaza.

Por otro lado, en la comunidad de La Laja, ubicada a 6.8 km aguas arriba del manantial El Ojo de Agua y a 848 m.s.n.m., la población se provee de agua de un pozo de agua (P1) y una noria (P2) (Figura 22a). La noria se localiza ~200 m del pozo de la comunidad (P1). Las muestras P1 y P2 presentaron concentraciones de 26 y 23 $\mu\text{g/L}$ de As, respectivamente. Lo anterior, permite suponer que estas fuentes naturales de agua potable no están impactadas por As aportado por residuos mineros, ya que presentan concentraciones similares a las cuantificadas en R1 (24.7 $\mu\text{g/L}$). Por lo tanto, la presencia de este elemento puede asociarse a un aporte geoquímico natural producto de la interacción del agua con la roca madre encajonante del acuífero del cual se extrae el agua. Sin embargo, a pesar de su posible origen natural, el agua de P1 y P2 superó el valor guía establecido por la WHO. La noria se localiza justo sobre el cauce del río Xichú, a nivel del suelo y sin ninguna construcción que la proteja de la entrada de polvo o suelo. Se observó en campo la presencia de vegetación y materia fecal de animales en los alrededores, lo cual podría explicar las variaciones en la calidad (NO_3^- y OD) observada en P2 con respecto a P1.

En el caso de los manantiales de la zona de referencia (GA, CA, EG y ES), localizados en la parte alta de la sierra (~1,300 m.s.n.m.), cerca de la comunidad de Palomas y alejados de la influencia por la contaminación de los AMWD de la mina La Aurora (Figura 22c), las muestras de agua presentaron valores promedio de pH de 6.9 ± 0.1 , E_H de 366 ± 13 mV, CE de 547 ± 103 $\mu\text{S/cm}$ y OD de 5.05 ± 0.7 mg/L ($n=4$). Lo anterior refleja una respuesta muy homogénea del origen de estos manantiales con respecto a estos parámetros. Sin embargo, con respecto a las concentraciones de As, los manantiales presentaron un intervalo que va de 5 a 43.2 $\mu\text{g/L}$ con una concentración promedio de 21.3 ± 18 $\mu\text{g/L}$ ($n=8$).

Las muestras de manantiales EG y ES están por debajo del valor guía de la WHO, pero no así las muestras de los manantiales CA y GA (43.2 y 28.2 $\mu\text{g/L}$, respectivamente) (Tabla 19).

En la Figura 23, se muestran las concentraciones de As obtenidas para las distintas muestras de agua tomadas en el área de estudio con respecto a la distancia desde la fuente (AMWD4) hasta el manantial El Ojo de Agua y considerando la altitud (en m.s.n.m.) que tienen las muestras de manantiales con respecto al cauce del río La Laja (Figura 23a).

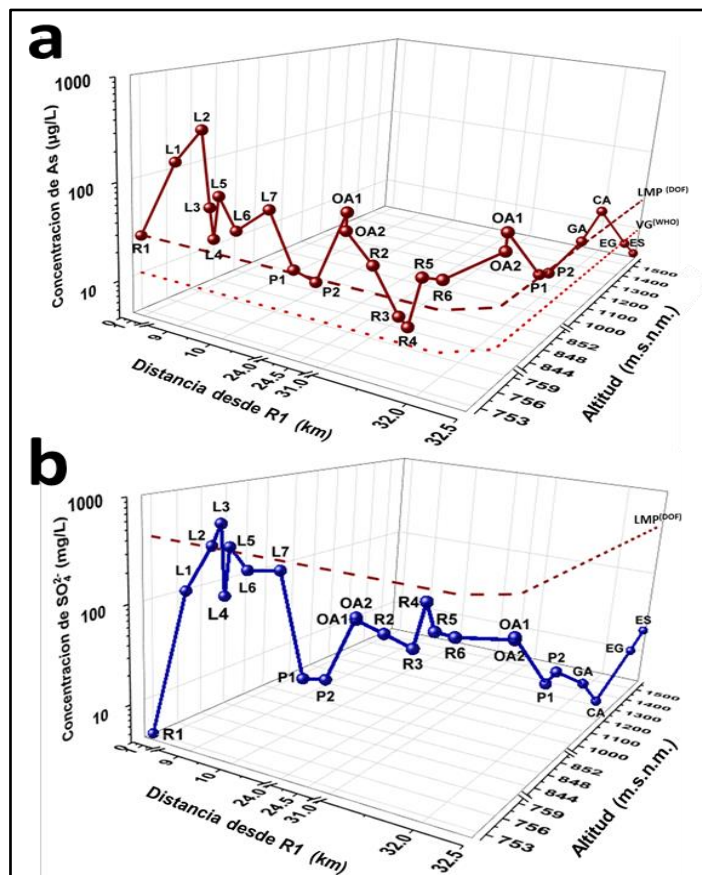


Figura 23.- Perfil espacial de As y SO_4^{2-} presente en muestras de agua de las áreas de río Chiquito (R1) y los manantiales del área de Palomas (GA, EC, ES y EG); muestras de lixiviados (L1-L7); cauces de ríos (R2-R6); agua subterránea de pozos (P1 y P2) y manantial El Ojo de Agua (OA1 y OA2). Concentraciones totales de (a) As (círculo rojo) y (b) SO_4^{2-} (círculo azul). Las líneas segmentadas representan el LMP y VG admisible en agua potable.

Los valores de referencia para As en aguas superficiales se establecieron en dos áreas de referencia. La primera se refiere a aquella que tiene contacto con roca ígnea (ToRP-DaP) en la Cuenca de Zimapán (R1). La segunda área ubicada cerca de la comunidad Palomas, dentro de la Formación El Abra y que tiene contacto geológico con la Formación Las Trancas. En esta zona, la muestra de referencia corresponde al manantial El Sarro (ES), ubicado a mayor altitud y con una concentración de As de 5 $\mu\text{g/L}$. Valores superiores pueden ser producto de la interacción entre el agua de lluvia y el sustrato geológico de la zona, lo cual debe ser valorado en trabajos futuros.

En la Figura 23a se observa como la concentración de As en la fuente (muestras L1-L7) es mayor con respecto a los cuerpos de agua localizados aguas abajo, en específico en las muestras de pozos (P1 y P2), donde las concentraciones de As son similares a las concentraciones de referencia. Sin embargo, en el manantial El Ojo de Agua localizado a ~25 km de la fuente (OA), la concentración de As es similar a la determinada en la muestra L7. Asimismo, se observó que no parece existir un aporte de As desde las partes más altas de los manantiales de la zona de Palomas (GA, EC, ES y EG) hacia el cauce del río La Laja. Por lo anterior, se descarta una posible infiltración de As considerando que el manantial El Carricillito (CA) y el manantial Guayaba Agria (GA) presentan concentraciones cercanas a las de referencia, definidas para el área de estudio. Además, se observó que los escurrimientos superficiales de estos manantiales pueden ser tributarios del río Los Cocos, el cual drena hacia el noroeste de la zona de estudio (Figura 22a, c).

Un indicador de impacto en agua asociado a los AMWD es la presencia de concentraciones altas de SO_4^{2-} en solución (Figura 23b). Las muestras con mayor contenido de SO_4^{2-} son las muestras de agua del grupo de lixiviados previamente descritas (L1-L7). Estas presentan concentraciones que van desde 140 hasta 686 mg/L de SO_4^{2-} con una concentración promedio de 348.7 ± 188 mg/L ($n=14$). Por otro lado, las muestras de ríos (R2-R6) presentaron una concentración promedio de 205 ± 65 mg/L ($n=10$). El promedio de las muestras de río no supera el LMP de 400 mg/L, sin embargo, se determinó una concentración máxima de 310 mg/L de SO_4^{2-} , correspondiente a la muestra R4 del río Santa María (Figura 23b). Esta concentración de SO_4^{2-} implica que su origen no es necesariamente consecuencia de la dispersión de residuos hacia el manantial, si no que el río Santa María ha incorporado este ion asociado posiblemente a las características geológicas del sistema por el cual circula.

Las muestras P1 y P2 que son aprovechamientos de agua potable de la comunidad La Laja, presentaron concentraciones de SO_4^{2-} de 37.7 ± 8.5 mg/L y 41.3 ± 4.2 mg/L, respectivamente. Asimismo, las muestras de manantiales cercanos a la comunidad de Palomas (GA, EC, ES y EG) presentaron concentraciones de SO_4^{2-} que van de 7.5 a 20 mg/L, con una concentración promedio de 14.8 ± 5 mg/L ($n=8$). Ninguno de estos manantiales sobrepasa el LMP para consumo humano con respecto a este parámetro. Lo anterior, parece sugerir que estas muestras son de reciente precipitación pluvial y que no ha estado en contacto con residuos mineros que pudiese incrementar considerablemente la concentración de sulfatos solubles.

En el caso del manantial El Ojo de Agua, el cual alimenta el río La Laja, la concentración promedio de SO_4^{2-} fueron de 185 ± 30 mg/L con una concentración máxima de 206 mg/L de SO_4^{2-} en la muestra OA2, recolectada en un día con presencia de lluvia. Esta concentración no supera el límite máximo permisible establecido por el DOF. Sin embargo, esto refleja una posible contribución por disolución de fases minerales portadoras de sulfatos. Se observó también que este parámetro tiene respuesta a la perturbación de eventos de lluvia, reduciendo su concentración hasta 164 mg/L. Las concentraciones de SO_4^{2-} determinadas en las muestras del río Santa María, se encuentran en el orden de los 118 y 310 mg/L, lo que indica posibles condiciones naturales que genera concentraciones de SO_4^{2-} similares en las muestras del manantial el Ojo de Agua y el río Santa María, esto se desarrolla más adelante con la interpretación de los resultados de los análisis isotópicos (*cf.* Sección 6.3).

La Figura 24 presenta el diagrama de Piper obtenido para las muestras acuosas analizadas, donde el tamaño del símbolo de cada muestra se normalizó considerando: (a) la concentración de As y (b) el valor de CE. El diagrama permite diferenciar tres familias de agua. La primera se clasificó como tipo bicarbonatadas-cálcicas y corresponde a las muestras de pozos (P1-P2) y manantiales de la zona de Palomas no impactados por los residuos mineros, en esta clasificación también se encuentra la muestra de referencia R1.

La segunda familia de agua se clasifica como mixta (sulfatadas-bicarbonatadas-cálcicas) y corresponde a muestras de ríos (R2-R6). R3 presentó una concentración de Cl^- de 50.5 mg/L posiblemente asociada a descargas de aguas por actividad antrópica. La tercera familia de aguas identificada es de tipo sulfatada-cálcica y corresponde a las muestras de agua procedentes de los lixiviados de los residuos mineros (L1-L7). Este tipo de agua se caracteriza por presentar altas concentraciones de SO_4^{2-} y As en solución. Este grupo de aguas se encuentra impactada por la alteración de los residuos mineros, afectando no solamente la calidad del agua del río Xichú sino también los sedimentos aledaños a los residuos mineros.

La Figura 24b muestra que los lixiviados asociados a DAM presentan un mayor valor de CE relacionado con una mayor concentración de SO_4^{2-} . Conforme se da la transición de familias sulfatadas-cálcicas hacia bicarbonatadas-cálcicas se observa una disminución en la CE. Lo cual está relacionado a procesos de disolución en la zona de disposición de AMWD.

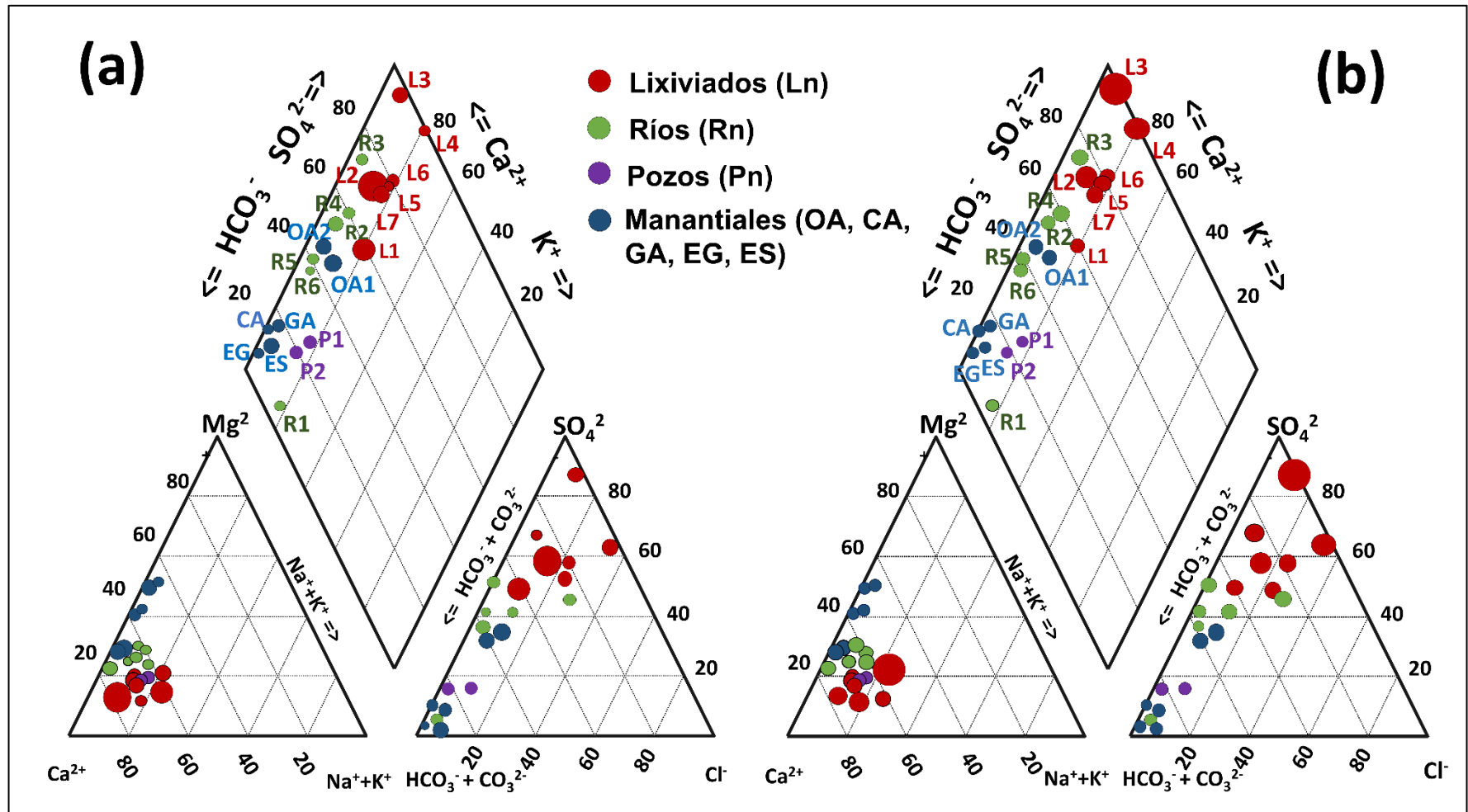


Figura 24.- Diagramas de Piper para los tipos de agua presentes en el área de estudio. El tamaño del marcador aumenta a medida que aumenta la concentración de (a) As y (b) CE en la muestra.

El diagrama de la Figura 24 sugiere que las muestras recolectadas cerca de la comunidad la Laja (P1 y P2), así como los manantiales de la zona de la comunidad de Palomas (GA, EC, ES y EG), corresponden a áreas que se encuentra fuera de la influencia de los residuos mineros y que la calidad de agua en estos sitios esta relacionada con el tipo de roca presente en las zonas (Kat-Cz)

La variabilidad de los parámetros de E_H , EC, SO_4^{2-} y As total en el manantial El Ojo de Agua indican que la calidad hídrica en este punto parece tener una respuesta rápida a las perturbaciones locales por eventos reciente de lluvia. Concentraciones elevadas de As en el manantial El Ojo de Agua parecen estar asociadas a la incorporación de As provenientes del arrastre hidrico de fases minerales portadoras de este elemento desde los residuos mineros.

Las condiciones geológicas del sitio indican que este manantial se encuentra encajonado en una zona dominada por rocas del tipo caliza-lutita (impermeables) y variables de respuesta, tales como pH, E_H , así como concentraciones de Pb, Cu, Al, Zn, Fe y Sr, que pueden considerarse como marcadores del mecanismo que se pueden diferenciar en este sitio (Bäckström y Sartz, 2011; Nordstrom, 2011).

6.1.-Evaluación de la calidad de agua empleando los análisis de componentes principales, índices de saturación y las correlaciones de Pearson

El análisis de componentes principales (ACP) se utilizó para determinar la correlación entre las variables de respuesta presentadas en la Tabla 19. Este análisis se construyó considerando los distintos grupos de muestras de agua recolectadas en el área de estudio.

En la Tabla 20 se presentan los valores propios y la varianza acumulada para cada componente principal (CP). El ACP permitió establecer que los tres primeros componentes principales explican hasta un 68.6% de la variabilidad total de los datos para las muestras del área de estudio.

El CP1 contribuyó con un 39.1 % de la varianza total de los datos, con un valor propio de 9.773, presentando una correlación positiva con CE (0.312), Ca^{2+} (0.237), SO_4^{2-} (0.228), Al (0.296), Cu (0.297), Fe (0.293), Zn (0.296) y Tl (0.282), y correlaciones negativas con pH (-0.278) y HCO_3^{2-} (-0.244). El CP1 se asocia a procesos de disolución de fases que controlan la presencia de cationes metálicos y SO_4^{2-} en el área de estudio, en específico, el yeso y las fases primarias y/o secundarias asociadas a Fe, Cu y Zn (Tabla 20).

El CP2 representa un 16.3% de la varianza de los datos, con un valor propio de 4.06, y presenta correlación positiva con Ca^{2+} (0.237), Na^+ (0.333), K^+ (0.365), CO_3^{2-} (0.323), SO_4^{2-} (0.313), As (0.332) y Sr (0.415). El CP2 permite correlacionar el SO_4^{2-} , Sr y As, que provienen de la disolución de fases secundarias portadoras de estos elementos, así como posibles procesos de disolución de celestita y yeso.

Tabla 20.- Vectores propios del análisis de componentes principales para los diferentes tipos de muestras de agua recolectadas en el área de estudio.

Variable ^{1/2} (var _i)	Vectores propios (Ev _{ij})				
	CP1	CP2	CP3	CP4	CP5
pH	-0.278	0.092	0.047	0.182	0.021
E _H	0.081	-0.101	-0.432	-0.179	-0.016
DO	-0.07	-0.132	-0.08	-0.293	-0.266
EC	0.312	-0.021	-0.051	-0.006	-0.062
Ca ²⁺	0.237	0.237	-0.101	0.252	-0.012
Mg ²⁺	0.062	0.107	-0.128	0.522	-0.4
Na ⁺	0.201	0.333	0.019	-0.226	-0.043
K ⁺	0.066	0.365	-0.023	-0.252	0.231
Cl ⁻	0.187	0.106	0.231	-0.116	-0.37
HCO ₃ ⁻	-0.244	0.104	-0.109	0.36	0.092
CO ₃ ²⁻	-0.124	0.323	0.028	0.013	0.376
SO ₄ ²⁻	0.228	0.313	0.002	0.074	-0.05
NO ₃ ⁻	0.192	-0.163	0.115	-0.23	0.18
Si	0.096	0.11	-0.389	-0.055	0.307
As	0.076	0.332	-0.035	0.01	-0.287
Al	0.295	-0.136	-0.083	0.11	0.05
Cu	0.297	-0.11	-0.092	0.107	0.086
Fe	0.293	-0.148	-0.061	0.012	0.115
Pb	0.156	0.018	0.375	0.132	0.142
Sr	0.088	0.415	0.022	-0.07	-0.037
Zn	0.296	-0.098	-0.091	0.144	0.08
Hg	0.042	-0.016	-0.3	-0.251	-0.353
Tl	0.282	-0.126	-0.035	0.201	0.157
Sb	0.149	0.044	0.421	-0.132	0.012
Se	0.108	-0.161	0.326	0.075	-0.108
Valor propio (Eg)	9.773	4.06	3.305	1.866	1.539
Varianza (%)	39.1	16.3	13.2	7.5	6.2
Acumulado (%)	39.1	55.4	68.6	76.1	82.2

El CP3 representa un 13.3% de la varianza en los datos, con un valor propio de 3.305, y presenta relaciones positivas con Pb (0.375), Cl⁻ (0.231), Sb (0.421) y Se (0.326), y negativas con E_H (-0.432) y Si (-0.389) (Tabla 20). El CP3 correlaciona la presencia de variaciones en el E_H con respecto al Pb, esto podría indicar un proceso de disolución reductiva de fases secundarias tipo beudantita, portadoras de As y Pb e identificadas por MEB y DRX en los sedimentos del cauce del río Xichú. Con el ACP también se generó una clasificación de variables y muestras con base en su

proyección en el plano de influencia de los vectores propios del primero y segundo componente (Figura 25a). Asimismo, se proyectaron los tipos de muestra para identificar las tendencias de flujo en una gráfica de puntuaciones (Figura 25b.). Esto permite identificar asociaciones entre los diferentes parámetros y tipos de muestra.

En la Figura 25a, los parámetros Fe, Cu, Zn, Tl, Al y CE se asociaron con aquellos elementos que suelen estar relacionados al DAM, a través de los lixiviados de los residuos mineros. Estos vectores se proyectaron juntos dentro del cuadrante IV. Mientras que los vectores de Na^+ , Ca^{2+} y SO_4^{2-} se proyectan en el cuadrante I sugiriendo procesos de solubilización de fases de yeso y carbonatos. En el cuadrante III se proyecta el vector de OD asociado principalmente a muestras de aguas superficiales. La orientación y magnitud de los vectores de pH, HCO_3^- y CO_3^{2-} en el cuadrante I sugiere una condición de agua natural y/o muestras de ríos no impactados por los lixiviados de DAM. Los vectores de los elementos traza (As y Sr) que caracterizan la zona mineralizada en el área de estudio, se proyectan en conjunto con el K^+ , este último podría ser efecto de disolución de fases del tipo K-jarosita.

En la Figura 25b, se observa un primer grupo de muestras en el cuadrante III compuesto por muestras de agua superficiales (R1) y manantiales de la zona de referencia de la comunidad de Palomas, estas muestras corresponden a muestras de agua no impactada por lixiviados de AMWD. Las muestras de manantiales de la zona de referencia se caracterizaron por pH neutro y altas concentraciones de HCO_3^- , lo que podría estar relacionado con la reacción de disolución de la piedra caliza de la Formación El Abra (Campbell y Nordstrom, 2014).

Las dos muestras de agua subterránea de pozos de la comunidad de La Laja (P1 y P2) se proyectaron cerca de la zona de mezcla (Figura 25b). Los habitantes de la comunidad de La Laja utilizan estos pozos como fuente de agua potable, a pesar de que esta agua contiene $24.5 \mu\text{g/L}$ As. Las concentraciones de SO_4^{2-} en los pozos de agua subterránea fueron 5 veces menores que las observadas en muestras del río Santa María o del manantial El Ojo de Agua.

La zona de mezcla proyectada en la Figura 25b está compuesta principalmente por muestra de ríos (R1,4,5 y 6), la muestra de L1 que es un canal que fluye sobre la base de AMWD1 y las muestras del manantial El Ojo de Agua (OA1 y OA2). En esta zona de mezcla se visualiza que las muestras L1 y OA2 presentan condiciones similares a las aguas superficiales, sin embargo, OA1 presenta una tendencia hacia condiciones de agua de lixiviado (L6 y L7), esto considerando parámetros como la concentración de SO_4^{2-} y As. Asimismo, en esta zona de mezcla se proyecta la muestra

R5, la cual presenta altas concentraciones de As (en $\mu\text{g/L}$): (44.8), Pb (27.5), Fe (16.4), Zn (46.4), Al (36.1) y Sb (57.3) con respecto a las demás muestras de ríos analizadas. En R5 se observa el efecto de dilución en las concentraciones de As (121 $\mu\text{g/L}$) y Pb (55.2 $\mu\text{g/L}$) presentes en la muestra OA1 por efecto de la confluencia con el río Santa María.

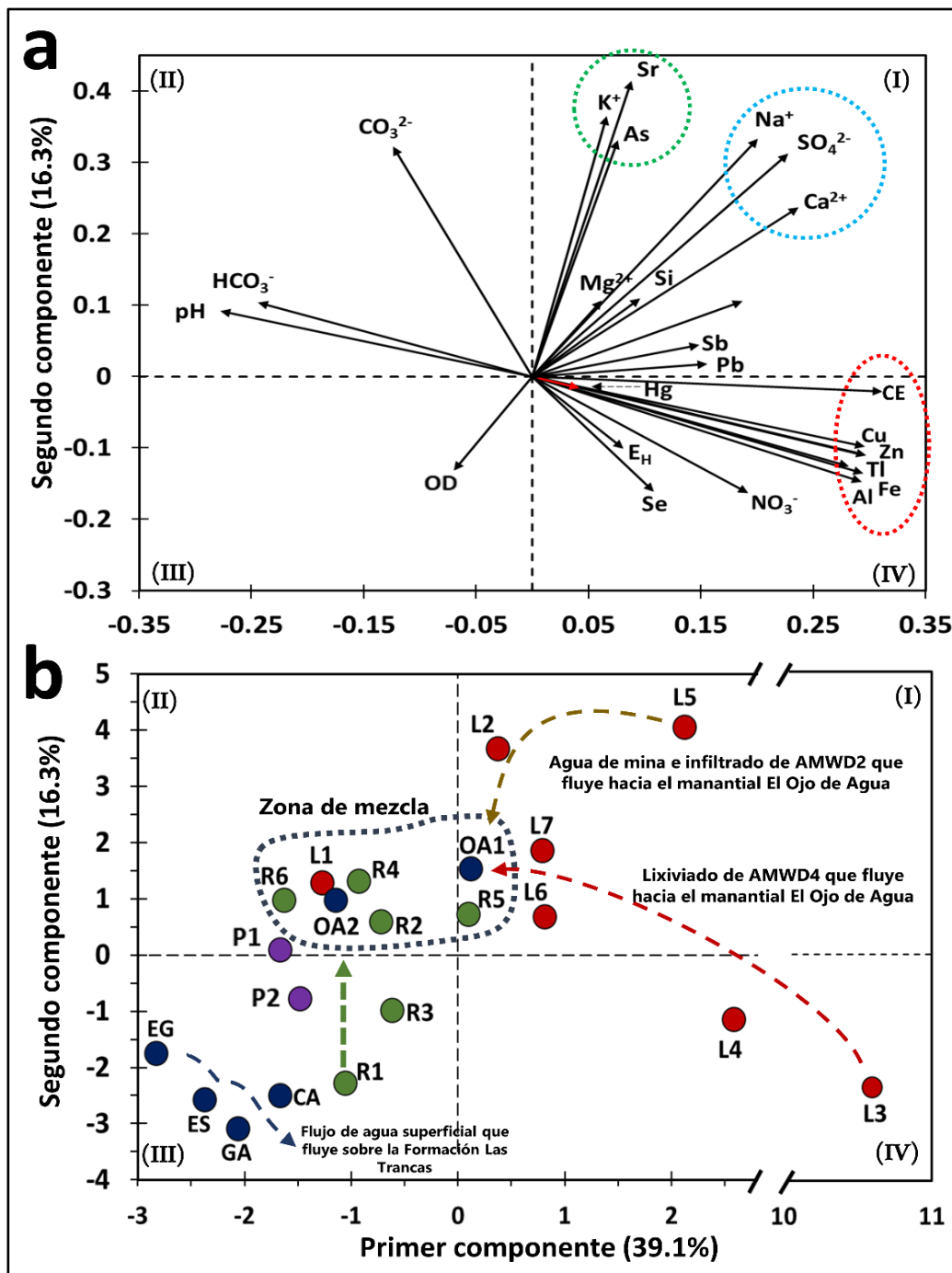


Figura 25.-Análisis de componentes principales de las muestras de agua recolectadas en el área de estudio. **(a)** Vector propio de las variables consideradas en el ACP, **(b)** proyección de las muestras de lixiviados, agua de pozo, agua de ríos y manantiales.

Las muestras L1, L6 y L7, se consideraron aguas superficiales afectadas por drenajes de residuos mineros debido a las concentraciones de SO_4^{2-} y altas concentraciones de otros iones en solución como son los casos de: As, Al, Cu, Fe y Zn (Anawar, 2015; Blowes *et al.*, 2014). Estas muestras fueron recolectadas en el lecho del río Xichú, justo debajo del AMWD1 (L1), AMWD4 (L6) y 850 m aguas abajo de AMWD4 (L7).

Asimismo, las muestras de lixiviados L2, L3 y L4, se proyectaron alejadas de la zona de mezcla (Figura 25b). Estas muestras presentaron elevadas concentraciones de SO_4^{2-} , Al, Cu, Fe, Zn y As que son condiciones características de un cuerpo impactado fuertemente por DAM.

La muestra es agua de mina (L5), extraída del área inundada de la mina La Aurora que se emplea para servicios sanitarios y de limpieza, se clasificó como una muestra atípica. Esta muestra presentó una concentración de As de 94 $\mu\text{g/L}$ y caracteriza el agua subterránea que está en contacto con la zona mineralizada del subsuelo. En la Figura 25b se observa como L2 representa la transición de un agua subterránea (L5) a un agua superficial impactada, que fluye hacia los diferentes cuerpos de agua receptores en la zona de mezcla.

A partir de los resultados cuantitativos del ACP, se generó una escala para establecer el grado de contaminación de las muestras de agua evaluadas. La escala se propuso con base en la metodología descrita por Zhiyuan *et al.* (2011).

En esta metodología se plantea el cálculo del valor del componente principal para cada una de las muestras (VCP). En este caso, se tomaron en consideración los valores propios de hasta cinco componentes, lo cuales representan hasta el 82.2% de la covarianza de las muestras (Tabla 20).

Este procedimiento permite reducir la dimensión del sistema a 5 variables transformadas y correspondientes a los Z_i que permiten el cálculo de los VCP para cada muestra mediante las siguientes ecuaciones.

El cálculo de los Z_i se realizó con la siguiente ecuación:

$$Z_i = \sum_j^m Ev_{ij} * var_j^{\frac{1}{2}} \quad (56)$$

La ecuación para el cálculo de cada VCP fue la siguiente:

$$VCP_{Sk} = \sum_i^{m=5} \frac{Z_{isk} * Eg_i}{\sum_j^{n=5} Eg_j} \quad (57)$$

Como ejemplo del desarrollo de las ecuaciones 56 y 57 para cada uno de los casos se presenta su desarrollo expandido en el Anexo 3.

Con los diferentes valores de VCP calculados, se propusieron intervalos de valor para establecer los índices de calidad del agua para cada muestra de agua, asociando el valor calculado con el grado de contaminación (Martin, 2000). Los índices de calidad del agua y la estratificación de los rangos de VCP propuestos se presentan en la Tabla 21.

Tabla 21.- Clasificación de los tipos de agua en función del VCP y la asignación de su grado de contaminación (Martin, 2000).

VCP	Grado de contaminación de agua
<1.63	Sin contaminación
1.63 < VCP < 2.45	Ligeramente/moderadamente contaminada
2.45 < VCP < 3.26	Moderadamente/fuertemente contaminada
3.26 < VCP < 4.9	Fuertemente contaminada
VCP > 4.9	Extremadamente contaminada

Los rangos de valores de PCA se establecieron considerando la diferencia entre los valores máximo y mínimo dividido entre tres (sin una muestra de valor atípico L3). El resultado de esta operación se considera un valor base donde el rango de VCP por debajo de éste permite clasificar las muestras como no contaminadas.

Considerando la clasificación presentada en la Tabla 21 y los VCP determinados para cada muestra (Tabla 22), se observó que las muestras P1 y P2, y los manantiales EG y ES no presentan ningún grado de contaminación. Mientras que la muestra R1, y los manantiales CA y GA, presentan un grado de contaminación ligera/moderada, lo cual podría estar asociado al tipo de roca volcánica presente en la zona donde fueron recolectadas.

La mayoría de las muestras analizadas en este trabajo presentan un grado de contaminación de extremadamente a fuertemente contaminada. La clasificación de los VCP demuestra que los lixiviados L3, L4 y L5 son las muestras que presentan mayor grado de contaminación. Esta contaminación se asocia a procesos de generación de DAM, que promueven la disolución y transporte de elementos contaminantes, tales como As, hacia diversos receptores ambientales próximos a los sitios de recolección de estas muestras (Tabla 22).

En específico, para las muestras de lixiviados (L2, L3, L4 y L5), se puede hablar de un efecto asociado al agua superficial que entra en contacto con los AMWD y provoca la disolución de fases minerales que contienen As, Fe, Cu y Zn, transportándolos al cauce del río Xichú. Asimismo, la clasificación de la muestra OA1 se podría asociar a una contaminación antrópica en el manantial El Ojo de Agua generado por el arrastre de partículas desde los AMWD.

Tabla 22.- Grado de contaminación de agua de las muestras recolectadas en el área de estudio considerando el VCP (Zhiyuan *et al.*, 2011; Martin, 2000).

Muestra_{sk}	VCP_{sk}	Grado de contaminación de agua
L3	11.70	Extremadamente contaminada
L4	6.28	
L5	5.21	
OA1	4.24	Fuertemente contaminada
L2	3.98	
L7	3.71	
R3	3.49	
R5	3.48	
R4	3.17	Moderadamente/fuertemente contaminada
L6	2.96	
OA2	2.70	
R6	2.63	
R2	2.62	
L1	2.49	
R1	2.28	Ligeramente/moderadamente contaminada
CA	2.08	
GA	1.79	
P1	1.61	Sin contaminación
P2	1.51	
EG	1.40	
ES	1.38	

La contaminación dada por las condiciones del manantial fluye hacia la confluencia con el río Santa María, donde se genera un efecto de dilución. Para el caso de las muestras de ríos (R3 y R5) el grado de contaminación podría estar asociado al flujo que tiene esta agua con el sustrato geológico durante su trayecto en el cauce del río Santa María.

6.2.- Análisis de la liberación de As a partir de fases minerales secundarias

Considerando la formación de fases secundarias y su relación con la posible liberación de As desde los residuos de la mina La Aurora hacia el cauce del río Xichú, se calcularon los índices de saturación (IS) de las fases minerales detectadas por DRX en el AMWD4, sedimentos recolectados cerca de los AMWD y sobre el cauce del río Xichú. Algunas fases de interés ambiental identificadas han sido relacionadas con la generación de DAM (Blowes *et al.*, 2014; Nordstrom, 2011).

Entre las fases simuladas asociadas a la presencia de As se encuentran K-Jarositas, scorodita, beudantita, lepidocrocita, goethita, ferricopiapita, segnitita, sarkinita, adamita y guerinita (*cf.* Anexo 11). Los IS para cada muestra (Figura 26) fueron ordenados considerando su grado de

contaminación determinado por el VCP. Asimismo, las fases minerales fueron ordenadas con base en el intervalo del valor del índice de saturación siendo la ferricopiapita la más insaturada ($IS < 1$).

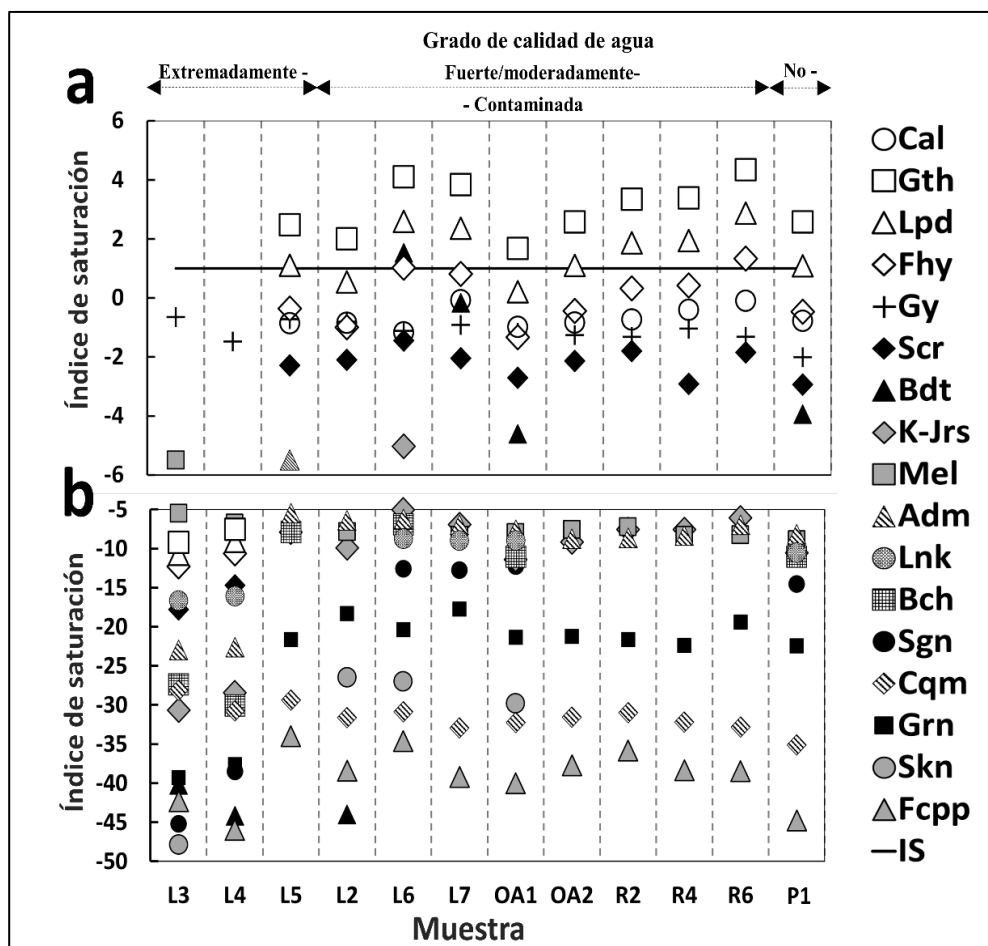


Figura 26.- Estimación del índice de saturación de diferentes especies minerales identificadas por DRX en el AMWD4 cuando entran en contacto con muestras líquidas de lixiviados, ríos, pozos y manantiales (Software PHREEQCI 2.15).

En la Figura 26, se observa que fases minerales portadoras de As como la scorodita, adamita, segnitita, guerinita y sarkinita se encuentran en condiciones insaturadas ($IS < 1$) para todas las muestras analizadas. Esto indica que, bajo las condiciones pH, ORP y concentraciones de iones en solución determinadas, algunas de las fases minerales portadoras de As están en condiciones de disolución liberando As adsorbido y/o coprecipitado. En el Anexo 12 se presentan algunas fases portadoras de As y su respectivo valor de constante de producto de solubilidad, que indica que la fases minerales con menor solubilidad son la scorodita y K-jrs, mientras que fases del tipo ferricopiapita, coquimbita, adamita y guerinita son mas solubles.

Por otro lado, fases minerales de tipo goethita y lepidocrocita se encuentran insaturadas y probablemente bajo un proceso de disolución en muestras con un grado de contaminación severo

(L3 y L4). En zonas menos contaminadas o donde se presentan procesos de evaporación, el IS para goethita y lepidocrocita aumenta a condiciones de saturación ($IS > 1$) y podrían controlar la liberación de As en las zonas de sedimentos cercanos de los AMWD, en específico en las zonas donde se recolectaron las muestras L2, L5, L6 y L7 (Carrillo-Chávez *et al.*, 2014).

En la Figura 26 también se observan fases en equilibrio ($IS \sim 1$) como calcita y yeso, esta última impone la concentración de SO_4^{2-} en el agua de esta zona en conjunto con fases secundarias de DAM que están en condiciones de subsaturación: melanterita, coquimbite y brochantita (*cf.* Anexo 11).

La beudantita se considera una fuente importante de As en el área de estudio por la proporción en la que fue encontrada en las muestras de los AMWD y sedimentos (*cf.* Sección 7.5). En la simulación del IS se observó que esta fase se encuentra en condiciones de disolución en todas las muestras a excepción de la muestra de lixiviado L6. La beudantita se considera una fase secundaria portadora de As y Pb formada a $pH < 3$ y condiciones de oxidación de sulfuros en cuerpos de minerales metálicos generadores de DAM (Forray *et al.*, 2014; Romero *et al.*, 2010).

En la Figura 26 también se observa que, en las muestras del manantial El Ojo de Agua (OA1), la lepidocrocita y ferrihidrita se encuentran en condiciones de insaturación. Esto se relaciona con un proceso de disolución de OHF, generado por las condiciones fisicoquímicas del manantial El Ojo de Agua, particularmente relacionado con E_H de 10 mV y OD de 3.2 mg/L. Las condiciones de insaturación en los OHF disminuyen en las muestras de río Santa María y su confluencia con el río La Laja.

Algunos autores han reportado que de los productos del DAM, el Fe^{3+} se presenta en solución como ion libre a $pH < 2$, y que por encima de este pH se hidroliza y puede precipitar como escorodita, K-jarosita y OHF. Asimismo, mencionan que el Fe^{2+} es mucho más soluble que el Fe^{3+} en condiciones reductoras, presentando una oxidación abiótica importante por encima de pH 4, promoviendo la precipitación de fases secundarias y OHF, las cuales juegan un papel importante en la remoción de As en áreas contaminadas con DAM mediante procesos de adsorción y/o coprecipitación (Campbell y Nordstrom, 2014; Asta *et al.*, 2009; Blowes *et al.*, 2014; Bigham y Nordstrom, 2000).

Al respecto, en un estudio de Park *et al.* en 2016 se determinó que los precipitados formados sobre la corriente de la mina Ilkwang en Corea, contenía altas concentraciones de As (60 mg/g), mientras que el agua recolectada del mismo sitio tenía concentraciones de As < 0.05 mg/L, indicando así una probable atenuación natural de As en el agua de mina que fluye aguas abajo. El As en el

precipitado de la mina estaba presente como As(V) y la schwertmannita era el principal mineral de Fe. La coprecipitación de As con schwertmannita fue el mecanismo principal de eliminación de As en el flujo de dicha mina, seguida de la adsorción de As en goethita y la coprecipitación de As con ferrihidrita. La schwertmannita y ferrihidrita se formaron en el DAM y el As se incorporó a su estructura durante la formación. Además, estos minerales pueden transformarse en goethita y generar una re-estructuración en la adsorción de As.

Considerando lo anterior, para determinar las posibles fases minerales involucradas en los procesos de retención y liberación de As, se generó un diagrama de Pourbaix (Diagrama E_H – pH) tomando en cuenta las concentraciones de Fe, S y As que promoviera la presencia de fases minerales identificadas (Figura 27).

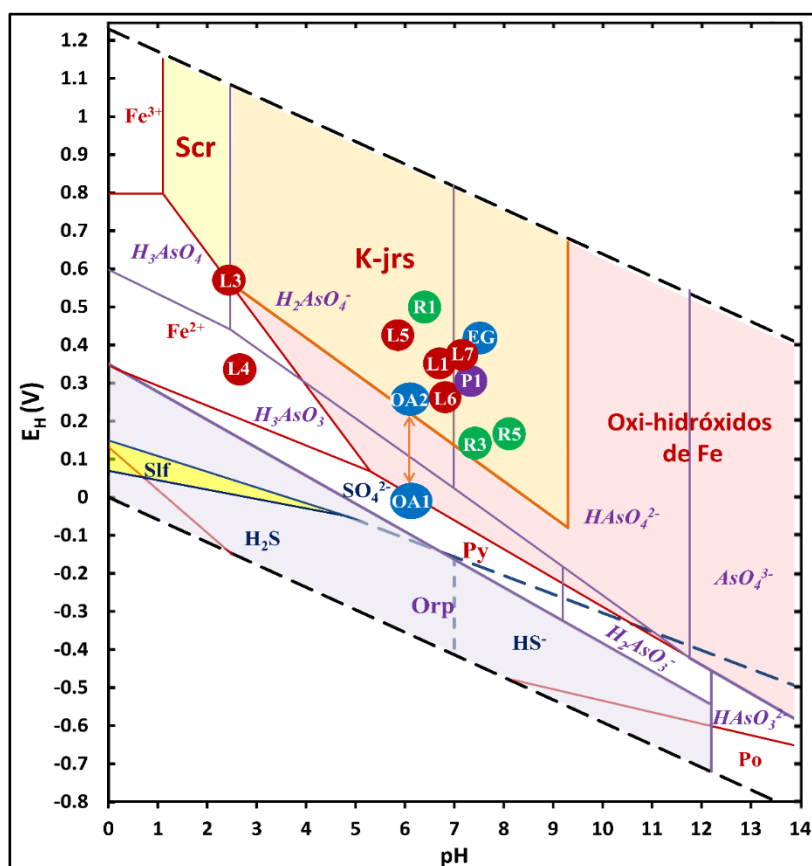


Figura 27.- Diagrama E_H – pH de fases de As-Fe-S. Adaptado del código MEDUSA (Puigdomenech et al., 2014) con concentraciones totales disueltas de $[As] = 5$ mM, $[Fe] = 5$ mM y $[SO_4^{2-}] = 0.71$ mM. (Generado con el software MEDUSA, Puigdomenech et al., 2014).

Bajo las condiciones de las concentraciones de As, Fe y S disueltas, propias del sitio de estudio, se observa que el Fe^{3+} presenta estabilidad química en $pH < 1.2$ y que posteriormente puede encontrarse asociado a fases minerales secundarias, tales como: escorodita, K-jarosita y oxi-

hidróxidos de Fe. La mayoría de las muestras se encuentran en un intervalo de pH entre 6 y 8, presentándose dos muestras atípicas, correspondientes a L3 y L4 (Figura 27).

Las muestras atípicas L3 y L4 se considera que tienen su origen por la formación de DAM (Figura 27). Los lixiviados L1, L5 L6 y L7 se asocian a la posible precipitación fases secundarias tipo jarositas, posiblemente con la capacidad de retención de As(V), ya sea adsorbido o coprecipitado (Asta *et al.*, 2009; Acero *et al.*, 2006).

En el caso específico de la muestra OA1, se pueden observar condiciones reductoras que pueden promover la transformación de As(V) a As(III), y su coexistencia con sulfatos en solución (Figura 27). Lo anterior, puede ser producto de un proceso de disolución reductiva de fases de oxi-hidróxi sulfatos de Fe asociadas a As. Las fases minerales identificadas y sujetas a este proceso podrían ser: ferricopiapita, lepidocrocita, ferrihidrita y/u otros OHF amorfos. Este proceso de disolución de fases secundarias también se observó en la simulación de los IS (Figura 26), evidenciando procesos de disolución generados por las condiciones fisicoquímicas de la calidad del agua de la muestra de OA1. Lo anterior, puede explicar parcialmente las concentraciones de As de 121 µg/L observadas, así como su fluctuación con respecto a los cambios de la calidad de este cuerpo de agua (OA2).

Los resultados de la prueba de correlación de Pearson indican que existe una correlación positiva entre Ca-SO₄²⁻ ($R^2 = 0.87$) (Tabla 23). Esto reafirma la teoría de que el yeso es la fase que controla la presencia de iones SO₄²⁻ en la zona de estudio.

Una correlación negativa entre el pH y la CE ($R^2 = -0.90$) indica un aumento en la CE cuando el pH disminuye. Esto se observa en los procesos de disolución de fases minerales secundarias por el efecto del DAM, que provoca un aumento de las concentraciones de iones en solución a pH ácido. Asimismo, las correlaciones positivas que tiene el Ca con los distintos elementos metálicos (Al, Cu, Fe y Zn) y elemento traza (As, Sr y Tl) indican condiciones de disolución de fases minerales portadoras de estos elementos en conjunto con un posible proceso de neutralización.

Asimismo, se observó una correlación positiva de elementos metálicos como Al, Cu, Fe y Zn con el valor de CE ($R^2 > 0.90$). Elementos, tales como Ca²⁺, Na⁺, SO₄²⁻, Al, Cu, Fe, Zn y Tl, presentaron correlaciones negativas con el pH ($R^2 = -0.49, -0.45, -0.45, -0.82, -0.81, -0.85, -0.78$ y -0.72 , respectivamente). Esto implica que conforme disminuye el pH, las concentraciones de iones metálicos en solución aumentan, asociado a procesos de disolución de fases como yeso, calcita,

OHF amorfos y/o cristalinos, oxi-hidroxi sulfatos de hierro y/o sulfuros metálicos en condiciones ácidas (Tabla 23).

Tabla 23.- Análisis de correlación de Pearson entre los parámetros fisicoquímicos, cationes y aniones cuantificados en las muestras de agua recolectadas en el área de estudio.

	pH	E _H	OD	EC	Ca ²⁺	Na ⁺	K ⁺	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	As	Al	Cu	Fe	Pb	Sr	Zn	Hg	Tl
pH	1																	
E _H	-0.32	1																
OD	0.00	0.11	1															
EC	-0.90	0.31	-0.17	1														
Ca ²⁺	-0.49	0.18	-0.36	0.71	1													
Na ⁺	-0.45	0.10	-0.21	0.56	0.66	1												
K ⁺	-0.14	0.09	-0.25	0.17	0.41	0.71	1											
HCO ₃ ⁻	0.80	-0.21	-0.08	-0.76	-0.23	-0.49	-0.14	1										
SO ₄ ²⁻	-0.45	0.05	-0.25	0.67	0.87	0.82	0.54	-0.41	1									
As	-0.11	-0.11	-0.02	0.20	0.49	0.65	0.29	-0.04	0.56	1								
Al	-0.82	0.35	-0.10	0.91	0.62	0.34	-0.06	-0.66	0.50	0.08	1							
Cu	-0.81	0.37	-0.15	0.91	0.66	0.38	0.03	-0.65	0.54	0.07	0.99	1						
Fe	-0.85	0.37	-0.19	0.90	0.55	0.35	-0.04	-0.74	0.46	-0.01	0.96	0.95	1					
Pb	-0.34	-0.58	-0.19	0.39	0.31	0.30	0.05	-0.31	0.35	0.08	0.40	0.38	0.37	1				
Sr	-0.17	-0.17	-0.29	0.29	0.54	0.72	0.67	-0.12	0.73	0.50	-0.03	0.00	-0.01	0.17	1			
Zn	-0.78	0.35	-0.20	0.91	0.68	0.39	0.02	-0.61	0.55	0.10	0.99	0.99	0.94	0.39	0.02	1		
Hg	-0.25	0.47	0.09	0.23	0.08	0.16	-0.04	-0.19	0.04	0.08	0.08	0.07	0.15	-0.43	0.16	0.07	1	
Tl	-0.72	0.23	-0.22	0.84	0.64	0.28	-0.07	-0.56	0.52	-0.01	0.96	0.96	0.92	0.47	-0.04	0.96	-0.02	1

Correlaciones estadísticamente significativas ($p < 0.05$; + rojo, - azul).

Se observó una correlación $R^2 > 0.92$ entre las concentraciones de Al, Cu, Fe, Tl y Zn. asociado a procesos de lixiviación de los sulfuros minerales presentes en los jales de la zona de los AMWD. Lo anterior, fue apoyado por las correlaciones observadas entre los iones metálicos (Cu, Fe y Zn) y el ion SO_4^{2-} ($R^2 = 0.50, 0.54$ y 0.46 , respectivamente), así como con los elementos traza de As y Sr (0.56 y 0.73 , respectivamente). Aun cuando para estos elementos traza se presentan R^2 menores, estadísticamente tienen una correlación significativa ($p < 0.05$).

Considerando esta información, los mecanismos fisicoquímicos que se dan en los AMWD parecen estar relacionados con dos procesos principales: **(1)** la disolución ácida de las fases minerales primarias (sulfuros polimetálicos) y **(2)** la disolución de las fases secundarias de Fe que contienen As (adsorbido o coprecipitado). Entre estas fases secundarias se pueden incluir K-jarosita, beudantita, OHF y fases secundarias complejas de oxi-hidróxi sulfatos de Fe como la ferricopiapita (Campbell y Nordstrom, 2014). Las fases minerales secundarias se han detectado en este estudio por la técnica de DRX, y podrían promover la liberación del As en el manantial El Ojo de Agua, debido a la correlación positiva existente entre As y SO_4^{2-} .

6.3.- Análisis de composición isotópica $\delta^{34}\text{S}_{\text{sulfato}}$ and $\delta^{18}\text{O}_{\text{sulfato}}$ en muestras líquidas

Con el fin de validar una posible contribución de As desde los AMWD hacia los cuerpos de agua presentes en el área de estudio como el manantial El Ojo de Agua, se realizaron pruebas de composiciones isotópicas de $\delta^{34}\text{S}_{\text{sulfato}}$ y $\delta^{18}\text{O}_{\text{sulfato}}$ (Figura 28). Los valores de los isótopos $\delta^{34}\text{S}_{\text{sulfato}}$ y $\delta^{18}\text{O}_{\text{sulfato}}$ se expresaron en partes por mil (‰) a partir de su relación de abundancia con respecto al estándar CDT para $\delta^{34}\text{S}_{\text{sulfato}}$ y VSMOW para $\delta^{18}\text{O}_{\text{sulfato}}$.

Varios autores han establecido valores bajos o negativos de composición isotópica $\delta^{34}\text{S}_{\text{sulfato}}$ y $\delta^{18}\text{O}_{\text{sulfato}}$ asociados a la oxidación de sulfuros en áreas mineras (Dótor-Almazán *et al.*, 2014; Otero *et al.*, 2008; Dold y Spangenberg, 2005). En la Figura 28a, las muestras de lixiviados L1, y L3 a L7 se identifican en una región que presenta una relación $\delta^{34}\text{S}_{\text{sulfato}}$ vs $1/[\text{SO}_4^{2-}]$ caracterizada como zona de oxidación de sulfuros y propuesta en este estudio como zona de DAM, tomando como referencia los valores de distribución descrito por Brenot *et al.* (2007).

Las muestras de agua de pozo (P1 y P2) de la comunidad de La Laja tuvieron una relación $\delta^{34}\text{S}_{\text{sulfato}}$ vs $1/[\text{SO}_4^{2-}]$ más cercana a la relación de muestras de lixiviados, demostrando una posible influencia de los lixiviados sobre el cauce del río La Laja por efecto de avenidas máximas en la zona. Los manantiales de la zona de referencia de Palomas (GA y CA) tienen una relación similar a la región considerada como agua de lluvia por Brenot *et al.* (2007), sin embargo, los valores negativos de $\delta^{34}\text{S}$ podrían indicar la presencia de sulfuros minerales en la roca madre de la zona mineralizada de esta región. Finalmente, un tercer conjunto de muestras es ubicado en la zona evaporítica definida por Brenot *et al.* (2007). Este conjunto de muestras se conforma por las muestras del manantial El Ojo de Agua, el río Santa María (R4) y su confluencia con el río La Laja (R6) (Figura 28a). Los resultados permiten establecer que la presencia de iones SO_4^{2-} en el manantial El Ojo de Agua proviene de una fuente diferente a la de los residuos mineros del área de estudio, y sugiere que no existía una conexión directa entre los sulfatos generados por los residuos mineros y los iones de SO_4^{2-} encontrados en este manantial.

La firma isotópica fue complementada y proyectada por las composiciones isotópicas de $\delta^{34}\text{S}_{\text{sulfato}}$ y $\delta^{18}\text{O}_{\text{sulfato}}$ (Figura 28b). Los valores de isótopos de $\delta^{18}\text{O}_{\text{sulfato}}$ podrían estar asociados a tres flujos diferentes de entrada y salida de SO_4^{2-} identificados en la zona de estudio y que corresponden a: (1) SO_4^{2-} asociados a la oxidación de sulfuros minerales por el oxígeno atmosférico (L5) con un rango de valores de $\delta^{18}\text{O}_{\text{sulfato}}$ entre +1 a +1.8; (2) asociado a SO_4^{2-} que proviene de la precipitación

de fases minerales secundarias por sobresaturación debido a la entrada de SO_4^{2-} vía meteorización de los AMWD, con un rango de valores de $\delta^{18}\text{O}_{\text{sulfato}}$ entre +2.2 a +3.9, y (3) SO_4^{2-} proveniente de la disolución de evaporitas antiguas de edades cretácicas, con un rango de valores de $\delta^{18}\text{O}_{\text{sulfato}}$ entre $\sim +10$ a +11. Los mecanismos se establecieron considerando lo expuesto por Otero et al. (2008) y Claypool et al. (1980).

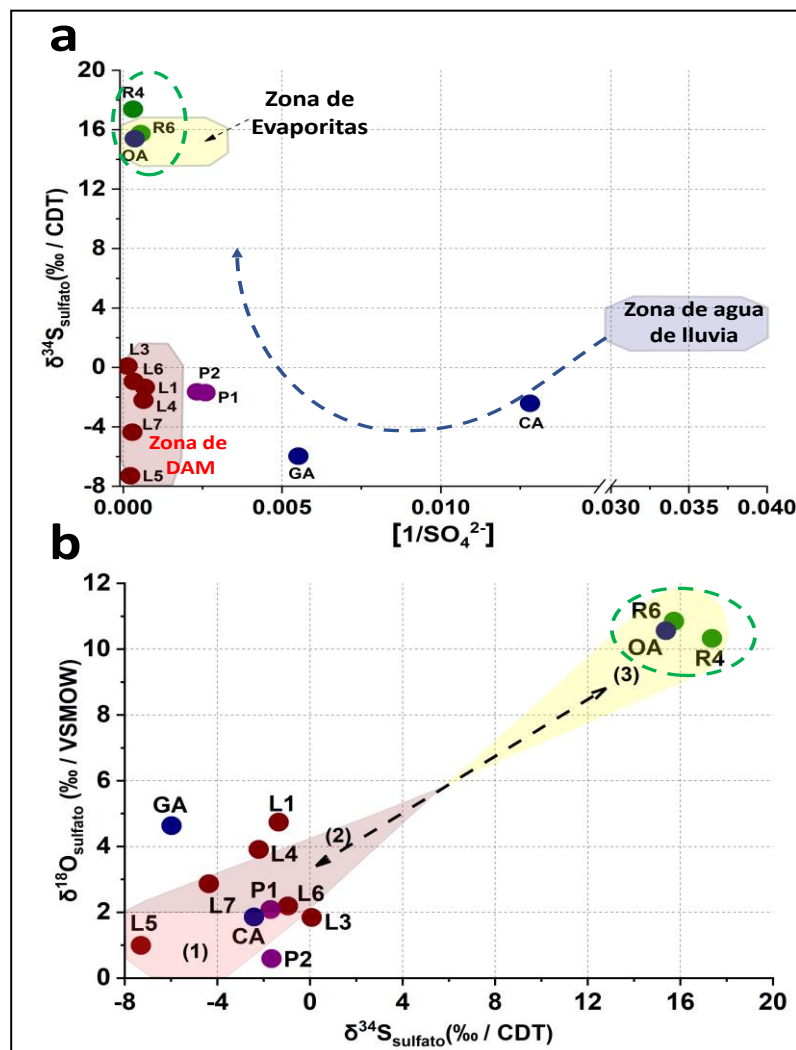


Figura 28.-Análisis isotópico: (a) Valores de $\delta^{34}\text{S}_{\text{sulfato}}$ vs $1/[\text{SO}_4^{2-}]$ definiendo las zonas de agua de lluvia, evaporitas y la zona de calidad de agua asociada a la generación de DAM por oxidación de sulfuros definida en este estudio; (b) Valores de los isótopos $\delta^{18}\text{O}_{\text{sulfato}}$ y $\delta^{34}\text{S}_{\text{sulfato}}$ asociado con los flujos de entrada y salida del ion SO_4^{2-} . Las áreas sombreadas representan los procesos identificados correspondientes a (1) oxidación de mineral de sulfuros, (2) precipitación de minerales secundarios de sulfato por sobresaturación y (3) disolución de evaporitas antiguas presentes en la Formación El Abra (Composición isotópica presentada en Anexo 13).

La firma isotópica en el manantial El Ojo de Agua es la misma del río Santa María. De acuerdo con la firma de los isótopos $\delta^{34}\text{S}_{\text{sulfato}}$ y $\delta^{18}\text{O}_{\text{sulfato}}$, estos cuerpos de agua provienen de la disolución de evaporitas marinas de edades Cretácicas. La disolución de SO_4^{2-} coincide con lo reportado por

Claypool et al. (1980). Al respecto, Basáñez-Loyola et al. (1993) describieron que la formación El Abra estuvo constituida por tres eventos ambientales deposicionales, entre estos, se encuentran los asociados a lagunas evaporíticas que justifican los resultados isotópicos observados en este estudio. Por lo tanto, es posible postular que el SO_4^{2-} incorporado al manantial El Ojo de Agua se originó a partir de la disolución de evaporitas.

Las concentraciones de SO_4^{2-} en las muestras del río Santa María y las relaciones isotópicas de $\delta^{34}\text{S}_{\text{sulfato}}$ y $\delta^{18}\text{O}_{\text{sulfato}}$ se mantuvieron relativamente constantes. Esto indica que el cauce principal del río Santa María recibe escorrentías y descargas de manantiales con firmas geoquímicas e isotópicas similares al manantial El Ojo de Agua asociadas a flujos importantes de agua, en comparación con los flujos bajos presentes en la zona de la mina La Aurora.

Los resultados de las relaciones isotópicas de SO_4^{2-} permiten establecer, de manera indirecta, que el contenido de As tampoco se relaciona con una posible infiltración de lixiviados a través de las fracturas y fallas geológicas presentes en la zona de estudio (Hindersmann y Mansfeldt 2014; Arredondo-Mendoza *et al.*, 2001; González-Ramos *et al.*, 2000). Lo anterior, se propone por la firma isotópica de sulfatos de los pozos de agua subterránea de la comunidad de La Laja, ya que los valores determinados muestran diferencias significativas entre los pozos, el manantial El Ojo de Agua y los lixiviados tipo DAM de los AMWD (Figura 28a).

Por tanto, la presencia de As en el manantial El Ojo de Agua, podrían estar relacionada con el movimiento y posible arrastre hídrico superficial de partículas finas en sedimentos. Estos sedimentos contienen oxi-hidróxidos de Fe, fases secundarias complejas de oxi-hidroxi sulfatos de Fe y/o fases minerales portadoras de As como beudantita como productos de la oxidación de fases primarias de sulfuros metálicos que liberan el As cuando migran a condiciones que generan desestabilización en su estructura. Este efecto de migración se ha observado en otras regiones mineras, tales como lo reportado por Montes-Ávila et al. (2019), en el distrito minero de Cerro de San Pedro en San Luis Potosí. Por lo tanto, esta hipótesis es el punto de discusión principal de los resultados de las muestras sólidas que se presentan en el capítulo 7.

7.- Presencia de arsénico en los depósitos de residuos: su caracterización mineralógica y su impacto en suelos y sedimentos dentro del área de estudio.

7.1.- Evaluación de residuos y sedimentos mediante pruebas ácido-base y determinación de parámetros fisicoquímicos

Mediante el análisis geoespacial y durante los muestreos en la zona de estudio en el DMX se ubicaron cuatro AMWD asociados a los residuos de la mina La Aurora (cf. Anexo 4).

Las muestras de los núcleos recolectados en la terraza del AMWD4 (N1, N2 y N3) se analizaron por separado considerando la profundidad de los horizontes determinados en cada núcleo. Estos horizontes presentan variaciones en la coloración principalmente, siendo un indicativo de posibles variaciones en su composición química y mineralógica asociadas a la profundidad. Mientras que las muestras recolectadas de las paredes frontales de los depósitos de residuos AMWD1 (PD1) y AMWD4 (PD4) se presentan como conglomerados con diferente textura y coloración.

En la Figura 29a se presentan los valores de E_H y CE obtenidos del equilibrio entre las muestras sólidas y agua desionizada. Se observa que las muestras de los núcleos, así como las muestras de las paredes frontales de los AMWD presentan potenciales redox que van de 361 a 664 mV, y CE elevadas que van de 4,792 a más de 10,000 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Mientras que los valores de las muestras de sedimentos ubicados en la base de los AMWD (SD2, SD3, SD4) parecen tener las mismas condiciones de E_H y CE de las muestras de núcleos y pared de los AMWD, con valores promedio de 305 ± 67 mV y $8,506 \pm 1,408$ $\mu\text{S}/\text{cm}$, respectivamente ($n=3$).

Los sedimentos recolectados sobre el cauce del río Xichú hasta el manantial El Ojo de Agua presentaron condiciones menos oxidantes que en la zona de los AMWD con un valor de potencial redox promedio de 302 ± 29 mV, mientras que la CE disminuyó considerablemente con respecto a la CE de las muestras recolectadas cerca de los AMWD con un promedio de $2,701 \pm 893$ $\mu\text{S}/\text{cm}$ ($n=18$). Esto podría indicar un aumento en la presencia de iones en solución por la producción de DAM asociado a las condiciones oxidantes determinadas en la zona de los AMWD, la cual disminuye conforme las muestras se van alejando del área impactada por el DAM.

En la Figura 29b se presentan los valores estimados del PNN y se puede observar que las muestras de la zona de los AMWD se consideran actualmente como generadoras potenciales de DAM. Asimismo, se observa que, en las muestras recolectadas en la zona de los AMWD, los pH son bajos (entre 1.4 y 4.3). Estos valores, en conjunto con el E_H y la CE reflejan que las muestras provienen

de una condición en donde se presentaron reacciones de oxidación de sulfuro que provocaron lixiviados ácidos, consumo de material neutralizante y en consecuencia la posible precipitación de fases secundarias asociados a lixiviados de DAM.

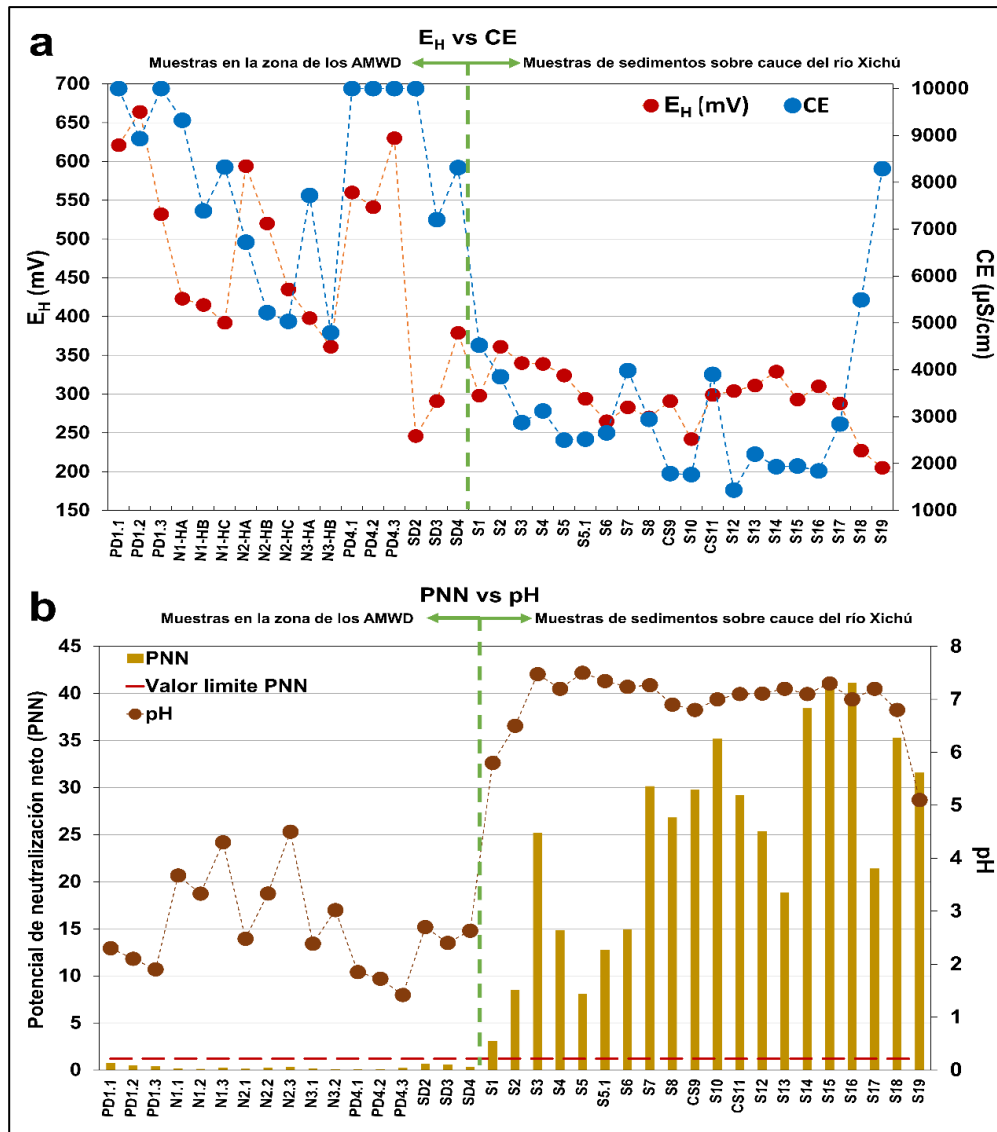


Figura 29.- Resultados de los parámetros fisicoquímicos de (a) E_H y CE; y (b) Potencial de neutralización neto (PNN) y pH. La línea roja punteada representa el valor límite para determinar si una muestra es potencialmente generadora de DAM (muestra con valor <1.2 es potencial generadora de DAM) (DOF, 2004).

En específico, los sedimentos ubicados en la base de los AMWD (SD2, SD3, SD4) presentaron pH entre 2.4 y 2.7 y valores de PNN que indican que estas muestras son potencialmente generadoras de DAM ($PNN \leq 1.2$). Estas muestras de sedimentos se encuentran en zonas de baja energía que promueven la acumulación de partículas finas que de manera gradual se van incorporando al cauce del río Xichú. Lo anterior, implica zonas con posible presencia de fases minerales secundarias y fases portadoras de As perturbadas cuando se presentan avenidas máximas intensas en temporadas

de lluvia. Los valores de PNN en las muestras de sedimentos a partir de 850 m aguas abajo de los AMWD (S1), indican un aumento en el potencial de neutralización, esto implica que, a nivel superficial, la pluma de acidez fue atenuada, de tal forma que el pH de las muestras recolectas aguas debajo de S1 se mantienen circum-neutro. Además, los valores de CE han disminuido drásticamente con respecto a la fuente, aunque mantiene valores entre 1,764 y 3,852 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

Considerando la información que el pH, CE, E_H y PNN aportan para la comprensión de los procesos que generan la liberación/inmovilización de EPT en los AMWD, estas variables fueron consideradas en la matriz de correlación de Pearson y ACP que se discutirán en la sección 7.4.

7.2.- Cuantificación de las concentraciones de arsénico en muestras de residuos mineros y sedimentos en el área de estudio

En la Tabla 24 se puede observar que las concentraciones de As en las fracciones de los núcleos de la terraza de AMWD4 van desde $3,875 \pm 297$ hasta $12,254 \pm 1,491$ mg/kg de As. Las fracciones más superficiales de los núcleos (N1-HA, N2-HA y N3-HA) son las que presentan las mayores concentraciones de As, las cuales son de $9,806 \pm 187$; $7,515 \pm 346$ y $12,254 \pm 1,491$ mg/kg, respectivamente, mientras que los horizontes más internos de los núcleos recolectados presentan concentraciones que van desde $3,875 \pm 297$ hasta $8,467 \pm 848$ mg/kg de As para N1-HC y N2-HC, respectivamente. La presencia de altas concentraciones de As en la parte superior de los residuos mineros se puede asociar a fases minerales secundarias de los procesos de intemperización de los minerales primarios portadores de este elemento.

Con respecto a las muestras de la pared de AMWD1 y AMWD4, estas se diferenciaron en principio por su color pero también por el valor de concentraciones de As. De hecho, las muestras de conglomerados negros presentaron valores de As entre $10,401 \pm 1,069$ y $27,382 \pm 1,288$ mg/kg, las de color rojo entre $6,825 \pm 476$ y $3,451 \pm 366$ mg/kg y los conglomerados de color amarillo entre $4,055 \pm 152$ y $5,351 \pm 488$ mg/kg. Además de las diferencias mencionadas anteriormente, también presentaron diferencias con respecto a su constitución mineralógica (cf. Sección 7.4).

Debido a las altas concentraciones de As determinadas en la zona de los AMWD, esta se considera como la fuente de dispersión de As para este estudio. El AMWD4 se considera el punto de inicio para la recolección de muestras de sedimentos sobre el río Xichú, ya que es el último depósito atribuido a las operaciones de la mina La Aurora, ubicado aguas abajo de la mina (Tabla 24).

Tabla 24.- Concentraciones elementales determinadas por la técnica de FRX en muestras de la terraza de AMWD4 y de las paredes frontales de AMWD 1 y 4.

	Concentración (mg/kg)												
	Muestra	As	Pb	S	Fe	Al	Si	K	Ca	Mn	Cu	Zn	Sr
Terraza de AMWD4	N1-HA	9,806±187	6,760±82	32,385±749	134,200±1,868	3,476±191	21,708±182	14,784±204	27,574±407	111 ± 10	803 ± 2	1,535±40	203±11
	N1-HB	6,938±217	3,560±112	31,919±900	108,800±3,041	4,040±341	25,393±203	19,071±193	27,307±440	141±30	586±29	1,340±50	241±8
	N1-HC	4,702±211	2,416±66	25,010±770	114,767±2,902	4,032±243	32,883±539	18,126±749	35,327±1,743	1788±29	631±46	15,860±444	239±4
	N2-HA	7,515±346	8,594±105	38,300±774	131,400±1,572	2,592±303	19,491±255	11,889±501	26,588±238	71±12	558±35	1,729±25	187±4
	N2-HB	3,875±297	3,951±232	39,390±669	108,867±2,318	3,327±311	20,652±428	13,201±500	32,478±1,469	574±57	849±	9,564±1,630	224±6
	N2-HC	6,061±1,424	3,994±428	29,193±2,941	95,400±7,871	3,388±531	29,453±1,966	17,602±1,115	49,770±6,040	3,450±31	1,340±184	3,888±1,238	271±14
	N3-HA	12,254±1,491	8,911±685	43,428±1,847	114,100±4,303	2,516±624	19,952±817	11,902±220	34,915±1,562	81±12	560±41	1,892±127	176±3
	N3-HB	8,467±848	3,557±83	39,123±796	120,767±5,125	2,742±298	20,543±1,158	11,873±153	39,716±990	125±17	827±48	2,285±138	224±7
Pared de AMWD1	PD1.1	6,825±476	3,607±127	6,037±1,381	134,767±11,874	3,433±896	6,239±1,076	6,484±695	8,872±2,971	<LDM	3,226±56	4,444±508	76±21
	PD1.2	10,401±1,069	3,961±267	21,813±9,280	162,467±6,470	<LDM	7,268±3,454	4,106±131	18,296±3,483	<LDM	2,572±480	14,844±1,653	76±14
	PD1.3	4,055±152	966±109	16,173±672	113,467±4,290	4,133±1,582	6,322±258	1,431±173	3,492±335	989±322	5,946±1244	70,267±8,124	15±2
Pared de AMWD4	PD4	46,319±1,732	3,633±153	23,449±1,192	156,233±9,494	4,596±558	18,544±882	6,632±270	19,421±3,186	480±624	1,475±175	4,113±646	57±21
	PD4.1	3,451±366	4,780±469	43,059±3,875	184,067±8,456	4,435±721	18,419±1,832	5,374±441	16,489±1,978	128±2	612±136	3,340±172	75±12
	PD4.2	27,382±1,288	5,132±747	22,948±1,205	162,533±16,500	4,147±956	16,885±1,795	7,414±321	14,679±3,359	158±51	1,559±274	8,333±2,534	74±34
	PD4.3	5,341±488	638±162	38,375±2,578	121,867±8,348	4,197±846	12,405±985	1,305±174	1,985±327	482±62	5,540±700	23,902±3,974	20±3
NIST 2710a		1,493±95	5,584±293	7,609±499	47,231±1,287	10,666±2111	71,500±5,411	17,733±725	9,267±563	2,276±265	3,450±222	4,261±167	284±38
Límite de detección del método (LDM) (mg/kg)		<5	<5	<100	<10	<1000	<1000	<50	<50	<10	<10	<5	<5
LMP (mg/kg)-Suelo agrícola/residencial/comercial (DOF, 2007)		22	400	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
LMP(mg/kg) -Suelo Industrial (DOF, 2007)		260	800	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

En el caso de las muestras de sedimentos, su recolección abarcó, sobre el cauce del río Xichú, desde el AMWD3 hasta el manantial El Ojo de Agua. Asimismo, se realizaron cuantificaciones de concentraciones en campo mediante FRX en sedimento de la zona del río Chiquito (muestra SRC), presentando una concentración de As de 13.3 ± 2 mg/kg y que es acorde con el valor de fondo calculado con base en la información del SGM (16 mg/kg):

En la Figura 30 se observa como las concentraciones de As más altas están en la zona de los AMWD, y superan los distintos límites máximos permisibles establecidos por el DOF (2007), así como el PEL e ISQG definidos por la normativa canadiense (CEQG, 2003).

Valores altos de As se mantienen en las muestras de sedimentos de río recolectados en la base de los AMWD, con concentraciones de As que van de 949 ± 105 hasta $5,267 \pm 125$ mg/kg. Posteriormente, las concentraciones de As en los sedimentos de cauce de río disminuyen ~40 veces a 1,500 m (sedimento S3) de la muestra SD4. A pesar de que la disminución en la concentración de As es considerable, las muestras S1, S2 y S3 están por encima de los LMP, PEL e ISQG (DOF, 2007; CEQG, 2003). Asimismo, las muestras de sedimentos S1, S2 y S3 presentaron concentraciones de As hasta 30 veces mayores a la concentración basal (~16 mg As/kg) estimada con la información de los mapas geoquímicos del SGM (2002, 2001).

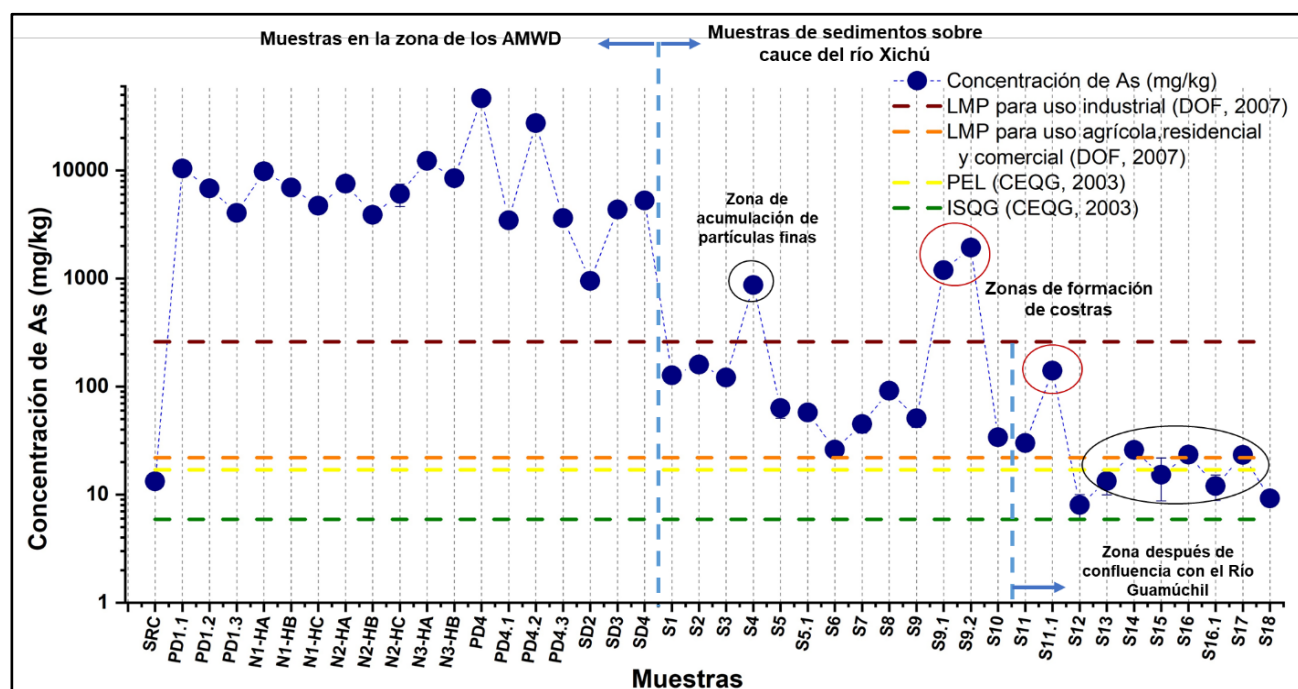


Figura 30.- Concentraciones de As en las muestras de residuos mineros y sedimentos, determinadas con la técnica de FRX. LMP para uso de suelo agrícola, residencial y comercial (22 mg/kg) e industrial (260 mg/kg) (DOF, 2007). Probable Effect Level (PEL) (17 mg/kg) e Interim Sediment Quality Guideline (ISQG) (5.9 mg/kg) (CEQG, 2003).

La muestra S4, ubicada a 2.6 km de la fuente, es una muestra de sedimento atípica presentó una concentración de As de 870 mg/kg, la cual es ~ 4 veces mayor a las muestras S1, S2 y S3, que están más próximas al AMWD4. Esta muestra será de interés para evaluarla en las pruebas de ESS y MEB-EDS (cf. Sección 7.7).

En la Figura 30 también se observa una disminución en las concentraciones de As después de la confluencia del río Xichú con el río Guamúchil. Las concentraciones de As disminuyen hasta valores por debajo del límite máximo permisible para uso de suelo agrícola, residencial y comercial establecidos por la normativa mexicana, y el valor denominado nivel de efecto probable (PEL por sus siglas en inglés de Probable Effect Level).

El punto de muestreo S17 se encuentra a 150 m del manantial El Ojo de Agua, y presenta una concentración de As de 38 ± 15 mg/kg. Además, se observaron en campo zonas de formación de costras de desecación en los puntos S9.1 y S11.1. Estos puntos de muestreo se ubicaron a 11.6 y 12.5 km del AMWD4, respectivamente, dentro del delta fluvial formado por la confluencia entre los ríos Xichú y Guamúchil. Las costras referidas se formaron por procesos de desecación y presentaron concentraciones de As de $1,927 \pm 27$ y 130 ± 11 mg/kg. Dichos resultados se presentan con mayor amplitud en la sección 7.6.

En general, todas las muestras de sedimentos recolectadas en el área de estudio están por encima del ISQG (5.9 mg/kg). Esto permite proponer que los sedimentos del cauce del río Xichú implican un posible escenario de impacto ambiental para diferentes receptores ambientales (e.g. suelos agrícolas y recursos hídricos locales y regionales).

Debido a que la migración de partículas finas, asociadas a los AMWD, podría ser un mecanismo de dispersión de As en la zona de estudio, se evaluaron las fracciones granulométricas de los sedimentos recuperados en la base de los AMWD (SD2, SD3, SD4), así como sobre el cauce del río Xichú hasta el manantial El Ojo de Agua (S1 a S17) y el análisis de muestras de sedimento del río Santa María (S18). Las fracciones granulométricas evaluadas corresponden a tamaños de partícula de $f_1 > 2$ mm; $600 \mu\text{m} < f_2 < 2$ mm; $250 \mu\text{m} < f_3 < 600 \mu\text{m}$; y $f_4 < 250 \mu\text{m}$. Las concentraciones de As en los diferentes tipos de muestras de sedimentos y sus fracciones granulométricas se muestran en la Figura 31.

En el 62% de las muestras de sedimentos, inclusive en las que presentan mayor concentración de As como SD2 y SD3, el As se concentra en la fracción $f_4 (< 250 \mu\text{m})$ (Figura 31). Más del 50 % del

contenido de As en las muestras S1, S2, S4, S5 S9 y S10 se concentra en tamaños de partícula $<250 \mu\text{m}$. Estos resultados demuestran un arrastre hídrico de partículas finas desde los AMWD hasta las zonas de baja energía del cauce del río Xichú. En las muestras S9 y S11 se observa el aporte de partículas más gruesas por efecto de la confluencia con el río Guamúchil (S12). La zona de costras después de la confluencia (S11) presentó un 40 % de la concentración total de As asociado a partículas $<250 \mu\text{m}$ y antes de la confluencia (S9) se tenía en un 59 %.

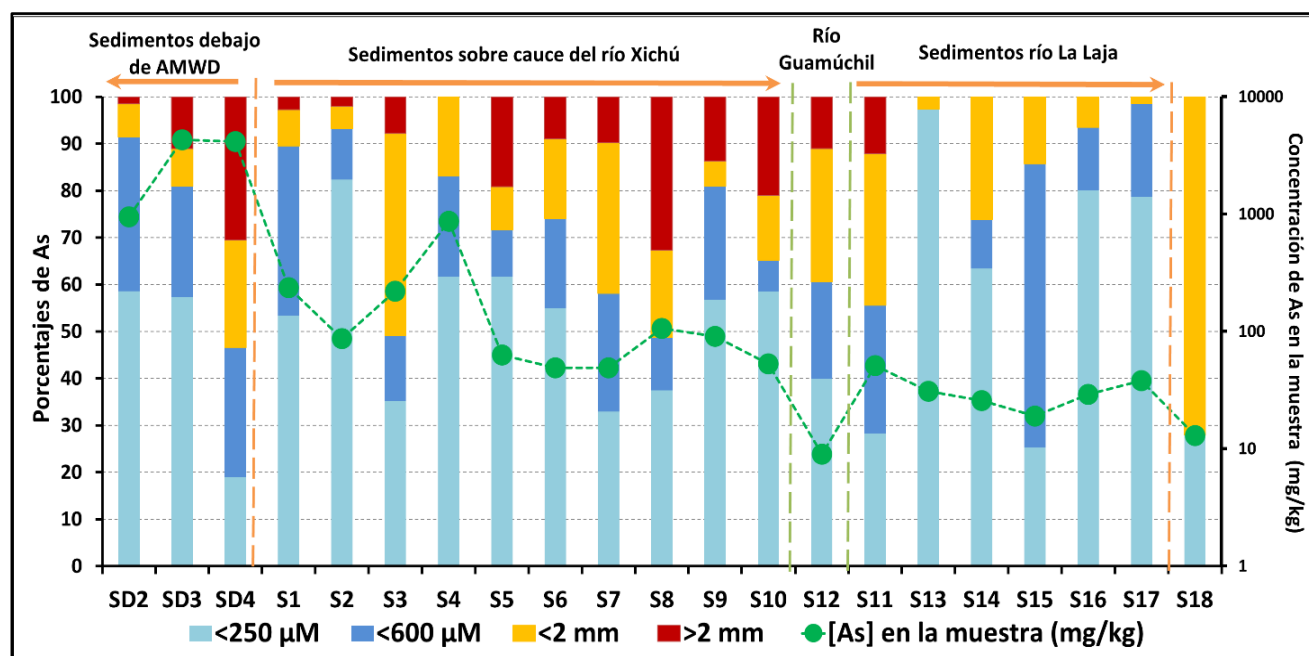


Figura 31.- Concentración total y distribución porcentual de As en las diferentes fracciones granulométricas diferenciadas para las muestras de sedimentos.

Las muestras después de la confluencia S13, S14, S16 y S17 presentaron porcentajes de As en partículas finas de 93, 63, 80 y 79 %, respectivamente, y sus concentraciones totales están por encima del ISQG. Mientras que la muestra de sedimento S18, recolectada en el río Santa María, presentó un alto porcentaje de partículas gruesas ($\sim 70 \%$) atribuido al flujo perenne de agua a diferencia del río Xichú, el cual es un río intermitente que presenta avenidas máximas solo en temporada de lluvias (Figura 31).

Se determinaron las concentraciones de elementos de interés por FRX en muestras de sedimentos con tamaños de partículas $<250 \mu\text{m}$ (Tabla 25). Las partículas con tamaños $<250 \mu\text{m}$ tienen importancia ambiental ya que es la fracción de partícula empleada para evaluar la biodisponibilidad (DOF, 2007; Richardson *et al.*, 2006). En la Figura 32 se presentan una distribución de las muestras de sedimentos considerando la distancia que estas tiene con respecto al depósito AMWD4, y el valor de las concentraciones de As.

Tabla 25.- Concentraciones elementales determinadas por FRX en muestras de sedimentos recolectadas en el área de estudio. Análisis realizados en la fracción de sedimento con tamaño de partícula <250 µm.

Muestra	Distancia (km)	Concentraciones en mg/kg							Concentraciones en %				
		As	Pb	S	Cu	Zn	Sr	Mn	Fe	Al	Si	K	Ca
SRC	-2	13.3±2	22.5±3	110±104	22±2	87±64	207±6	510±10	4.01±0.13	0	0.34±0.04	0.04±0.01	1.10±0.10
SD2	-0.3	949±105	714±166	8,316±823	434±53	3,235±213	202±7	1,362±142	7.56±0.39	0.66±0.05	3.48±0.14	1.26±0.06	2.12±0.07
SD3	-0.4	4,307±182	2,581±104	25,859±28	444±20	2,179±58	202±14	282±50	10.18±0.66	0.20±0.12	2.83±0.07	1.10±0.04	3.07±0.06
SD4	0	4,167±205	2,482±29	13,707±18	583±15	2,465±30	161±3	133±9	7.20±0.08	0.51±0.11	1.21±0.33	0.68±0.02	2.61±0.05
S1	0.85	237±62	241±39	883±908	<LDM	425±11	232±5	588±13	5.62±0.44	0.66±0.37	1.48±0.78	1.12±0.04	3.32±0.26
S2	1.2	209±21	181±11	485±36	<LDM	438±57	271±23	411±38	4.62±0.13	0.57±0.13	4.73±0.49	1.18±0.04	3.21±0.33
S3	1.5	220±2	161±6	709±55	98±9	594±41	162±6	572±56	4.46±0.25	0.61±0.11	1.62±0.07	1.52±0.04	3.03±0.07
S4	2.4	870±60	748±66	377±70	308±42	1,650±21	276±30	474±12	5.80±0.80	1.36±0.25	7.03±0.66	1.37±0.03	6.79±0.87
S5	4.2	56±2	64±5	801±111	<LDM	151±4	188±3	351±7	3.40±0.13	2.07±0.28	5.31±0.35	1.45±0.14	1.85±0.03
S5.1	4.5	72±9	74±3	582±52	<LDM	202±12	193±4	400±8	3.65±0.05	0.59±0.03	1.41±0.04	1.29±0.02	2.02±0.01
S6	4.6	49±4	65±10	1,058±168	<LDM	391±30	597±31	<LDM	2.39±0.06	0.56±0.11	10.02±0.20	0.41±0.02	2.02±0.16
S7	8.8	49±3	65±2	254±17	24±4	192±4	332±7	557±51	4.03±0.18	0.45±0.07	12.88±0.38	0.95±0.04	4.49±0.18
S8	11.5	106±11	116±16	583±185	<LDM	226±18	272±8	542±77	4.76±0.17	2.78±0.36	11.36±1.09	1.60±0.02	5.01±0.21
S9	11.7	91±26	96±8	356±90	30±6	234±3	281±8	476±40	4.42±0.20	0.75±0.39	1.82±0.95	0.92±0.07	4.58±0.03
S9.1	11.8	1190±49	934±24	3433±59	251±19	1,374±74	215±7	636±25	7.06±0.24	1.72±0.09	5.25±0.04	1.98±0.04	4.01±0.07
S9.2	11.8	1927±34	1,453±29	4289±81	386±19	2,194±41	248±5	620±34	8.82±0.08	1.87±0.11	5.42±0.08	2.26±0.03	4.04±0.03
S10	12	53±16	64±10	488±128	<LDM	179±11	273±21	662±19	4.72±0.45	2.27±0.28	10.78±0.88	1.63±0.10	4.24±0.48
S11	12.5	51±6	72±8	340±76	<LDM	194±2	284±2	472±30	4.29±0.03	0.69±0.19	1.76±0.56	0.95±0.05	3.86±0.16
S11.1	12.6	130±11	79±6	401±29	<LDM	246±21	334±19	558±45	4.52±0.31	1.63±0.17	5.82±0.45	1.38±0.05	6.62±0.27
S12	15.1	7±2	19±2	324±51	<LDM	100±3	361±9	576±25	4.60±0.09	1.12±0.69	2.92±0.20	0.82±0.06	3.74±0.20
S13	18.7	31±2	47±9	1,074±982	<LDM	126±23	352±25	761±107	6.23±0.40	1.54±0.10	8.52±0.13	1.15±0.07	5.83±0.10
S14	19.8	31±7	52±20	394±35	<LDM	159±12	347±17	419±67	4.47±0.52	0.52±0.14	4.75±0.23	1.21±0.02	4.18±0.14
S15	21	19±4	28±9	353±85	<LDM	112±18	363±15	302±57	3.21±0.06	0.29±0.24	0.67±0.18	0.64±0.05	3.11±0.74
S16	21.6	29±15	44±22	493±64	<LDM	197±45	328±6	491±34	4.20±0.41	0.40±0.08	3.92±0.21	0.99±0.07	3.52±0.20
S16.1	21.8	30±29	60±56	692±136	<LDM	141±21	377±24	359±48	3.82±0.37	0.49±0.11	4.97±0.66	1.14±0.14	3.75±0.62
S17	24.5	38±15	45±10	699±110	<LDM	183±106	376±37	527±152	4.39±0.46	1.18±0.04	6.47±1.32	1.28±0.15	4.01±0.73
S18	25.9	23±7	24±6	1,443±722	<LDM	90±17	195±18	463±90	3.97±0.92	0.76±0.10	7.76±0.28	2.05±0.14	1.78±0.85
S19	24.1	301±13	74±6	323±21	<LDM	184±10	81±3	5,024±288	2.57±0.35	0.60±0.05	1.63±0.04	0.40±0.01	7.48±0.23
LDM (mg/kg)	-	<5	<5	<100	<10	<5	<5	<50	<10	<10	<1,000	<1,000	<50
PEL (mg/kg)	-	17	91.3	-	197	315	-	-	-	-	-	-	-

*La distancia esta medida desde el AMWD4, el cual es considerado como fuente de As.

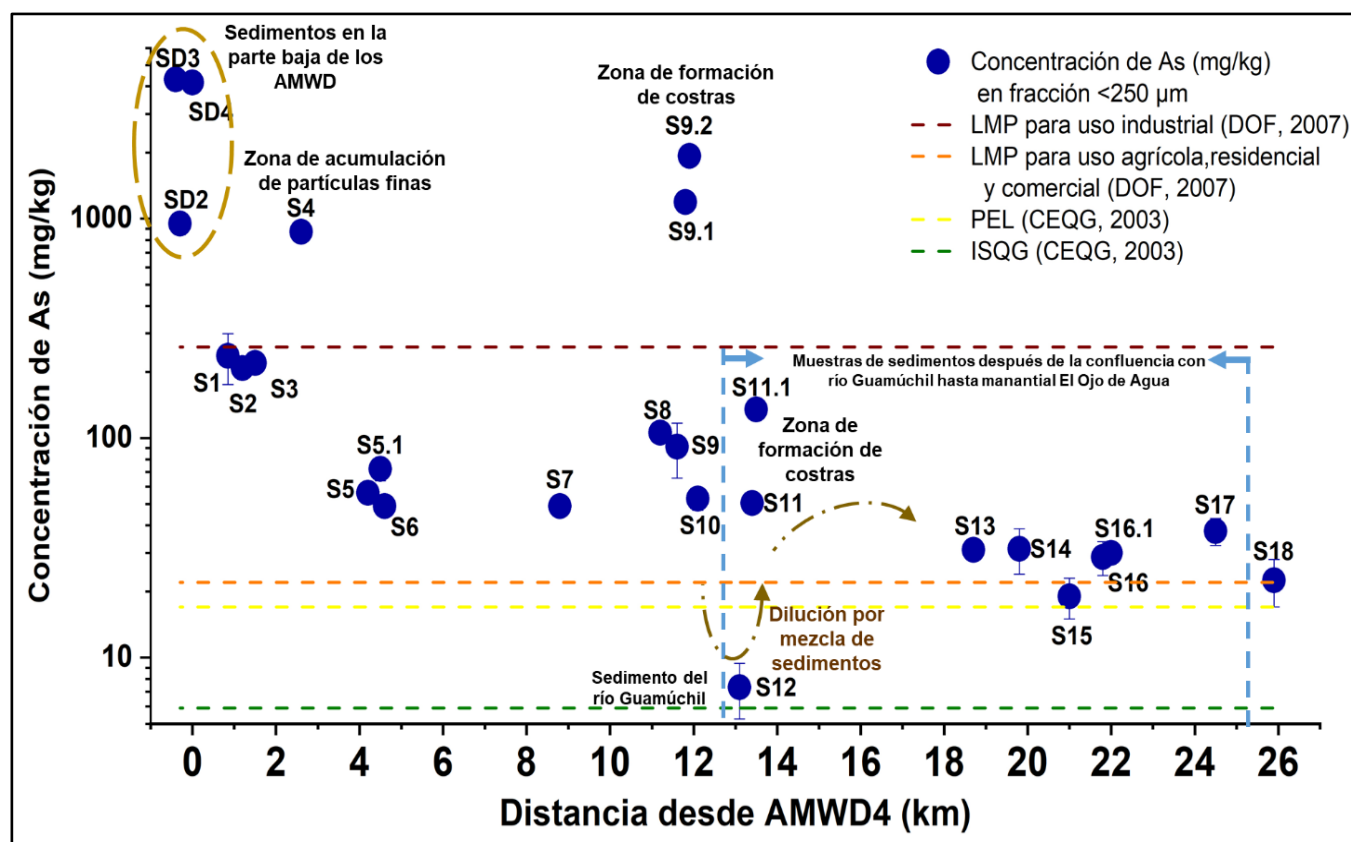


Figura 32.- Concentración de As de los puntos de muestreo de muestras sedimentos con respecto a la distancia de la fuente en conjunto con análisis en partículas con tamaño <250 μm .

Las concentraciones de As en las muestras SD2, SD3 y SD4 son de 949 ± 105 , $4,307 \pm 182$ y $4,167 \pm 205$ mg/kg, respectivamente. Estas muestras de sedimentos son las que presentan la mayor concentración de As. Los sedimentos sobre el cauce del río Xichú previo a su confluencia con el río Guamúchil tienen una concentración promedio de 196 ± 23 mg/kg de As, esta concentración se encuentra por encima de las concentraciones de fondo del área de estudio (~ 16 mg As/kg) y el ISQG y PEL establecidos para sedimentos por la CEQG (2003). Después de la confluencia con el río Guamúchil, en la zona denominada El agostadero de Charcas, se observa una disminución en la concentración de As por una mezcla de sedimentos. El valor promedio de las concentraciones de As después de la confluencia con el río Guamúchil es de 37 ± 9 mg/kg de As.

En la Figura 32 también se pueden observar puntos de interés que demuestran el arrastre de partículas portadoras de As sobre el cauce del río Xichú. Estos puntos corresponden a las muestras S4 (870 ± 60 mg As/kg), S9.1, S9.2 y S11.1. Los tres últimos corresponden a zonas en donde se presenta la formación de costras por desecación. Las muestras S9.1, S9.2 y S11.1 presentan concentraciones de $1,190 \pm 49$; $1,453 \pm 29$ y 130 ± 11 mg As/kg, respectivamente. El efecto de disminución en la

concentración de As por la confluencia con el río Guamúchil también se observa en estas muestras de zonas de desecación. En particular, en la muestra S11.1 la concentración de As se diluye 11 veces con respecto a la muestra S9.1 recolectada antes de la confluencia del río Xichú con el río Guamúchil.

El mapa de la Figura 33 presenta las características y ubicación de las muestras de residuos y sedimentos tomadas en la zona de estudio, así como su clasificación considerando el límite máximo permisible, PEL e ISQG establecidos para las muestras sólidas evaluadas en el presente estudio (DOF, 2007; CEQG, 2003). Considerando lo anterior, se puede observar que todas las muestras recolectadas en la zona de los AMWD superan el límite máximo permisible de 260 mg/kg de As para suelo de uso industrial establecido por el DOF (Figura 33b). En los sedimentos recolectados en las zonas de acumulación sobre el cauce del río Xichú, las concentraciones de As están por encima de límite máximo permisible nacional para uso agrícola/residencial/comercial y del PEL (> 17 mg/kg de As), establecido por la CEQG, con excepción de la muestra S4, la cual presentó una concentración 3.3 veces mayor al límite máximo permisible máximo para suelo de uso industrial.

En la zona del agostadero de Charcas (Figura 33c) se observa como la muestra S12 recolectada en el río Guamúchil, está por debajo del límite máximo permisible y PEL establecidos para este estudio. Sin embargo, se determinó que después de la confluencia con este río, las concentraciones en los sedimentos del río Xichú-Adjuntas-La Laja siguen superando el límite máximo permisible para suelo de uso agrícola/residencia/comercial.

En la zona del río La Laja, después de la confluencia con el río Guamúchil, la concentración de As disminuye hasta valores por debajo del PEL establecido por la CEQG, en específico las muestra S15. Las muestras S16 y S17, que son muestras de sedimentos cercanas al manantial El Ojo de Agua, siguen presentando concentraciones por arriba del PEL establecido en el CEQG (1.6 y 2.2 veces mayor, respectivamente).

Es importante mencionar que el ~80% de las muestras de sedimentos recolectadas después de la zona donde se encuentran los AMWD está por encima del PEL de 17 mg/kg de As. Cuando se evaluó la fracción de partículas finas de estas muestras ($<250 \mu\text{m}$), el 100 % de las muestras recolectadas sobre el cauce del río Xichú están por encima del PEL (Figura 33). Lo anterior, es de suma importancia ambiental debido a los diferentes receptores que se encuentran sobre las zonas muestreadas, entre los que se incluyen zonas de cultivo y fuentes naturales de agua en zonas habitadas como la comunidad La Laja.

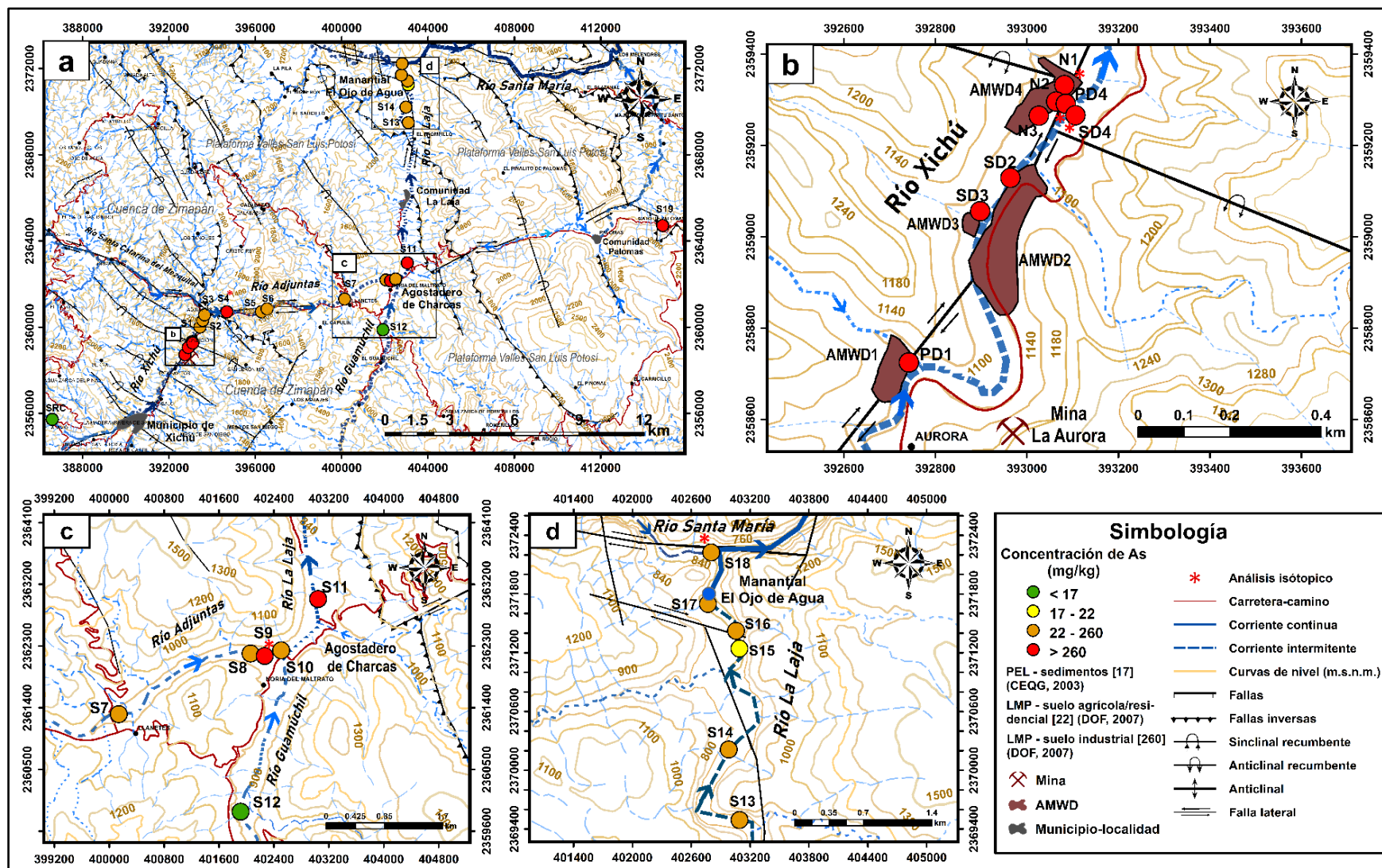


Figura 33.- Concentraciones de As de las muestras sólidas de residuos mineros y sedimentos (partículas <250 μm) recolectadas en el área de estudio. Las muestras se clasificaron considerando el límite máximo permisible establecido por el DOF (2007) para uso de suelos y el PEL establecido por el CEQG (2003) para sedimentos.

Para establecer una correlación entre el As y los elementos analizados por FRX en las muestras de residuos y sedimentos, se generó un análisis de correlación de Pearson (Tabla 26). En el análisis se contemplaron las muestras recolectadas en el AMWD4, las muestras de sedimentos debajo de los AMWD (SD2, SD3 y SD4), las muestras de costras de desecación (CS9 y CS11) y muestras de sedimentos sobre el cauce del río Xichú (S1, S2, S3, S4, S9 y S17). Estas muestras también se usaron en el análisis de componentes principales considerando la importancia con respecto a su ubicación y las concentraciones de As y Pb.

Tabla 26.- Análisis de correlación de Pearson para muestras tomadas en el AMWD4.

	PNN	pH	E _H	CE	Al	Si	S	K	Ca	Mn	Fe	Cu	Zn	Sr	Pb	As
PNN	1															
pH	0.75	1														
E _H	-0.51	-0.68	1													
CE	-0.69	-0.89	0.62	1												
Al	0.87	0.74	-0.55	-0.63	1											
Si	0.70	0.70	-0.59	-0.59	0.79	1										
S	-0.60	-0.71	0.51	0.53	-0.63	-0.43	1									
K	0.29	0.56	-0.57	-0.55	0.41	0.55	-0.11	1								
Ca	0.63	0.75	-0.65	-0.76	0.60	0.73	-0.32	0.61	1							
Mn	-0.02	0.18	-0.19	-0.12	0.05	0.17	-0.07	0.34	0.25	1						
Fe	-0.59	-0.81	0.77	0.75	-0.59	-0.55	0.75	-0.35	-0.60	-0.21	1					
Cu	-0.33	-0.56	0.68	0.57	-0.33	-0.49	0.22	-0.66	-0.68	0.04	0.43	1				
Zn	-0.26	-0.33	0.38	0.35	-0.24	-0.31	0.15	-0.36	-0.36	0.51	0.23	0.77	1			
Sr	0.61	0.76	-0.76	-0.77	0.54	0.76	-0.37	0.71	0.85	0.25	-0.69	-0.76	-0.45	1		
Pb	-0.48	-0.58	0.48	0.43	-0.53	-0.37	0.77	0.01	-0.20	-0.21	0.69	-0.02	-0.07	-0.26	1	
As	-0.42	-0.57	0.47	0.52	-0.45	-0.39	0.48	-0.18	-0.34	-0.20	0.68	0.20	0.07	-0.43	0.66	1

Correlaciones estadísticamente significativas ($p < 0.05$; + rojo, - azul).

En las correlaciones presentadas en la Tabla 26 se puede observar como el pH presenta una correlación positiva con Al, Si, K, Ca y Sr. Sin embargo, correlaciones negativas de pH con elementos marcadores de procesos de disolución de fases primarias como el S, Fe, Cu, así como As, Pb, E_H y la CE, indican que el pH tiene un efecto en la presencia de iones en solución y en las condiciones oxidantes de éstas, asociados a los procesos de disolución de fases como piritita, arsenopiritita y/o fases portadoras de As y Pb. La correlación negativa entre E_H-CE con elementos como Al, Si, K, Ca, y Sr, implica que las condiciones oxidantes están presentes en estas muestras.

El As en las muestras analizadas presenta correlaciones positivas con: E_H, CE, S, Fe y Pb. Esto sugiere un equilibrio en solución impuesto por fases minerales secundarias y podría implicar la presencia de As en fases del tipo oxi-hidroxi sulfatos de Fe, OHF amorfos y fases portadoras del tipo beudantita (Relación 1:1 de Pb-As).

7.3.- Evaluación de residuos y sedimentos mediante digestión ácida

La Tabla 27 muestra los resultados de muestras analizadas por la técnica de ICP-OES, así como la correlación de estos resultados con respecto a las cuantificaciones realizadas con la técnica de FRX. Los resultados muestran que la matriz mineral de las muestras analizadas no interfiere en la cuantificación de las concentraciones de los elementos de interés tales como el As, Pb, Cu, Fe y Zn. Estos elementos presentan altos coeficientes de correlación y bajos porcentajes de error (<5 % en promedio) entre las técnicas de FRX y ICP-EOS (*cf.* Anexo 14). Por lo anterior, se considera que la técnica de análisis por FRX presenta una buena confiabilidad para la obtención de las concentraciones totales, y además se subraya la importancia de que es una técnica no destructiva, económica y rápida para llevar a cabo otros experimentos de laboratorio que pueden ser confiable para su interpretación posterior. Asimismo, para valorar la certidumbre de ambas técnicas se determinaron los valores de recuperación del material de referencia NIST 2710a de los elementos analizados (Tabla 27)

Tabla 27.- Concentraciones elementales obtenidas por la técnica de digestión ácida de muestras de interés en el área de los AMWD y sedimentos sobre el cauce del río Xichú.

		Concentración (mg/kg)							
	Muestra	As	Cu	Fe	Pb	Zn	Sr	Tl	Hg
Terraza del AMWD4	N1-HA	9,455±43	490±0.7	42,406±201	5,636±63	1,394±11	104±0.4	14.3±0.5	1.7±0.4
	N1-HB	9,021±169	472±10	38,089±115	2,739±50	1,421±13	87±1	21.4±1	1.7±0.3
	N3-HA	13,166±206	354±10	43,349±577	8,405±123	1,480±4	95±1	12.5±3	1.5±0.1
	N3-HB	8,365±201	559±7	38,637±142	2,857±36	1,962±37	65±1	0	1.0±0.3
Pared del AMWD4	PD4.1	3,934±206	301±3	48,648±172	4,247±52	2,692±40	58±3	1.5±0.1	0.9±0.1
	PD4.2	49,224±759	698±12	43,631±1 619	3,169±133	3,409±179	55±0.2	4.8±0.8	0.8±0.1
	PD4.3	4,485±759	3,613±314	41,888±3 401	600±152	6,483±717	19±3	0	1.0±0.2
Sedimentos sobre el cauce del río Xichú	SD4	4,289±103	326±0.7	33,154±540	1,964±35	2,046±1	47±1	4.5±0.1	1.2±0.2
	S4	736±17	203±2	22,744±345	489±12	1,258±12	161±4	3.0±0.1	1.2±0.1
	CS9	1017±7	172±4	26,522±399	608±10	1,064±19	91±3	0	1.2±0.2
	CS11	80±24	21±3	15,617±170	38±3	154±12	142±16	3.3±0.1	0.9±0.1
NIST 2710a		1,344	2,834	2,8836	5,584	3,338	44	-	4
% de resuperacion ICP-OES		93	84	79	93	90	-	-	-
% de recuperación FRX		97	101	109	101	102	-	-	-
Coeficiente de correlación con respecto a los resultados de FRX		0.979	0.997	0.944	0.993	0.954	-	-	-

A pesar de las ventajas que tiene el análisis con FRX, el uso de ICP-EOS permitió determinar concentraciones de Hg y Tl en las muestras, los cuales no pueden ser detectados con la técnica de FRX debido a las especificaciones de configuración definidos por el proveedor del equipo. Así que mediante ICP-EOS, se constató la presencia de elementos de interés ambiental como Hg y Tl, los cuales están presentes en la terraza de AMWD4, con concentraciones promedio de 1.5 ± 0.3 mg/kg de Hg y 12 ± 8.9 mg/kg de Tl. En las muestras de sedimentos las concentraciones de As son altas, sin embargo, las concentraciones Hg y Tl se diluyen hasta 1.1 ± 0.1 mg/kg de Hg y 2.7 ± 1.9 mg/kg de Tl (Tabla 27). La presencia de Hg en la fuente podría estar asociado a las etapas de procesamiento mineral que se realizó en la zona, mientras que la presencia de Tl puede asociarse posiblemente al yacimiento mineral donde se encuentran los AMWD.

7.4.- Análisis del índice de geoacumulación y análisis de componentes principales para muestras sólidas

7.4.1.- Índice de geoacumulación

El índice de geoacumulación (I_{geo}) ha sido ampliamente utilizado para evaluar la contaminación por metales pesados en suelos y sedimentos, en términos de sus correspondientes valores de fondo o valores base (Herrera *et al.*, 2019; Han *et al.*, 2017; Zhiyuan *et al.*, 2011; Martin, 2000). El valor base de los elementos analizados se estableció considerando las concentraciones promedio del área de estudio establecidos en las cartas geoquímicas para sedimentos del SGM (2002, 2001), las cuales corresponden a (en mg/kg) [As, Pb, Cu, Zn]=[16, 26, 16, 85].

El valor de I_{geo} permite establecer categorías de contaminación, desde no contaminado hasta extremadamente contaminado en una escala del 1 al 5 (Tabla 28).

Tabla 28.- Clasificación de contaminación de muestras de residuos mineros y sedimentos considerando el valor del I_{geo} (Martin, 2000).

Clasificación	Índice de valores de I_{geo}	Nivel de contaminación
1	$I_{geo} < 0$	Prácticamente sin contaminación
2	$0 < I_{geo} < 1$	Ligeramente/moderadamente contaminada
3	$1 < I_{geo} < 3$	Moderadamente/fuertemente contaminada
4	$3 < I_{geo} < 5$	Fuertemente contaminada
5	$I_{geo} > 5$	Extremadamente contaminada

La representación esquemática de los valores de I_{geo} para las diferentes muestras de residuos y sedimentos recolectadas a lo largo de una distancia de ~25 km desde los AMWD se presenta en la

Figura 34. Se puede observar que los valores del I_{geo} clasifican a las muestras recolectadas en la terraza de AMWD4 y las paredes de AMWD1 y AMWD4, para As y Pb, como extremadamente contaminadas a fuertemente contaminadas. En esta clasificación también se incluyen las muestras de sedimentos SD3 y SD4. La muestra SD2, S4 y CS9 se clasifican como fuertemente contaminada. En el caso de CS11 esta se clasifica como moderada/fuertemente contaminada.

Las muestras de sedimentos recolectadas sobre el cauce del río Xichú después de la muestra SD4 se clasifican como moderadamente/fuertemente contaminadas, mientras que los sedimentos del cauce del río Xichú después de la muestra S4 y hasta la zona de formación de costras de desecación se encuentran en el límite de moderadamente/fuertemente y ligeramente/moderadamente contaminada. Después de la disminución en la concentración de EPT por la mezcla de sedimentos con S12 en la zona de confluencia con el río Guamúchil, las muestras se clasifican como no contaminadas (Figura 34).

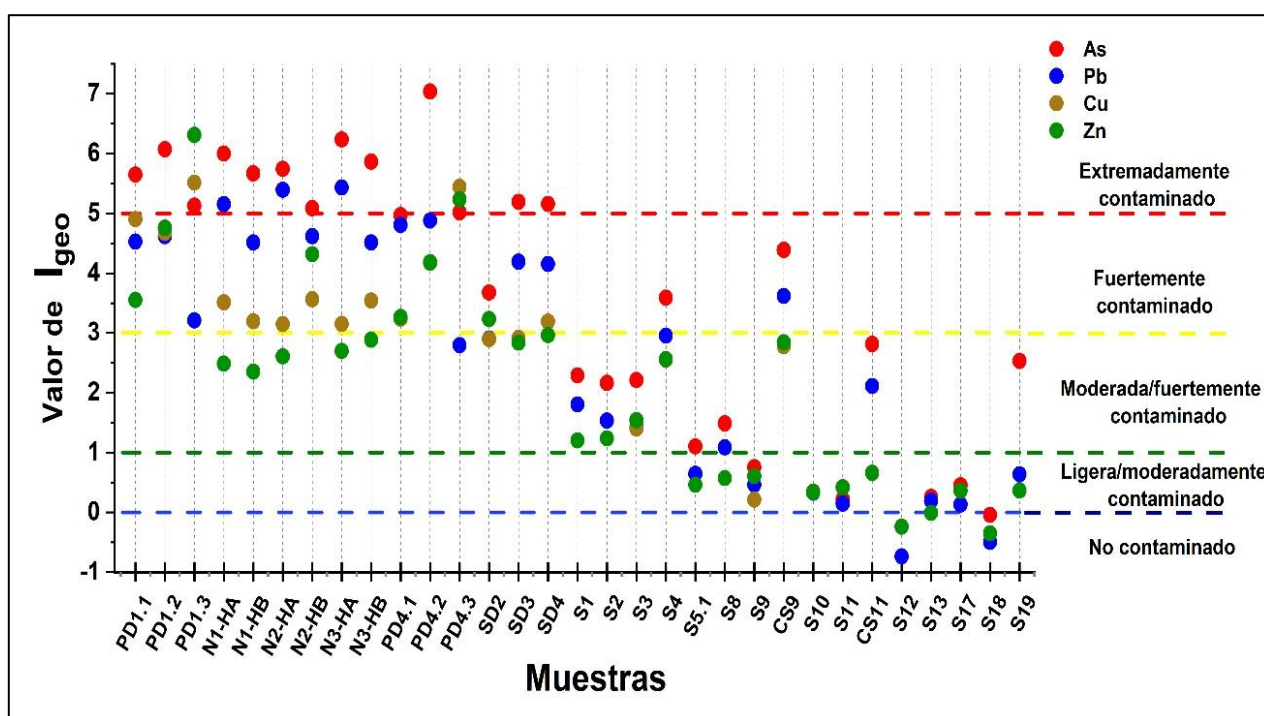


Figura 34.-Valores del índice de geoacumulación (I_{geo}) para muestra del AMWD4 y sedimentos sobre el cauce del río Xichú considerando el grado de contaminación para cada muestra. VG (mg/kg) estimado para As=16, Pb= 26, Cu=16 y Zn=85 (SGM 2002, 2001).

En el caso de la muestra S17 se determinó que el I_{geo} para Pb, Cu y Zn clasifican a esta muestra como moderadamente contaminada. El sedimento recolectado en el cauce del río Santa María (S18) se clasifica como no contaminada, mientras que la muestra del manantial El Gato (S19) se clasifica

como moderada/fuertemente contaminada por el I_{geo} de As (Figura 34). Este hallazgo podría relacionarse a la presencia de As en Gth identificada por DRX hasta en un 15 %w/w en el manantial El Gato y que se asocia al tipo de roca mineralizada presente en la zona (JtLu-Ar). Esta zona debe ser estudiada con mayor profundidad en estudios posteriores, ya que en este trabajo se han determinado concentraciones importantes de As posiblemente de origen natural que, aunque no afectan directamente al río Xichú de manera superficial, si pueden estar migrando al cauce del río Santa María localizado en la parte noroeste donde aflora la Formación Las Trancas.

Todos los valores de I_{geo} obtenidos en las muestras de sedimentos recolectados sobre el cauce del río Xichú indican un probable enriquecimiento antrópico provocado por la presencia de los AMWD en la zona. Estos resultados son importantes porque se debe de valorar el impacto que su dispersión puede estar provocando en los diversos receptores ambientales que se encuentran sobre el cauce de éste, afectando a las comunidades aledañas.

7.4.2.- Análisis de componentes principales para muestras sólidas.

Para evaluar la asociación entre los distintos elementos y variables analizados en las muestras sólidas se realizó un ACP. Para el análisis se consideraron: las muestras de la zona de los AMWD, las muestras de sedimentos debajo de los AMWD, las muestras de sedimentos sobre el cauce del río Xichú, las muestras de las costras de desecación en la confluencia con el río Guamúchil, la muestra cercana al manantial El Ojo de Agua y la muestra del manantial El Gato.

Los vectores propios de este análisis se presentan en la Tabla 29. La proyección de los dos primeros componentes representa el 68.3% de la varianza acumulada, y la consideración de los primeros cinco componentes principales representa el 88.2 % de la misma (Tabla 29). Asimismo, la representación gráfica de los primeros dos componentes se muestra en la Figura 35.

La proyección de las variables analizada en el ACP (Figura 35a) muestra 3 agrupaciones importantes. Una de ellas corresponde a las variables pH, Al y PNN, esta agrupación se asocia a la ocurrencia de un proceso de disolución ácida asociado a la generación de DAM en los jales, lo cual llevó al consumo de los posibles minerales neutralizantes de la ganga, tales como aluminosilicatos. Cuando los valores de pH y PNN bajan, los valores de CE y E_H aumentan lo cual es típico de la ocurrencia de DAM, asociado a la oxidación de fases primarias en los AMWD. De hecho, en la Figura 35a se observan dos agrupamientos que contienen S, Fe, Cu, Pb y As (Tabla 29).

Tabla 29.- Vectores propios del análisis de componentes principales para los diferentes tipos de muestras sólidas recolectadas.

Variable^{1/2} (var_i)	Vectores propios (E_{vij})				
	CP1	CP2	CP3	CP4	CP5
PNN	-0.272	-0.15	-0.218	0.015	-0.45
pH	-0.316	-0.036	-0.038	0.053	0.001
E_H	0.276	0.086	-0.288	0.16	-0.133
CE	0.283	-0.059	0.229	-0.141	-0.026
Al	-0.261	-0.126	-0.173	0.159	-0.473
Si	-0.259	0.151	0.028	0.322	-0.255
S	0.245	0.295	0.191	0.253	0.063
K	-0.197	0.46	0.138	0.293	0.084
Ca	-0.264	0.145	0.372	-0.074	-0.16
Mn	-0.113	-0.37	0.586	0.25	-0.028
Fe	0.23	-0.021	0.436	-0.23	-0.467
Cu	0.284	-0.15	-0.181	0.346	-0.133
Zn	0.203	-0.272	0.051	0.627	0.071
Sr	-0.268	0.357	0.056	0.152	0.196
Pb	0.207	0.376	-0.095	-0.067	-0.358
As	0.253	0.322	0.102	0.11	-0.214
Valor propio (E_g)	8.872	2.06	1.374	1.096	0.716
Varianza (%)	55.5	12.9	8.6	6.9	4.5
Acumulado (%)	55.5	68.3	76.9	83.8	88.2

Los valores propios del segundo componente principal (CP2) indican las asociaciones secundarias entre el As, Pb y S, que podría corresponder a la formación de las fases minerales secundarias sulfatadas que contienen As y Pb. Lo anterior, fue puesto en evidencia mediante DRX por la identificación mineralógica de beudantita en los AMWD (*cf.* Sección 7.6).

Con respecto a la distribución de las muestras, considerando el análisis de componentes principales y la proyección de los CP1 y CP2 (Figura 35b), se pueden resaltar las siguientes observaciones.

En el cuadrante I, se muestra el agrupamiento de las muestras del horizonte A de los núcleos, estas muestras son representativas de los productos de los procesos de oxidación en el AMWD4, que han permanecido por mayor tiempo en el sitio dada la configuración espacial más estable que guarda con respecto a la forma del depósito.

Muestras recolectadas de las paredes frontales de AMWD1 y AMWD4 se agrupan en el cuadrante IV, y se diferencian de las muestras de los núcleos de terrazas. Estas muestras por encontrarse en

una pendiente abrupta con respecto a la configuración espacial del depósito presentan alto grado de movilidad física y contribuyen a los sedimentos del arroyo por erosión hídrica durante los posibles eventos de lluvia torrenciales.

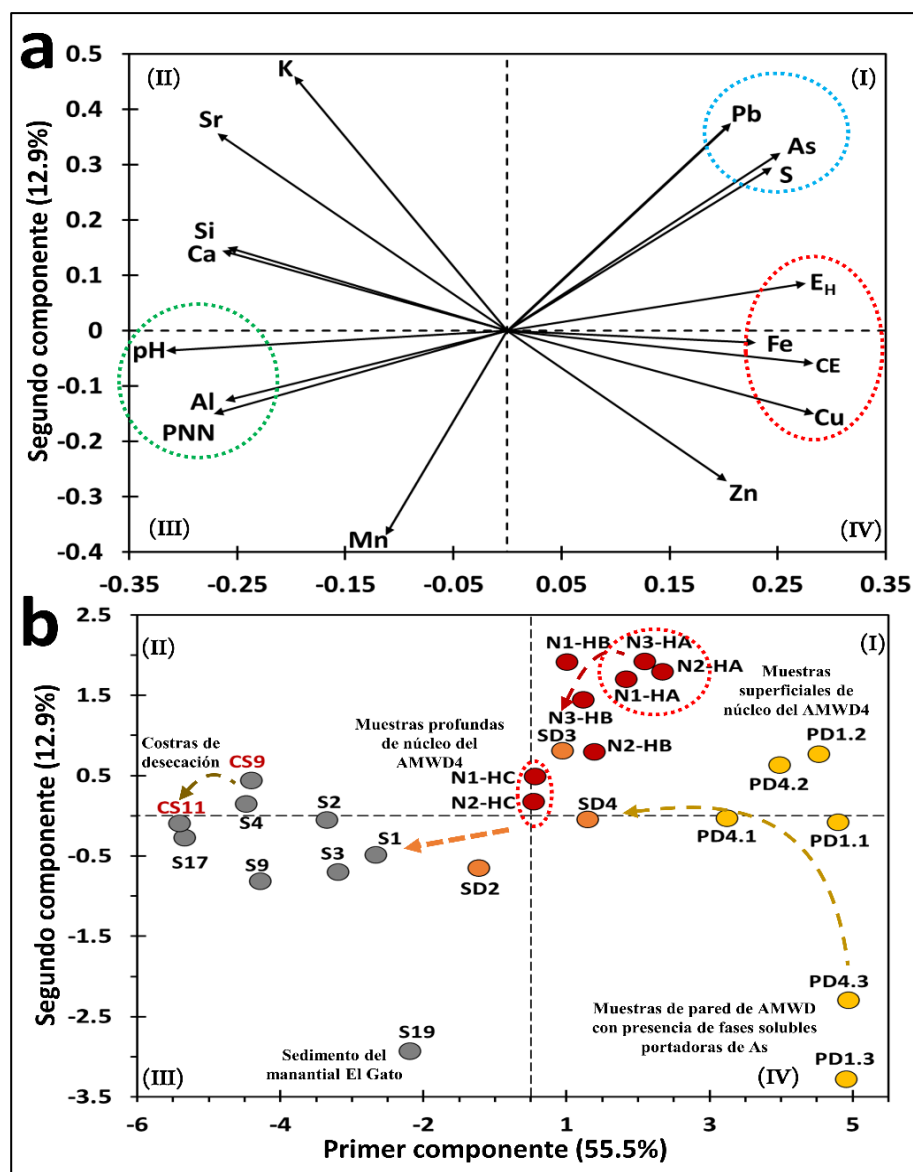


Figura 35.- ACP de las muestras sólidas recolectadas en el área de estudio. (a) Vector propio de las variables consideradas, (b) proyección de las muestras de núcleos de AMWD4 (círculos rojos), pared de AMWD1 y 4 (círculos amarillos), sedimentos debajo de los AMWD (círculos naranjas) y sedimentos sobre el cauce del río Xichú (círculos grises).

Las muestras PD1.3 y PD4.3 que presentaron un mayor contenido de As soluble se proyectan más alejadas, y se agrupan cerca de las muestras con las mayores concentraciones de As en las paredes de los AMWD. Por otro lado, las muestras de sedimentos debajo de los AMWD (SD3 y SD4) se proyectan como un proceso de disolución de las muestras de núcleos y pared, en un punto

intermedio entre estas con proyección hacia las muestras de sedimentos que se encuentran aguas abajo de los AMWD (S1, S2 y S3).

Entre los cuadrantes II y III se distribuyen las muestras de sedimentos más alejados de los AMWD, observándose una distribución de dispersión que coincide con la disminución del gradiente de concentración. Sin embargo, se observa como CS9 y CS11 que corresponden a costras de desecación recolectadas de la zona de acumulación de finos, y que presentan altas concentraciones de As se encuentran muy próximas, geográfica y espacialmente dentro del plano de los dos primeros componentes del ACP. Esto soporta la hipótesis de que el As es arrastrado como partículas finas por erosión hídrica hasta alcanzar las zonas de acumulación de finos, y posteriormente la concentración de As disminuye por la entrada de sedimentos del cauce del río Guamúchil que no lo contiene.

El ACP en las muestras sólidas también permitió determinar el grado de contaminación de las muestras considerando la estrategia del valor de componente principal (VCP) mencionado por Zhiyuan et al. (2011).

La Tabla 30 presenta la clasificación del grado de contaminación de las muestras sólidas con base en el cálculo del VCP para cada muestra.

Tabla 30.- Clasificación del grado de contaminación en muestras de residuos y sedimentos recolectadas en el área de estudio en función del VCP.

Clasificación	VCP	Nivel de contaminación
1	<57	Prácticamente sin contaminación
2	57<VCP<86	Ligeramente/moderadamente contaminada
3	86<VCP<114	Moderadamente/fuertemente contaminada
4	114<VCP<171	Fuertemente contaminada
5	>171	Extremadamente contaminada

En la Tabla 31 se presenta la calidad de las muestras de residuos mineros y sedimentos recolectadas en el área de estudio. Las muestras de la pared de AMWD 1 y 4 se clasifican como extremadamente contaminadas, y son las muestras sólidas con el mayor aporte de elementos contaminantes (As y Pb) hacia el cauce del río Xichú. Además, las muestras PD1.1 y PD4.2 se clasificaron como fuertemente contaminadas en conjunto con las muestras de los núcleos de la terraza del AMWD4 y la muestra SD3.

Tabla 31.- Grado de contaminación de las muestras de residuos y sedimentos recolectadas en el área de estudio considerando el VCP.

Muestra	VCP	Nivel de contaminación de muestras sólidas
PD1.2	180	Extremadamente contaminada
PD1.3	173	
PD4.3	171	
PD4.2	171	
PD4.1	156	Fuertemente contaminada
N3-HA	148	
N1-HA	146	
N2-HA	145	
PD1.1	139	
N2-HB	133	
N3-HB	133	
N2-HC	130	
N1-HB	124	
N1-HC	122	
SD3	115	Moderadamente/fuertemente contaminada
SD4	104	
SD2	77	Ligeramente/moderadamente contaminada
S19	66	
S1	42	Sin contaminación
CS9	41	
S3	37	
S2	25	
S4	23	
S9	21	
CS11	4	
S17	0	

Los resultados permiten establecer que los núcleos de la terraza del AMWD4 están siendo erosionados hídricamente por escurrimiento superficial en la terraza y/o, infiltración por fracturas observadas *in situ*. Por lo que, aún cuando las terrazas son zonas físicamente estables, se puede tener un aporte importante de contaminantes hacia la pared de los AMWD y de éstas hacia el sedimento debajo de los depósitos (SD4). Como consecuencia de lo anterior, es que la muestra SD4 se clasifica como moderada/fuertemente contaminada (Tabla 31).

Se debe de considerar que los sedimentos evaluados en este análisis son potenciales zonas de acumulación de partículas portadoras de EPT. Al respecto, se determinó que, todas las muestras analizadas después de los 850 m de la zona de AMWD, incluidas las de costras CS9 y CS11, se clasificaron como muestras sin contaminación (Tabla 31).

El grado de contaminación en esta clasificación parece ser menos preciso que la clasificación dada por el I_{geo} , ya que al considerar todos los elementos y variables analizados en las muestras, parece

ocultar el problema de contaminación asociado al arrastre de partículas finas portadoras de As y Pb. Por lo que genera que el análisis de los VCP clasifique algunas muestras como no contaminadas. Lo anterior, ocurre en específico con las muestras de sedimentos recolectadas sobre el cauce del río Xichú. Sin embargo, a nivel local y con un análisis más detallado y un muestreo dirigido, se identificó que estas muestras presentan una elevada contaminación evidenciada por las técnicas de FRX, DRX, y observaciones mediante MEB-EDS.

7.5.- Fases minerales presentes en muestras de residuos mineros y sedimentos de ríos determinadas por la técnica de DRX

Los resultados de las pruebas de DRX para las muestras de los núcleos tomados en la terraza del AMWD4, muestran en el núcleo 1 (N1) las siguientes fases minerales: cuarzo, yeso, aluminosilicatos y K-jarosita. La presencia de aluminosilicatos en N1 se incrementa con la profundidad, mientras que la presencia de K-jarosita disminuye con la profundidad (Figura 36). En el mismo núcleo y en el horizonte A (N1-HA), se encontró beudantita en un 9.3 %. La beudantita es una fase que dentro de su composición química está conformada por As y Pb. Lo anterior, corresponde con las elevadas concentraciones de As determinadas y que van de $9,806 \pm 187$ a $4,702 \pm 211$ mg/kg de As. Esto indica que la beudantita forma parte del control de As en la parte más alta de la terraza del AMWD4. En el horizonte C del núcleo 1 (N1-HC) se identificó la presencia de pirita como fase primaria en una proporción del 3.3 % w/w (Figura 36). Esto concuerda con que el potencial de acidez en este punto no se ha agotado y que aún no ha sido consumido parte de los aluminosilicatos, lo que justifica el gradiente observado con la profundidad con esta fase y la K-jarosita. Lo anterior, implica que el depósito aún se encuentra activo para la posible generación de DAM en su interior y por ende, que el agua que percola la terraza continuara promoviendo las reacciones de oxidación de pirita.

El comportamiento observado en N1 es similar en el núcleo 2 (N2). encontrándose semejanzas en la estratificación con la profundidad de las fases de aluminosilicatos y K-jarosita. Sin embargo, en el horizonte B (N2-HB) de esta muestra fue posible identificar lepidocrocita en un 17 %w/w, el cual es un óxido de Fe(III) subproducto de la disolución de pirita. En este núcleo, el As se encuentra en mayor concentración en el horizonte A (N2-HA), determinando una concentración de $7,515 \pm 346$ mg/kg, que podría estar asociada principalmente a K-jarosita, por reacciones de adsorción/coprecipitación (Forray *et al.*, 2014). Un dato interesante de este núcleo se debe al

incremento de la concentración de As en el horizonte C ($6,061 \pm 1,424$ mg/kg) que parece estar correlacionado con la fase mineral angelellita identificada en un (16 %w/w), que corresponde a un arseniato de Fe(III), subproducto de la oxidación de piritita y arsenopiritita que estuvieron presentes en esos estratos internos del AMWD4. La formación de esta fase es un indicativo de la coexistencia en solución de Fe(III) y AsO_4^{3-} , que solamente se puede alcanzar si-existió una acumulación de DAM que permitió, por sobresaturación de la solución, la precipitación de angelellita. Es conveniente subrayar que a esta profundidad del núcleo (70 a 100 cm) no se identificó K-jarosita.

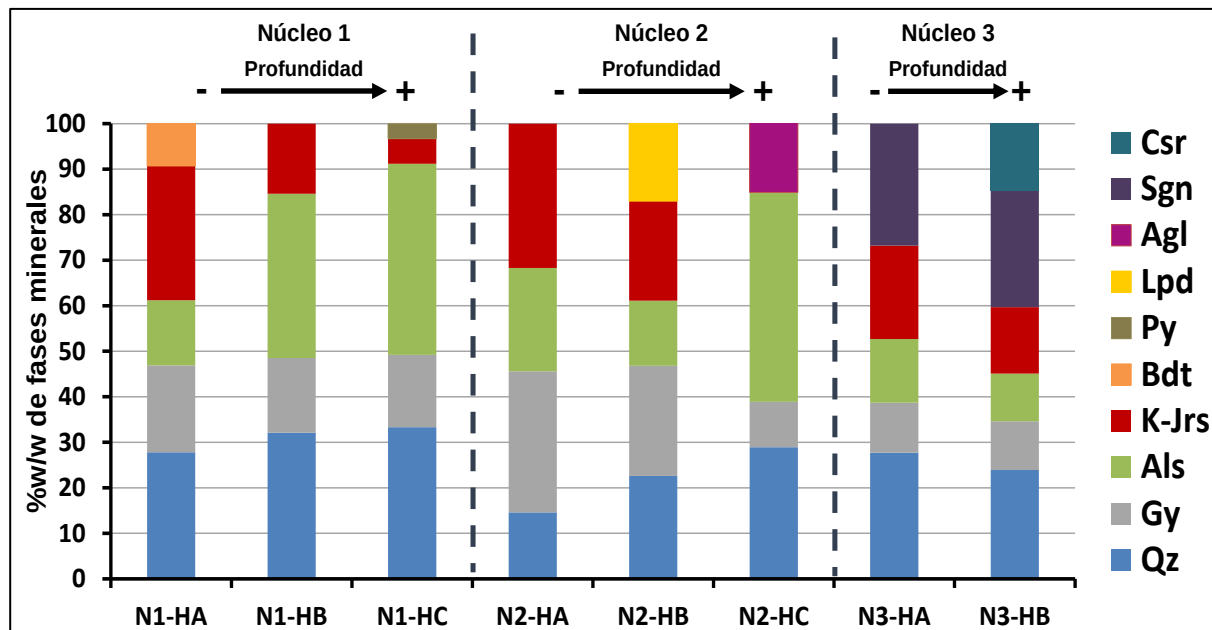


Figura 36.- Identificación y semi-cuantificación (%w/w) de fases minerales presentes en muestras de núcleos recolectados en la terraza de AMWD4.

Con respecto al núcleo 3 (N3), es importante mencionar que presenta espacialmente un declive con respecto al núcleo 1, lo cual provoca la presencia de una zona de acumulación de agua, y que la terraza se encuentre saturada, sin descartar estratos internos que presenten granulometrías que promuevan el flujo de agua hacia el interior del AMWD. Las características específicas de esta ubicación conllevan a que en este punto no haya sido posible penetrar el núcleo más allá de los 50 cm, y que solamente se hayan podido recuperar 2 horizontes. Esto podría justificar las concentraciones de As observadas en el horizonte A (N3-HA) de $12,254 \pm 1,491$ mg/kg y en el horizonte B (N3-HB) de 8467 ± 848 mg/kg. En general, se identificaron fases minerales tales como yeso, K-jarosita, aluminosilicatos y cuarzo, las dos primeras relacionadas a las fases secundarias asociadas a DAM y las dos últimas asociadas a minerales ganga. Además, se identificó como principal fase portadora de As y Pb a la segnitita en proporciones de 26.8 y 25.5 %w/w para N3-

HA y N3-HB, respectivamente. Además, en el horizonte B de este núcleo, se identificó cesarolita en un 14.8 %w/w, la cual también es una fase portadora de Pb.

En resumen, las fases minerales cristalinas, portadoras de As y Pb, identificadas en la terraza fueron beudantita, angelellita segnitita y cesarolita, y su presencia parece estar relacionada con la secuencia de reacciones de meteorización que ocurren en el depósito y las condiciones físicas que tiene el depósito y que promueven zonas de acumulación de agua, saturación de iones en solución y su posterior precipitación por efectos de la evaporación. Todas las fases minerales mencionadas anteriormente son producto de la oxidación de sulfuros primarios (pirita, arsenopirita, galena y calcopirita) que contienen As, Pb, Fe y S en su estructura. Asimismo, en todos los núcleos y en todos los horizontes fue posible identificar yeso y fases minerales como pirita y aluminosilicatos, que son marcadores del potencial de acidez y neutralización que aún tiene el depósito de residuos. Estos resultados justifican el por qué la concentración de aluminosilicatos disminuye progresivamente desde la superficie hacia los horizontes más profundos.

En los horizontes de los núcleos, donde fue posible penetrar hasta 1 m de profundidad (N1 y N2), es posible observar un gradiente de concentración de fases minerales tipo K-jarosita con relación estequiométrica Fe:SO₄ igual a 1.5 (3:2). Estas fases secundarias están documentadas que se producen por la oxidación de pirita y/o pirrotita, las cuales generan DAM (Blowes *et al.*, 2014; Lottermoser, 2010). La presencia de DAM se justifica por los valores de pH ácido determinado en este tipo de muestras. Las fases de K-jarositas son más abundantes dentro de los primeros 30 cm de profundidad, y su concentración es observable en los tres horizontes del N1, pero solo es observable en los horizontes más superficiales de los núcleos 2 y 3 (Figura 36).

Por otro lado, las zonas donde fueron recolectadas las muestras de las paredes de los depósitos AMWD1 y AMWD4, presentan un evidente proceso de erosión hídrica y derrumbes por deslave de los residuos hacia el cauce del río Xichú (*cf.* Anexo 5). La caracterización mineralógica por DRX de estas muestras permitió poner en evidencia la presencia de yeso y K-jarosita en conjunto con fases secundarias portadoras de As y Pb, tales como beudantita (21 %w/w), akrochordita (6 %w/w), Zn-Beaverita (7 %w/w) y Pb-jarosita (9 %w/w) (Figura 37). Además de las fases previamente descritas se identificaron también fases del tipo ferricopiapita y coquimbita las cuales pueden adsorber As y Pb (Nordstrom *et al.*, 2014; Miao *et al.*, 2012; Lottermoser, 2010; Doshi, 2006). Estos precipitados presentados en forma de conglomerados, por la inclinación de la pared

son poco estables físicamente y se desprenden por su peso o el arrastre hídrico a la base los depósitos.

Nordstrom (2011) menciona que el As se oxida rápidamente en presencia de DAM y se cree que está oxidación es catalizada por ciertos microorganismos, entre los que se encuentra *Thiomonas spp* (Battaglia-Brunet *et al.*, 2002). Tan pronto como el Fe(II) disuelto comienza a oxidarse y precipitar, el As se oxida y se adsorbe en las fases secundarias y/o OHF que precipitan en la zona. Al respecto, en las muestras de pared de los AMWD1 y 4, se identificaron fases secundarias conteniendo Fe(III) asociadas a As como la goethita en la muestra PD4.2 (4.9 %w/w), ferricopiapita en las muestras PD1.3 y PD4.3 (34.8 %w/w y 56.6 %w/w, respectivamente) y coquimbita (14.2 %w/w) en la muestra PD4.3. Las fases ferricopiapita y coquimbita son oxi-hidroxi sulfatos de Fe(III) que se han reportado como fases secundarias formadas por procesos de intemperización de sulfuros de hierro en zonas áridas donde se ha observado la presencia de DAM (Lottermoser, 2010).

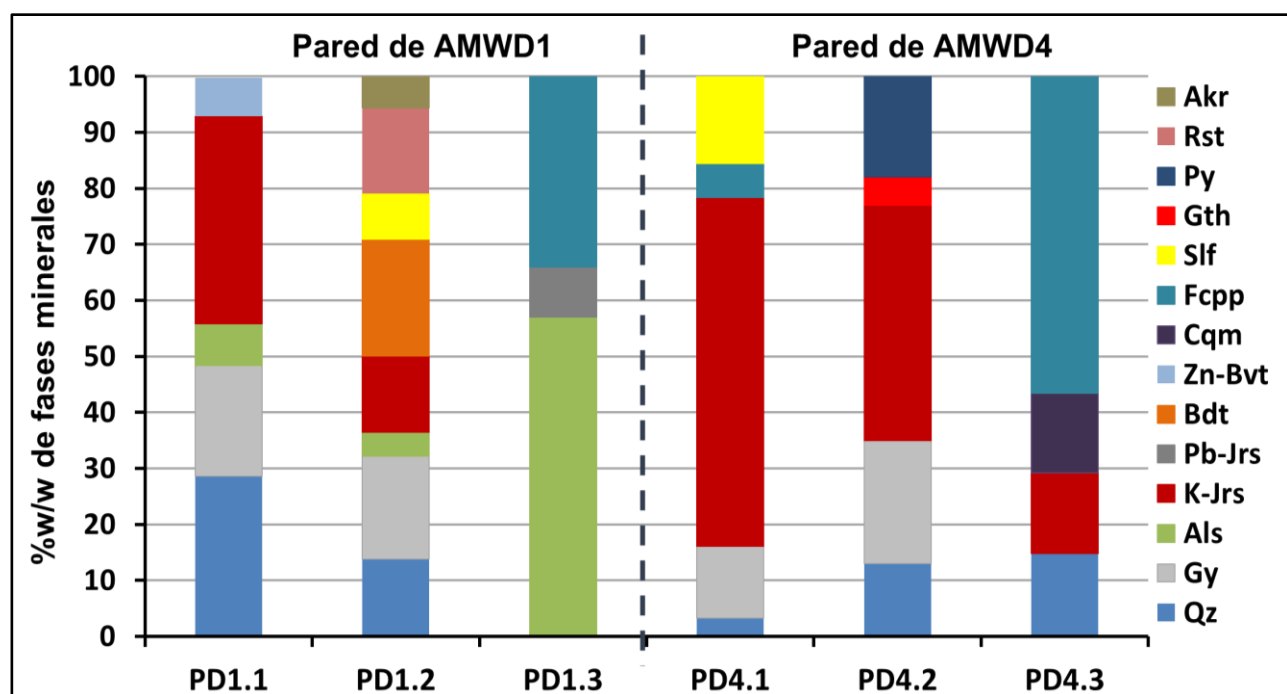


Figura 37.- Identificación y semi-cuantificación (%w/w) de fases minerales presentes en muestras de la pared del AMWD 1 y 4.

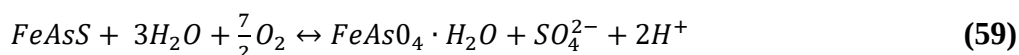
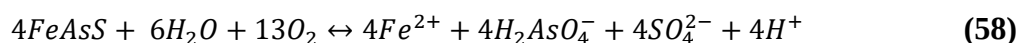
Dentro de las muestras de pared de AMWD4 (PD4.3), hubo una en donde predominió la fase ferricopiapita (56.6 %w/w) y coquimbita (14.2 %w/w). La muestra en campo se caracterizó por presentar coloración amarilla. Las fases secundarias identificados presentan una gran cantidad de sulfatos solubles y una elevada movilidad de As. Con una concentración de As de 3,619 mg/kg cuantificado durante la etapa soluble de la ESS aniónica, lo que representó la disolución de hasta

un 58% del As presente en la muestra (*cf.* Sección 8.2). Lo anterior, indica un aporte importante de As asociado a fases solubles y en específico a las fases secundarias de ferricopiapita y coquimbita (Figura 37).

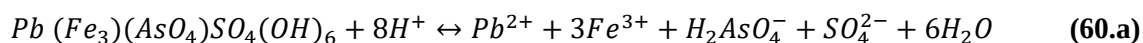
La beudantita se detectó en las muestras de las paredes de los residuos y puede ser la responsable de la atenuación natural de As y Pb (Frost *et al.*, 2011; Romero *et al.*, 2010). Los resultados de MEB-EDS para las muestras de pared, discutidos en la sección 7.7, indican la presencia de arsenopirita en forma de partículas de hasta 750 μm . Aunque la arsenopirita no fue detectada por la técnica de DRX.

Algunos trabajos consideran a la arsenopirita como la fase primaria portadora de As presente en estos AMWD (Carrillo-Chavez *et al.*, 2014). En la pared de los AMWD se puede generar una disolución de estas fases en estratos internos del depósito, o bien un proceso de dispersión de arsenopirita y beudantita hacia los sedimentos por arrastre hídrico, donde se puede disolver por efecto del DAM (reacciones 58 y 59).

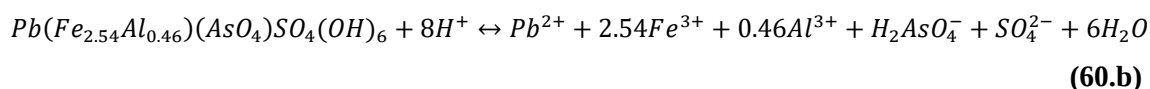
Disolución de arsenopirita en los AMWD y formación de escorodita:



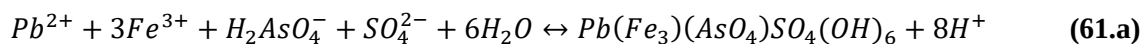
Disolución de beudantita por el efecto de DAM:



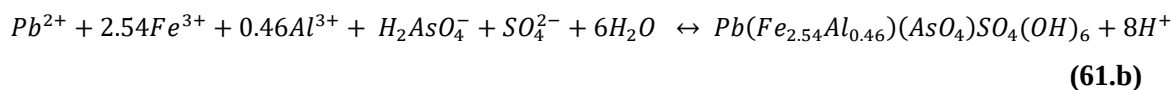
Efecto del DAM sobre la beudantita identificada por DRX en este estudio:



Efecto de la evaporación sobre la precipitación de beudantita:



Efecto de la evaporación sobre la precipitación de beudantita identificada por DRX:



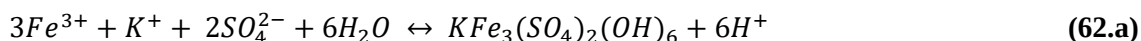
En las muestras de pared PD4.1 y PD4.2 se detectó la presencia de pirita en porcentajes de 7 y 15% w/w, respectivamente después de su etapa Sol en la ESS. La oxidación de pirita es un proceso que genera la presencia de Fe^{3+} y SO_4^{2-} en solución (reacciones 1-4) (Norsdtrom y Alpers 1999). El Fe^{3+} proveniente de la oxidación de pirita eventualmente alcanza la saturación con respecto a una variedad de óxidos, oxi-hidróxidos y oxi-hidróxi sulfatos (reacción 4). Este proceso también podría

estar ocurriendo con el Fe^{3+} proveniente de la disolución de arsenopirita y beudantita (reacciones 58 y 60).

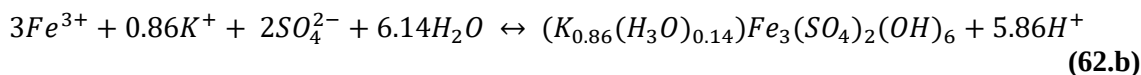
En el caso de los AMWD, se detectó la presencia por DRX de fases minerales de tipo K-jarosita, hematita y goethita (reacciones 62-64). Estas fases pueden presentar procesos de adsorción de As posteriores a su formación (reacciones 65-68) (Nieva *et al.*, 2016; Blowes *et al.*, 2014; Forray *et al.*, 2014; Dold, 2010; Lottermoser, 2010; Harris *et al.*, 2003).

Reacciones de formación de fases secundarias en los AMWD:

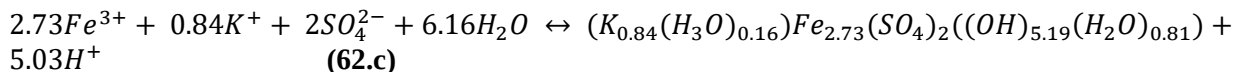
Formación de K-jarosita:



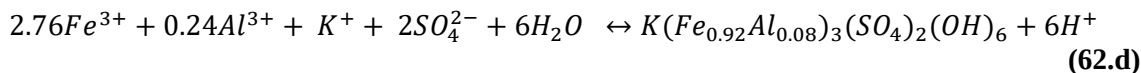
Formación de K-Jarosita identificada en la terraza del AMWD por DRX:



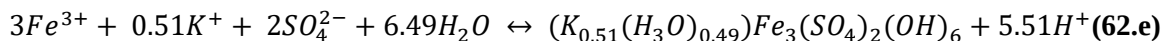
Formación de K-Jarosita identificada en la pared AMWD por DRX (muestra PD4.1):



Formación de K-Jarosita identificada en la pared AMWD por DRX (muestra PD4.2):



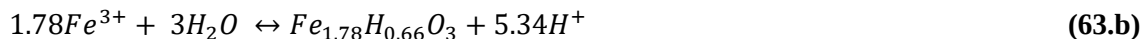
Formación de K-Jarosita identificada en la pared AMWD por DRX (muestra PD4.3):



Formación de hematita:



Formación de hematita en muestra PD4.1 posterior a eliminación de fases solubles:

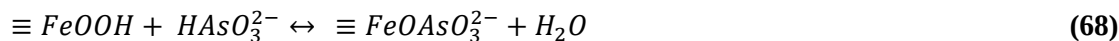
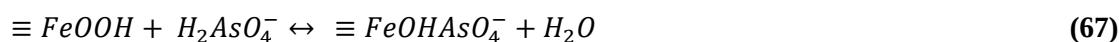
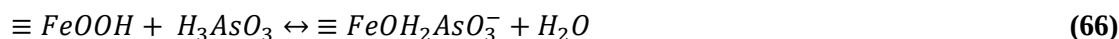
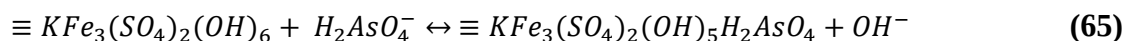


Formación de goethita:



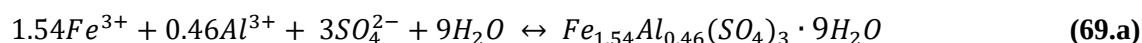
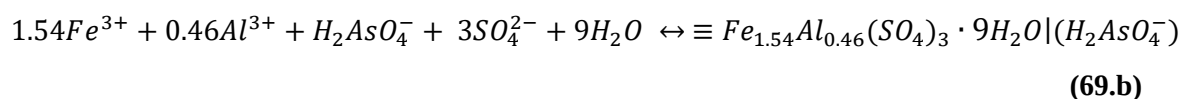
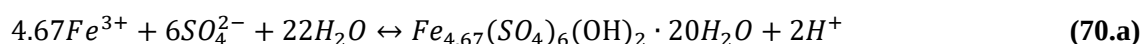
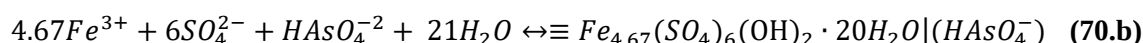
Formación de goethita detectada por DRX en la muestra PD4.2:



Interacción superficial de As con fases secundarias formadas:

Una cantidad de Fe excedente puede propiciar la generación de oxi-hidróxi sulfatos como la ferricopiapita y coquimbita que podrían coprecipitar con As por procesos de evaporación o en zonas internas del AMWD con tamaños de partícula que permiten la presencia de O₂.

Esto resulta en la presencia de fases altamente solubles detectadas por DRX en el presente estudio, las cuales pueden disolverse por efecto de la lluvia y/o del DAM (reacciones 69-70) (Zhu *et al.*, 2021; Majzlan *et al.*, 2015; Romero *et al.*, 2007):

Fases minerales formadas en las paredes de los AMWD detectadas por DRX:**Formación de coquimbita:****Coquimbita con adsorción de arseniato:****Formación de ferricopiapita:****Ferricopiapita con adsorción de arseniato:**

Sánchez-España (2007), menciona la formación de precipitados de Fe como jarositas, goethita y ferrihidrita cerca de los puntos de descarga de DAM con pH de 2 a 4, así como la precipitación de oxi-hidróxidos de Fe hidratados y oxi-hidroxi sulfatos de Fe y Al en los márgenes de los ríos impactados por DAM, donde las concentraciones de Fe son más bajas y el pH es ~4.5. Al estar en los márgenes del río, estas sales pueden presentar procesos de redisolución/precipitación por las variaciones estacionales que presentan la zona de la Faja Piritica Ibérica (IBP por sus siglas en inglés), los cuales son similares a los que se presentan en la zona del DMX.

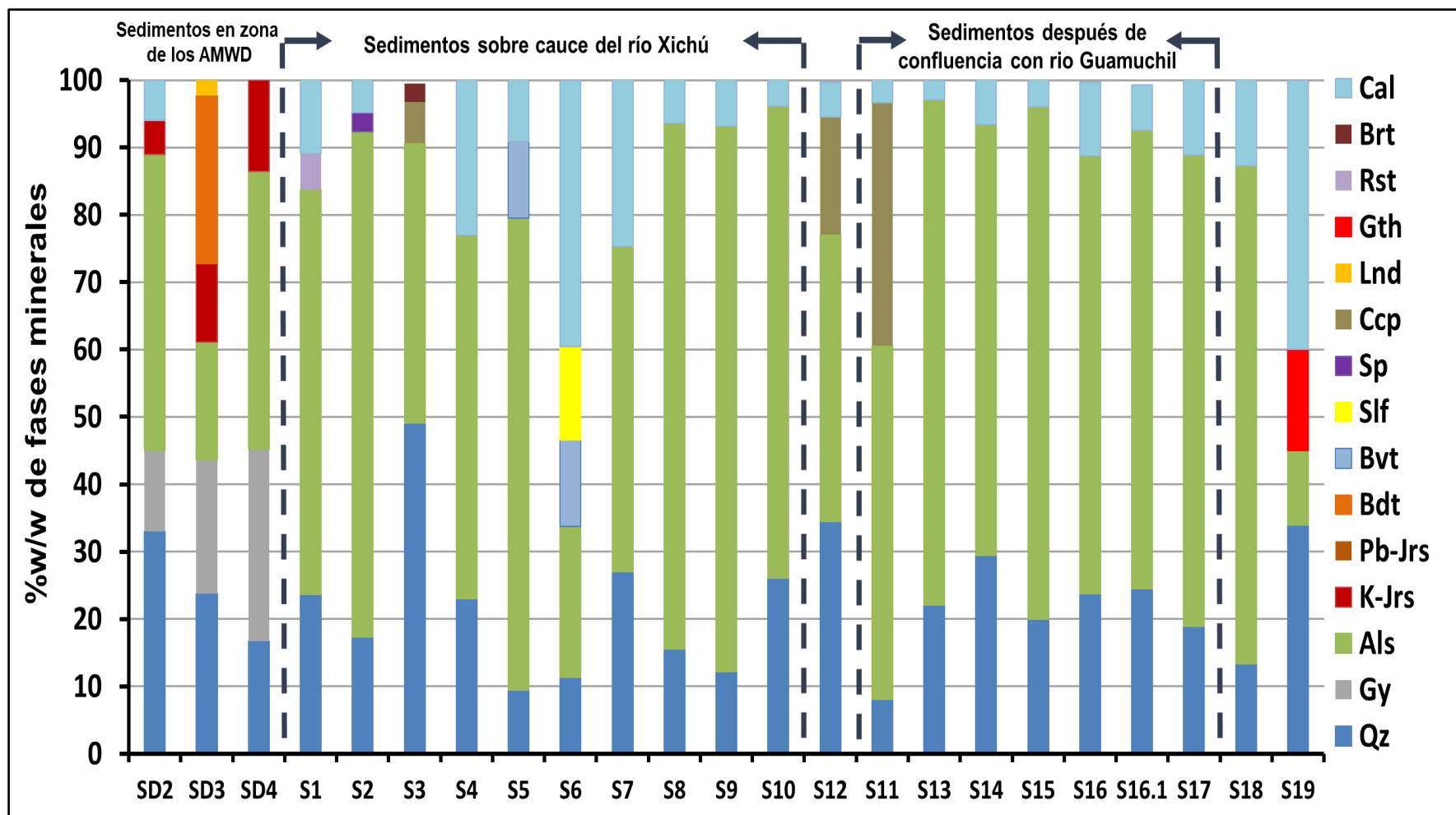
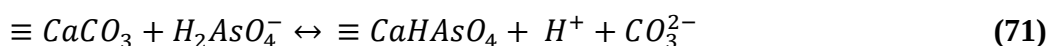


Figura 38.- Identificación y análisis semi-cuantitativo (%w/w) de fases minerales identificadas por DRX presentes en muestras de sedimentos de río recolectadas debajo de los AMWD, sobre el cauce del río Xichú, río Santa María y el manantial El Gato.

En las muestras de sedimentos de río recolectados cerca de los AMWD, se logró identificar en SD3 la presencia beudantita (25 %w/w) y lindqvistita (3 %w/w). Asimismo, se determinaron fases de K-jarosita en las muestras SD2, SD3 y SD4 con una proporción de 5, 11.7 y 13.6 %w/w, respectivamente (Figura 38).

A mayor distancia del impacto de los AMWD, los sedimentos presentan procesos de neutralización asociados a un predominio de fases tipo calcita y aluminosilicatos (Figura 38). Se debe considerar que la presencia de calcita puede generar procesos de adsorción de As que promueven la migración de As en algunos puntos del cauce del río Xichú. La reacción 71 esquematiza el proceso de adsorción de As sobre calcita en pH circum-neutro (Meng *et al.*, 2016; Martínez-Villegas *et al.*, 2013; Sørensen *et al.*, 2008):



Las muestras de los puntos S5 y S6, que fueron recuperadas de zonas de acumulación de partículas finas, mostraron fases portadoras de Pb como la beaverita (11.3 y 12.9 %w/w, respectivamente) y la presencia de azufre en S6 (13.6 %w/w).

En las muestras S11 y S12 se determinó la presencia de calcopirita (36 y 17 %w/w, respectivamente). Se debe considerar que la presencia de esta fase en el punto S12, que es el aporte del río Guamúchil, podría deberse a un proceso de mezcla considerando que el delta fluvial en esta zona se extiende hasta 700 m aproximadamente, en tiempos de lluvias. Dicha presencia de calcopirita disminuye conforme se sigue el cauce del río Xichú hacia el manantial El Ojo de Agua (Figura 38). Considerando que la técnica de DRX tiene un límite de detección <5%, algunas fases minerales secundarias arrastradas hacia el cauce del río Xichú podrían no encontrarse en un porcentaje suficiente para ser detectadas. Un catálogo de difractogramas de fases minerales secundarias detectadas por DRX presentes en el área de estudio se presenta en el Anexo 15.

Considerando el pH de las muestras de sedimentos y de acuerdo con los diagramas E_H vs pH (Figura 27), en condiciones oxidantes y pH neutro el Fe puede estar preferentemente como un precipitado amorfo de Fe(III), y el As como arseniato (H_2AsO_4^- y HAsO_4^{2-}) (Courtin-Nomade *et al.*, 2005). Lo anterior, se presenta en la mayoría de las muestras de sedimentos recolectadas sobre el cauce del río Xichú. Esto permite sugerir que la movilidad de As también podría estar relacionada a procesos de adsorción sobre OHF amorfos o fases secundarias de Fe, en conjunto con fases

portadoras como beudantita, estos procesos se describen en el modelo conceptual presentado en la sección 7.8. Asimismo, posibles reacciones asociadas a las fases minerales detectadas por DRX en el área de estudio, se presentan en el Anexo 16.

7.6.- Análisis de costras de desecación CS9 y CS11 mediante FRX y DRX

En la campaña de muestreo realizada en 2017, se logró la identificación de costras asociadas a procesos de desecación debido a elevadas tasas de evaporación en la confluencia del río Xichú con el río Guamúchil, en la zona denominada El Agostadero de Charcas. Las costras analizadas se identificaron como CS9 (antes la confluencia del río Xichú con el río Guamúchil) y CS11 (posterior a la confluencia). En la Figura 39 se presentan fotografías, características y concentraciones de los distintos elementos analizados por FRX en las costras de sedimentos CS9 y CS11.

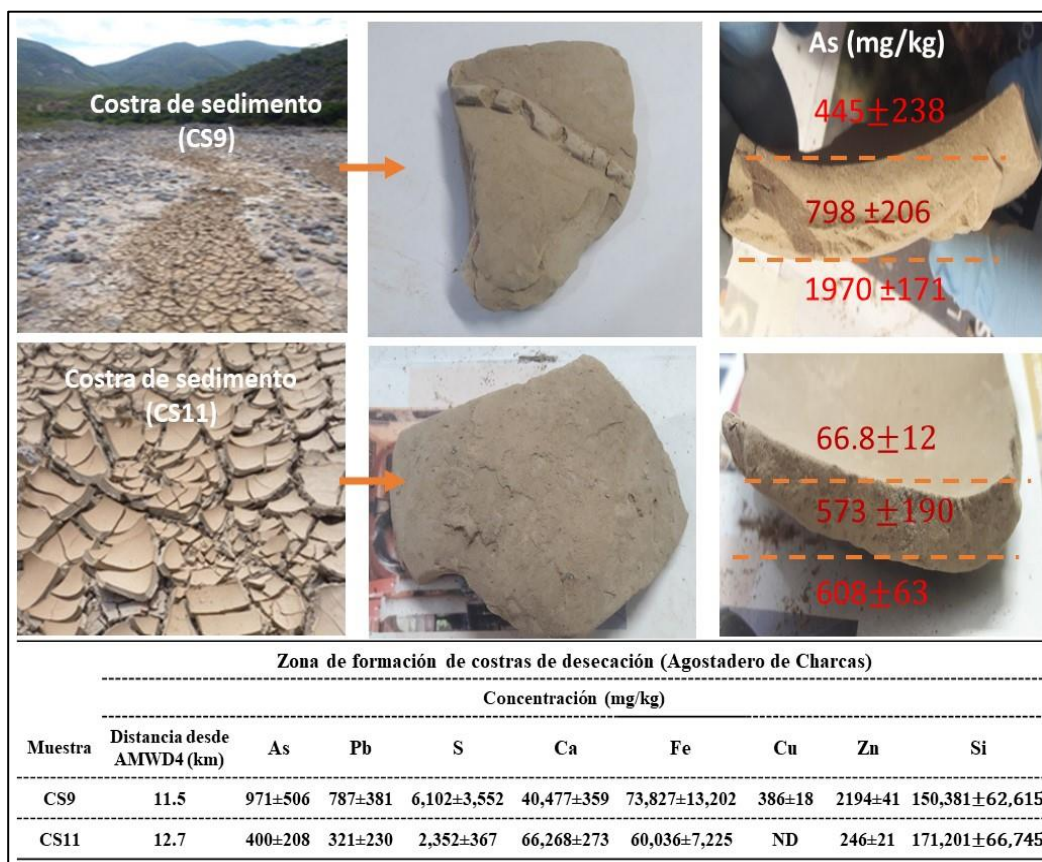


Figura 39.- Análisis por FRX de las muestras de costras de desecación recolectadas en la zona del Agostadero de Charcas (Confluencia entre el río Xichú y río Guamúchil).

Las costras CS9 y CS11 presentan concentraciones promedio de As de 971 ± 506 y 400 ± 208 mg/kg, respectivamente. Se determinó que las concentraciones más altas se presentan en la parte inferior de la costra y corresponde a $1,970 \pm 171$ y 608 ± 63 mg/kg de As para CS9 y CS11,

respectivamente. Asimismo, en la costra CS11, se determinó que la concentración de As disminuye por efecto de la confluencia con el río Guamúchil, sin embargo, su concentración supera los límites máximos permisibles establecidos por el DOF y la CEQG. Este mismo efecto de disminución en la concentración por efecto de mezcla de sedimentos ocurre para el Pb, que pasa de una concentración de 787 ± 381 mg/kg, en la muestra CS9, a 321 ± 230 en la costra CS11 (Figura 39).

En la zona de El Agostadero de Charcas, el ancho del cauce del río Xichú-Adjuntas se incrementa de 3 a 4 veces en menos de 700 m, formando un delta fluvial en donde las corrientes de baja energía generan zonas focalizadas de altas concentraciones de sales, las cuales precipitan por procesos de evaporación. Los resultados de DRX de la muestra CS9 indican la presencia de beudantita (10 %w/w), K-jarosita (5 %w/w), azufre (4 %w/w) y aluminosilicatos (56 %w/w). Mientras que la muestra CS11 presentó exclusivamente aluminosilicatos (63 %w/w) y calcita (16 %w/w) (Tabla 32).

Tabla 32.- Fases minerales detectadas por la técnica de DRX en costras de desecación CS9 y CS11.

	Costras de desecación	
	CS9	CS11
Altura (m.s.n.m.)	895	860
Concentración de As (mg/kg)	971	400
Distancia desde la fuente (km)	11.5	12.7
Fases minerales presente (%w/w)		
Cuarzo	17	21
Aluminosilicatos	56	63
K-Jarosita	5	
Beudantita	10	
Azufre	4	
Calcita	8	16

Las concentraciones de As y Pb obtenidas por FRX en las diferentes zonas analizadas de CS9 presentan una correlación muy cercana a la unidad ($R^2=0.997$) correspondiente principalmente a la presencia de beudantita. Considerando la composición química de la beudantita se justificaría la presencia del 100 % de Pb, hasta un ~70 % de As pero solamente un 2 % de S, en forma de sulfato. En este caso, se estimó que la correlación R^2 entre S/Fe y S/Ca fueron de 0.7 y 0.13, respectivamente. De lo anterior se deduce que el 98 % de S debe estar asociado a Fe en forma de sulfatos férricos o en fases secundarias productos de la alteración de los residuos mineros de tipo K-jarosita, y que el calcio puede estar principalmente asociado a calcita. La fase de K-jarosita

justificaría hasta un 20 % del total de Fe cuantificado, y el resto podría estar correlacionado con otros OHF.

En la muestra CS11, no se determinó la presencia de beudantita, debido a la abundancia de fases minerales tipo aluminosilicatos y calcita, sin embargo, no se debe descartar la presencia de fases portadoras de As y Pb, ya que el cálculo del I_{geo} indicó que la muestra CS11 se clasifica como moderada/fuertemente contaminada por la presencia de ambos elementos.

Las costras CS9 y CS11 de la zona de El Agostadero de Charcas se generan por procesos de desecación en temporadas específicas del año, lo que generan una acumulación de As y Pb asociados a fases de beudantita y fases que contiene S en su estructura como los oxi-hidroxi sulfatos. Esta acumulación de As y Pb se da específicamente en la parte inferior de las costras. El proceso de evaporación en la zona indica un proceso de erosión hídrica y una acumulación de partículas finas dentro del cauce del río Xichú, las cuales precipitan en zonas de baja energía en épocas de estiaje, pero que pueden migrar durante los periodos de lluvias y avenidas máximas.

Considerando lo anterior, se realizó un análisis de MEB-EDS en muestras de la pared de AMWD4, muestras de sedimento debajo del mismo depósito y muestras de sedimento sobre el cauce del río Xichú hasta antes de llegar al manantial El Ojo de Agua, incluyendo las costras CS9 y CS11.

7.7.- Análisis de muestras del AMWD4, sedimentos y costras mediante MEB-EDS

Las muestras que se analizaron mediante MEB-EDS se presentan en la Tabla 33. En algunas muestras se utilizó la información obtenida por la técnica de DRX después de la etapa soluble de la ESS (cf. Sección 8.3) con la intención de asociar diferentes fases portadoras de As que pudieran estar ocultas por fracciones solubles, esto para hacer una búsqueda más específica al momento de analizar la muestra original por MEB-EDS.

Los resultados de la caracterización mineralógica empleando MEB-EDS sobre algunas de las muestras de residuos permiten evidenciar los principales procesos involucrados en la liberación y atenuación de algunos EPT de interés para el presente proyecto. La mayoría de las partículas presentadas en las fotomicrografías para estas muestras se encuentran en el orden de 5 a ~100 (μm), y fueron seleccionadas por ser portadoras de As y Pb, y presentar relaciones estequiométricas que corresponden a fases de oxi-hidróxidos de Fe, o fases portadoras de As y Pb identificadas por DRX (Tabla 33).

Tabla 33.- Muestras analizadas por MEB-EDS recolectadas AMWD4, zonas de acumulación de partículas finas y sedimento S17 (ubicado antes del manantial El Ojo de Agua).

	AMWD4		Sedimentos		Costra		Sedimento
Muestra	PD4.2	PD4.3	SD4	S4	CS9	CS11	S17
Distancia desde la fuente (km)	0	0	0	2.6	11.5	12.5	23.5
Altitud (m.s.n.m.)	1 110	1 110	1 103	1 040	895	860	753
Concentración de As (mg/kg)	27 382±1288	5 351±488	4 167±205	870±60	1 971±506	400±208	38±15
Concentración de Pb (mg/kg)	5 132±747	638±162	2 482±29	748±66	787±381	321±230	45±10
Tamaño de partícula para análisis por MEB (µm)	<250	<250/<37	<250	<250/<37	<250	<250/<37	<250/<37
Fases minerales detectadas por DRX (% w/w)							
Fase mineral	PD4.2*	PD4.3	SD4*	S4*	CS9	CS11	S17
Cuarzo	15	15	50	24	17	21	19
Aluminosilicatos			24	51	56	63	70
K-jarosita	31	14	15	5.5	5		
Beudantita	28		6		10		
Ferricopita		57					
Coquimbita		14					
Escorodita	6						
Pirita	11						
Lautita	9						
Goethita			5				
Sarkinita				4.5			
Azufre					4		
Calcita				15	8	16	12

(*) Fases minerales detectadas por DRX después de la etapa soluble en la ESS.

Las muestras de AMWD analizadas por MEB-EDS fueron aquellas obtenidas de la pared frontal del AMWD4 (PD4.2 y PD4.3). Estas muestras mostraron heterogeneidad y diversidad de fases minerales, primarias y secundarias, portadoras de As-Pb. En el caso de PD4.2, después de la etapa soluble de la ESS aniónica, se identificaron fases tales como beudantita, escorodita y lanarkita, así como un gran porcentaje de K-Jarosita (31 %w/w). Esta muestra presentó una concentración total de As de $27,382 \pm 1,288$ mg/kg. En la muestra PD4.3 se identificaron fases minerales solubles tales como ferricopiapita (57 %w/w), coquimbita (14 %w/w), y K-jarosita (14 % w/w), con una concentración total promedio de As de $5,351 \pm 488$ mg/kg.

Las fotomicrografías de MEB y los análisis EDS para la muestra PD4.2 (Figura 40a, b, c, d), presentan un conjunto de partículas que van de 50 a 750 µm. El tamaño de estas partículas indica la conformación de conglomerados típicos de precipitación que alcanzan tamaños de partícula > 500 µm (Figura 40a, b).

En esta muestra, también fue posible determinar la presencia de escorodita, que es la fase mineral portadora de As más representativa en los AMWD después de la etapa soluble de la ESS (cf. Sección 8.3). Es importante subrayar que las partículas de escorodita se encuentran presentes en tamaños de hasta más de 1 mm (Figura 40a) con porcentajes de As de 36 %wt. Asimismo, se identificaron partículas de arsenopirita con tamaños similares a la escorodita y porcentajes de As

de 15.8 %wt (Figura 40b). Las fases minerales de escorodita y arsenopirita se encontraron asociadas a partículas minerales de oxi-hidroxi sulfatos de Fe(III) como la ferricopiapita (Figura 40c, d).

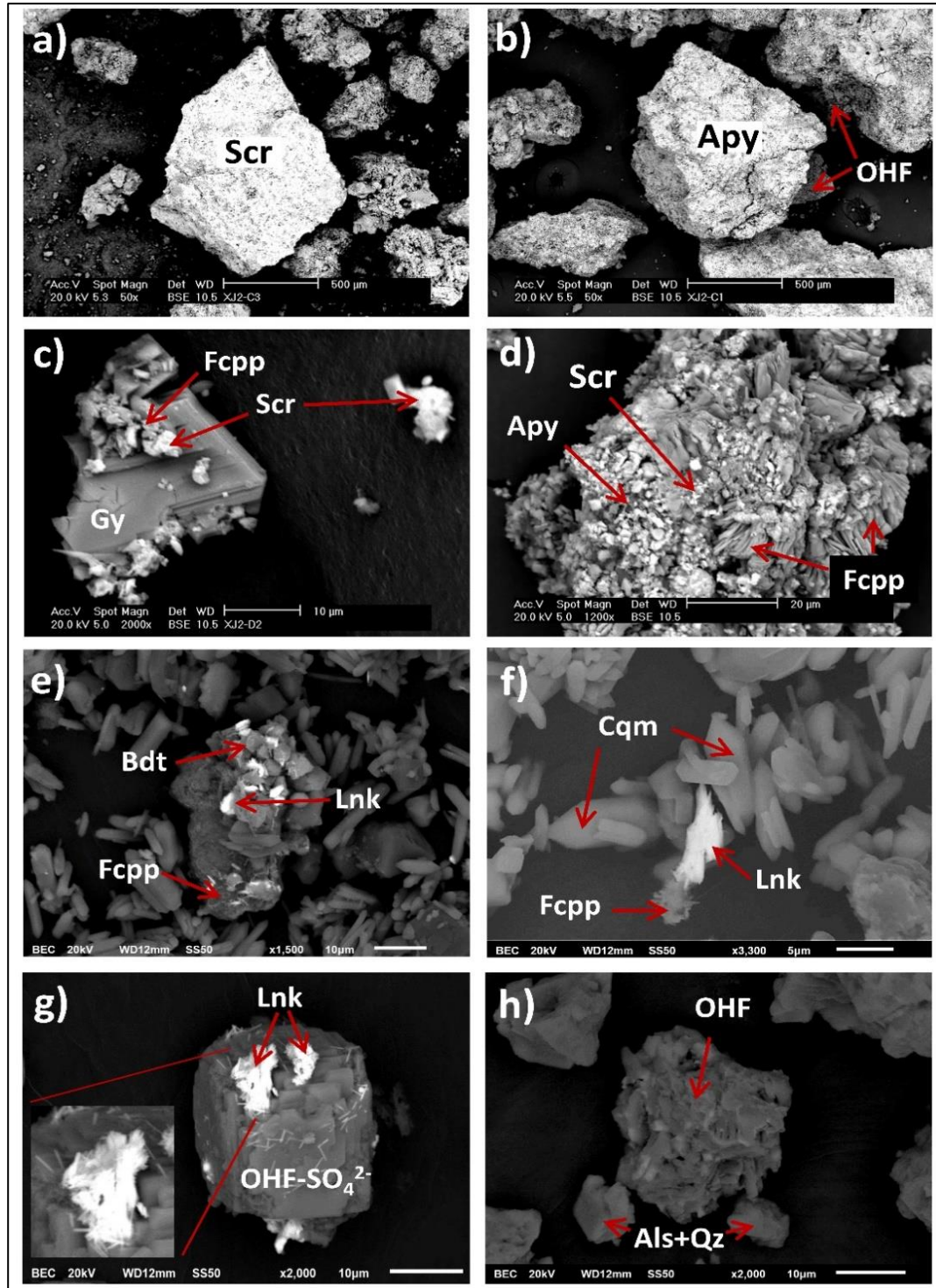
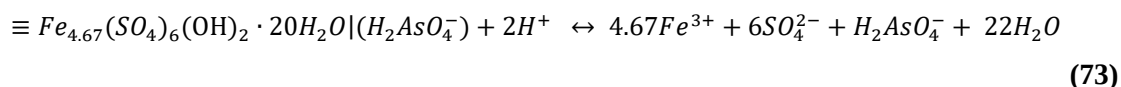
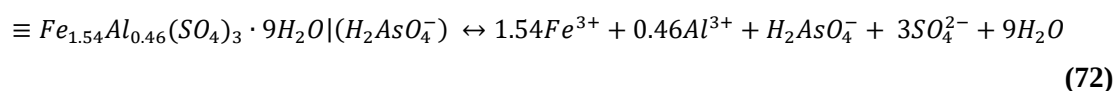


Figura 40.- Fotomicrografías de las muestras PD4.2 (a, b, c, d) y PD4.3 (e, f, g, h). El análisis EDS para cada partícula identificada se presenta en el Anexo 17.

Como ya se ha presentado con anterioridad, las fases minerales de ferricopiapita y coquimbita se forman por la sobresaturación de los lixiviados que escurren sobre la pared frontal del depósito o que se generan en estratos internos del AMWD que favorecen su formación (reacciones 69-70), alcanzando altos porcentajes de As que pueden ir de 7.1 hasta 24.2 %wt (cf. Anexo 17).

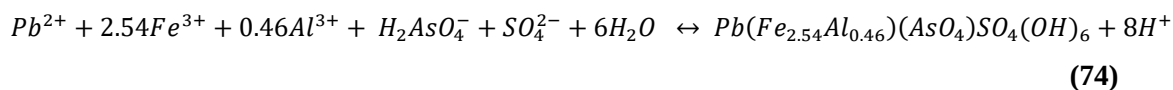
En el análisis MEB-EDS de la muestra PD4.3 se observan partículas que pueden asociarse a fases minerales del tipo beudantita, ferricopiapita, coquimbita, lanarkita y OHF (Figura 40e, f, g, h). Esta muestra presenta una concentración de As de $5,351 \pm 488$ mg/kg con partículas que van de 5 a 40 μm . Los porcentajes de As en las partículas finas observadas van de 0.3 a 2.4 %wt, con Fe entre 2.6 a 51.2 %wt y azufre entre 11 a 21 %wt (cf. Anexo 17), al presentar un predominio de fases minerales solubles, podría estar incorporando As al flujo hacia las zonas de acumulación de sedimentos como se presenta en las reacciones 72 y 73.

Disolución de coquimbita (72) y ferricopiapita (73) como fases portadoras de As:



El análisis por MEB también permitió observar partículas finas de lanarkita y beudantita diseminadas y esparcidas alrededor de fases minerales del tipo ferricopiapita y coquimbita (Figura 40e, f). La presencia de beudantita diseminada podría ser indicativo de un proceso de retención de As y Pb por precipitación de esta fase mineral en estratos internos del AMWD expuestos después de avenidas máximas (reacción 74) (Figura 40e).

Precipitación de As y Pb en beudantita detectada por DRX:



Formación de lanarkita:



La formación de lanarkita se presenta como proceso de nucleación de partículas en forma acicular, las cuales se aglomeran sobre partículas secundarias más grandes de hasta 40 μm (reacción 75; zoom de la Figura 40g). Asimismo, se observan partículas de OHF en la pared del AMWD que pueden estar involucrados en la migración de As hacia las zonas de acumulación de sedimentos (Figura 40h). Es importante mencionar que este tipo de partículas también se identificaron en la

muestra S17, que es el sedimento más cercano al manantial El Ojo de Agua, y que se discutirá más adelante con más detalle (Figura 42g, h).

Para identificar el rastro de la dispersión de partículas finas, también se analizaron mediante MEB-EDS las muestras SD4 y S4, que son sedimentos cercanos a los AMWD (Figura 41). Para el caso de la muestra SD4 recolectada en la base del AMWD4, sobre el cauce del río Xichú, esta presentó una concentración de As de $4,575 \pm 79$ mg/kg. Los resultados de DRX indicaron que estos sedimentos estaban constituidos principalmente por una matriz sólida de cuarzo y aluminosilicatos (58 %w/w). Sin embargo, el 42 %w/w restante estaba constituido por yeso (47 %), K-jarosita (24 %), beudantita (16 %) y goethita (13 %). Todas estas fases minerales secundarias son productos de meteorización de los AMWD y pueden contener As (K-jarosita y goethita) ya sea adsorbido o coprecipitado (beudantita ú OHF amorfos o cristalinos) (Ríos-Valenciana *et al.*, 2020; Campbell y Nordstrom, 2014; Asta *et al.*, 2009).

Las fotomicrografías de la muestra SD4 (Figura 41a, b, c, d y e) permiten identificar partículas que van de los 20 a 50 μm , y presentan contenidos de As que van desde 3.1 hasta 25.9 %wt. Estas partículas se encuentran asociadas a fases que contienen Fe y S, tales como ferricopiapita, scorodita y OHF (*cf.* Anexo 18). La Figura 41a presenta fases secundarias de yeso rodeadas por partículas de tipo OHF y contenidos de As de ~ 3.1 %wt (*cf.* Anexo 18). Los análisis EDS realizados sobre algunas áreas específicas permitió establecer la presencia de fases portadores de As de tipo OHF, los cuales parecen sobreyacer en partículas de cuarzo y aluminosilicatos, con contenidos de Fe y As de ~ 58 y ~ 4 %wt, respectivamente (Figura 41b, d). La formación de estos OHF portadores de As probablemente se relaciona con la existencia previa de DAM (Campbell y Nordstrom 2014; Asta *et al.*, 2009).

En la muestra SD4 es posible observar el efecto de arrastre de partículas de fases minerales secundarias desde el AMWD4 hasta la zona de acumulación de sedimentos a través de la erosión física de partículas finas de scorodita (~ 80 μm) (Figura 41c). En la muestra SD4 también se logró la identificación de azufre elemental (Figura 41e). Lo anterior, constata que dentro de los mecanismos de alteración de residuos mineros se presentan la oxidación incompleta de los sulfuros minerales primarios. Aunque la presencia de azufre podría también ser producto de un proceso cíclico de óxido-reducción de las especies de S en el sistema, que podría ser de origen fisicoquímico o mediado microbianamente, como ha sido puesto en evidencia en un estudio sobre la comunidad microbiana endovaporítica del Valle de la muerte en California (Douglas y Yang, 2002).

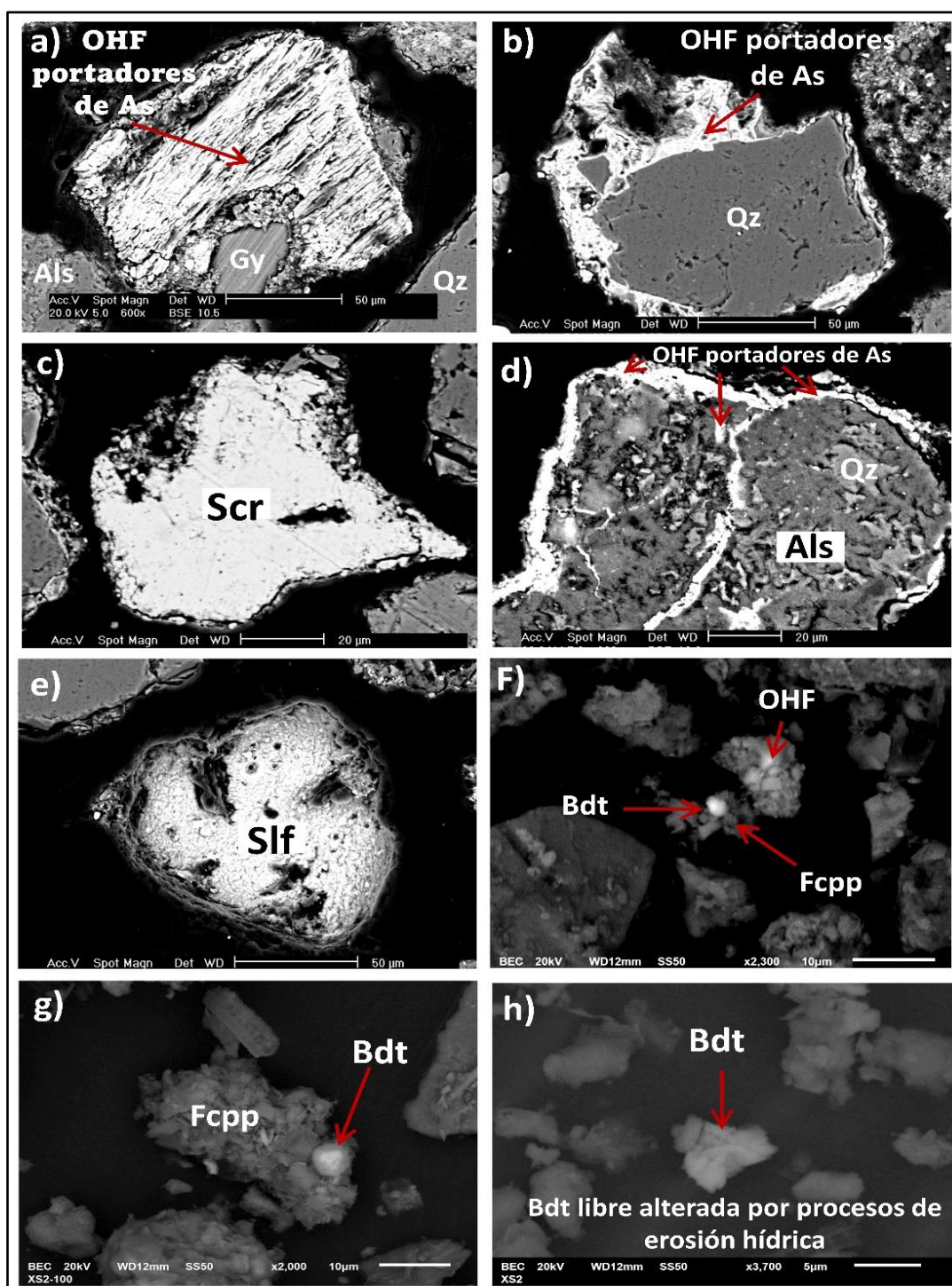


Figura 41.- Fotomicrografías de las muestras SD4 (a, b, c, d, e) y S4 (f, g, h) localizada a 2.6 km de la fuente As en el área de estudio. El análisis EDS para cada partícula identificada se presenta en el Anexo 18.

Al respecto de los resultados en la muestra SD4, se ha estudiado que la atenuación natural de sitios con alto contenido de pirita depende de las concentraciones Fe y el pH, que fluctuarán según los patrones de flujo estacionales, formando desde sales de sulfato cristalinas como la melanterita y

calcopirita hasta compuestos amorfos de Fe(III) (schwertmannita y ferrihidrita) y Al (basaluminita, gibbsita) por procesos de evaporación (Sánchez-España *et al.*, 2005; Webster *et al.*, 1994). La formación de costras de OHF amorfos es un proceso secundario ocurrido en la zona de acumulación de DAM para los AMWD de la mina La Aurora, sin embargo, no se descarta la formación de estas fases amorfas sobre el cauce del río Xichú. Por tal motivo, una de las muestras a analizar por MEB-EDS fue el sedimento S4 (Figura 41f, g, h). Este sedimento está ubicado 2.6 km aguas abajo del AMWD4 y presentó una concentración de As de 870 ± 39 mg/kg.

La muestra S4 está compuesta principalmente por fases mineralógicas de cuarzo y aluminosilicatos (75 %w/w). De acuerdo con los resultados de DRX, fue posible verificar que el 25 %w/w restante estaba compuesto por fases (%w/w) de calcita (60), K-jarosita (22) y sarkinita (18). Las fases secundarias de K-jarosita y sarkinita podrían explicar la migración y deposición de As a 2.6 km del AMWD4.

Las fotomicrografías presentadas en la Figura 41f, g y h, muestran la presencia de partículas portadoras de As del tipo beudantita con tamaños entre 5-10 μm y contenidos de As de 2.8 hasta 8.4 %wt (*cf.* Anexo 18). Estas partículas se encuentran adsorbidas y/o precipitadas sobre partículas de minerales del tipo ferricopiapita y OHF. Por lo tanto, la presencia de partículas finas (<10 μm) de beudantita, ferricopiapita y OHF podrían explicar la migración de As de los residuos mineros por flujo hídrico hacia el cauce del río Xichú (Rochette *et al.*, 1998). Estas partículas pueden presentar procesos de disolución o fracturamiento durante el arrastre, lo cual se observa en la fotomicrografía de la Figura 41h, donde una partícula de beudantita se asocia al degaste hídrico o mecánico.

Las muestras de las zonas de acumulación de costras (CS9 y CS11) también se analizaron por MEB-EDS con la intención de evaluar qué tipo de partículas logran migrar hasta zonas alejadas de los AMWD (Figura 42).

La costra de sedimento CS9 se recolectó en un área de baja energía y es una muestra formada por procesos de desecación. Esta muestra se recolectó a 11.5 km aguas abajo del AMWD4 y presentó una concentración de As de $1,970 \pm 506$ mg/kg. La cuantificación de fases minerales por DRX indicó la presencia de fases minerales secundarias portadores de As como beudantita, además de fases de K-jarosita, calcita y azufre.

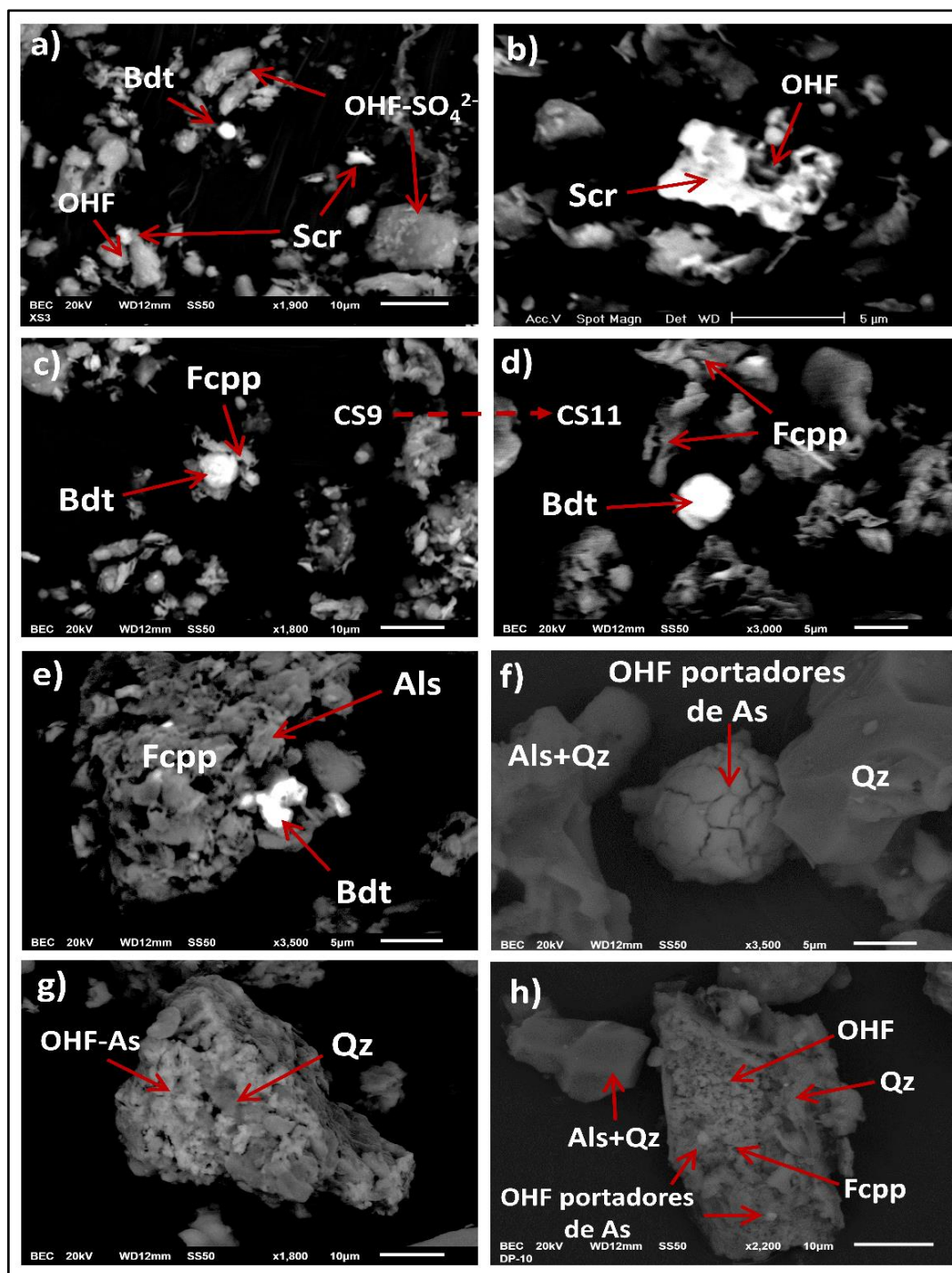


Figura 42.- Fotomicrografías de las muestras recolectadas en las zonas de acumulación del Agostadero de Charcas: CS9 (a, b, c), CS11 (d, e) y sedimento S17 aledaño al manantial El Ojo de Agua (f, g, h). El análisis EDS para cada partícula identificada se presenta en el Anexo 19.

Los análisis y las fotomicrografías obtenidas por MEB-EDS de la muestra CS9 mostraron partículas finas (<20 μm), constituidas principalmente por fases minerales estimadas de tipo beudantita, ferricopiapita, escorodita y OHF con porcentajes de As que van de 2.1 hasta 3.4 %wt

(Figura 42a, b y c). En la Figura 42a y c se observaron partículas de beudantita ocluidas parcial o completamente por ferricopiapita. Estas mismas observaciones se realizaron en las muestras de pared del AMWD4 (Figura 40). Asimismo, se observó el desgaste de escorodita posiblemente atribuido a la erosión hídrica en la zona de acumulación de sedimentos (Figura 42b).

En la Figura 42c, se observan partículas finas de $\sim 10 \mu\text{m}$ con contenido de As del 2.1 %wt de la muestra CS9. Las características morfológicas de esta partícula de beudantita son muy similares a las encontradas en partículas de la muestra CS11 (Figura 42d). Sin embargo, la partícula de beudantita identificada en CS11 se encuentra libre y presentó un porcentaje de As del 1.2 %wt. La distancia entre estas dos muestras es $\sim 1 \text{ km}$, siendo CS11 la zona de costras después de la confluencia con el río Guamúchil (*cf.* Anexo 19).

Asimismo, la muestra CS11 presentó relaciones atómicas que sugieren la presencia de partículas finas de beudantita asociada a partículas de ferricopiapita y aluminosilicatos (Figura 42e). Este tipo de partículas corresponden a fases minerales ya detectadas en la fuente de As. Lo anterior, implica un proceso de migración de partículas desde CS9 a la zona de CS11, con fragmentación y disgregación como consecuencia del arrastre hídrico.

El sedimento S17 que se localiza a 150 m del manantial El Ojo de Agua con una concentración de As de $38 \pm 15 \text{ mg/kg}$, presentó principalmente fases de aluminosilicatos (70 %w/w) detectadas por DRX. Las observaciones al MEB permitieron observar partículas con tamaños entre 20 y $50 \mu\text{m}$ con contenidos de As $< 1.3 \text{ %wt}$. El análisis EDS (Anexo 19) sugiere la presencia de partículas de OHF portadoras de As, las cuales se encuentran asociadas a fases de cuarzo y aluminosilicatos (Figura 42f, g).

La morfología de la partícula presentada en la Figura 42g se asocia a partículas amorfas de OHF portadoras de As, en este caso con un 0.2 %wt de este elemento. Esta partícula es similar a la reportada para la muestra PD4.3 en la Figura 40h. Esta morfología se repite en la partícula presentada en la Figura 42h, en la cual se observa un aglomerado formado principalmente por OHF con contenido de As rodeado por partículas que se estima sean de aluminosilicatos, cuarzo y ferricopiapita. Los análisis por EDS sobre la partícula presentaron As con un contenido de 1.3 %wt.

Jerz y Rimstidt (2003) generaron una clasificación de las fases minerales que se forman normalmente en condiciones de DAM, algunas de las cuales corresponden a las encontradas en este estudio, en muestras de residuos mineros y sedimentos, tales como hematita, goethita, coquimbita y ferricopiapita. Estas fases secundarias, en conjunto beudantita, escorodita y OHF, juegan un papel importante en la movilización/retención del As determinado en las muestras analizadas en los sedimentos analizados en el cauce del río Xichú incluyendo la más alejada de los AMWD y aledaña al manantial el Ojo de Agua, la muestra S17 (Roussel *et al.*, 2000). En el Anexo 20 se presenta un catálogo de espectros EDS como ejemplos de fases secundarias portadoras de As y Pb presentes o relacionadas a los residuos mineros de la mina La Aurora.

7.8.- Composición isotópica de $\delta^{34}\text{S}_{\text{sulfato}}$ en muestras de residuos mineros y sedimentos de río

Se realizaron pruebas de composición isotópica en sedimentos para determinar si existía una relación entre los valores de $\delta^{34}\text{S}_{\text{sulfato}}$ de los residuos mineros, de muestras recolectadas en el cauce del río Xichú, muestras de costras con alta concentración de As y muestra del río Santa María. La Figura 43 muestra la composición isotópica de las muestras sólidas analizadas para $\delta^{34}\text{S}_{\text{sulfato}}$.

Las muestras analizadas en la fuente de As (AMWD) muestran una relación isotópica similar entre ellas, la cual aumenta su composición relativa $\delta^{34}\text{S}_{\text{sulfato}}$ conforme se pasa de la zona de oxidación hacia la zona de acumulación de partículas en la base del AMWD4. Lo anterior, se relaciona con el sulfato proveniente de la zona mineralizada producto de la oxidación de sulfuros metálicos. Los valores de $\delta^{34}\text{S}_{\text{sulfato}}$ son muy cercanos a 0‰ debido a periodos geológicos en los que predomina el aporte de sulfato enriquecido en $\delta^{32}\text{S}$ procedente de la oxidación de sulfuros (Szynkiewicz *et al.*, 2019; Claypool *et al.*, 1980).

El aumento en proporción de $\delta^{34}\text{S}$ en la zona de acumulación debajo de AMWD4 indica un lavado o migración de partículas de S hacia el cauce del río Xichú que genera un proceso de deposición. Sin embargo, un valor más alto de $\delta^{34}\text{S}_{\text{sulfato}}$ que las muestras de la terraza y pared del AMWD4 podría indicar procesos de sulfato reducción en esta zona en conjunto con la precipitación biogénica de piritita o fases del tipo oropimente y rejalgar, ya que existe una mayor accesibilidad de $\delta^{32}\text{S}_{\text{sulfato}}$ en el ciclo del azufre en el que participan las bacterias sulfato reductoras (Xia *et al.*, 2017; Vitòria *et al.*, 2004).

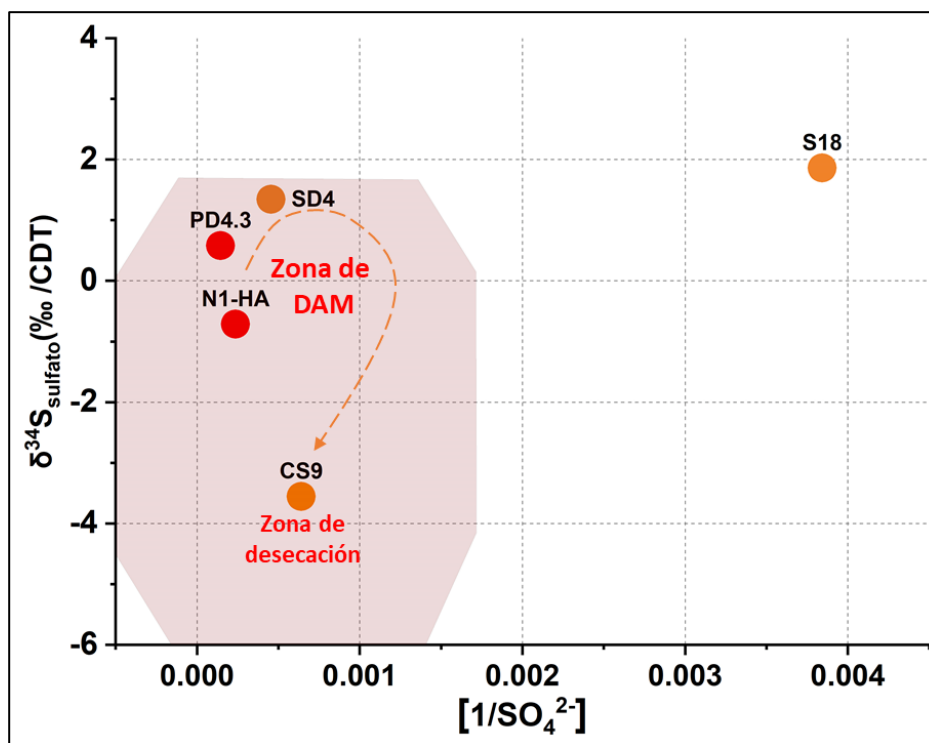


Figura 43. Valores de $\delta^{34}\text{S}_{\text{sulfato}}$ vs $1/[\text{SO}_4^{2-}]$ definiendo la zona asociada a la generación de DAM por oxidación de sulfuros (Composición isotópica en Anexo 21).

La relación isotópica $\delta^{34}\text{S}_{\text{sulfato}}$ de la muestra CS9 indica que son sedimentos que tuvieron un proceso de deposición de partículas oxidadas ricas en $\delta^{32}\text{S}_{\text{sulfato}}$, el cual se da por efecto de las altas temperaturas y procesos cíclicos de lluvia/evaporación. Este efecto de deposición y concentración también se observa en la concentración de As, ya que en esta muestra se presentó una concentración hasta ~ 5 veces más alta que el promedio obtenido para las muestras de sedimentos en este estudio ($366 \pm 15 \text{ mg/kg}$). El efecto de deposición de partículas no se observó en la muestra S4, esto podría estar asociado a que en esta zona de muestreo la acumulación de partículas no es tan considerable como en la zona del Agostadero de Charcas, por encontrarse en una zona de alta energía que inhibe la sedimentación de las partículas finas. Los resultados de la firma isotópica de $\delta^{34}\text{S}_{\text{sulfato}}$ para la muestra del río Santa María (S18) es completamente diferente a la firma isotópica presente en las zonas de formación de costras por desecación sobre el cauce del río Xichú (CS9), indicando condiciones geológicamente diferentes entre el río Santa María y la zona mineralizada de la mina La Aurora.

7.9.- Propuesta de modelo conceptual sobre la dispersión de partículas portadoras de EPT hacia el manantial El Ojo de Agua

Considerando los resultados de las técnicas de DRX, FRX y MEB, es posible postular un modelo conceptual de los procesos fisicoquímicos que están ocurriendo en la zona de estudio y que explican la presencia de As en el manantial El Ojo de Agua, tanto a nivel regional (Figura 4445), como a nivel local (Figura 45).

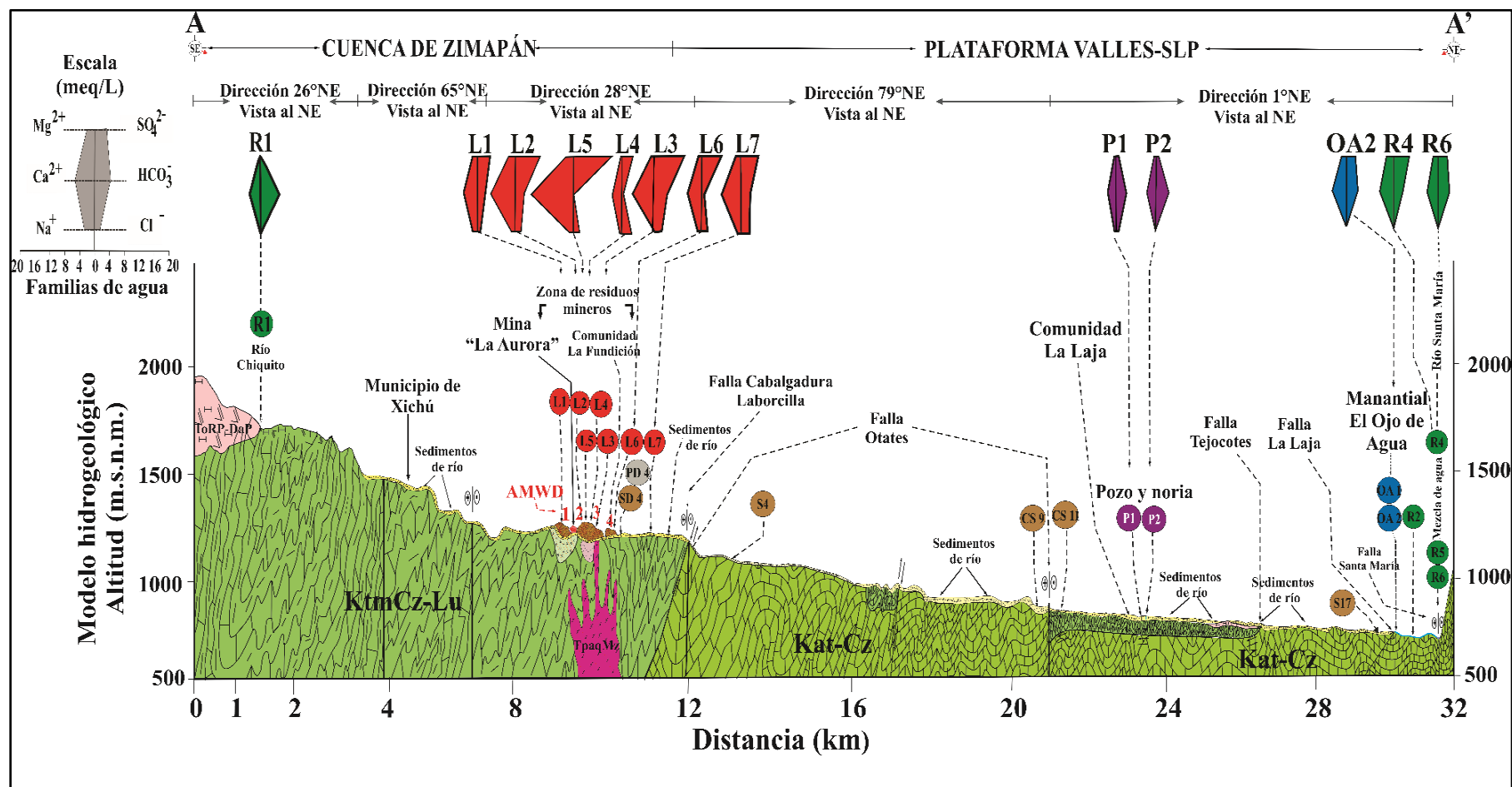
Los diagramas de Stiff muestran el impacto que tienen los lixiviados de los AMWD en la calidad del agua presente en la zona, en específico sobre la concentración de SO_4^{2-} , así como la calidad que presenta el manantial El Ojo de Agua con respecto a las muestras de pozos y ríos recolectados cerca de este manantial (Figura 44).

La respuesta de la calidad del agua del manantial El Ojo de Agua podría estar asociada al efecto de las interacciones geológicas agua-roca entre la Cuenca Zimapán, la Plataforma Valle-San Luis Potosí y la Formación Las Trancas. Esta condición geológica ha dado lugar a un interesante hallazgo que explica la presencia de Hg en los manantiales de la zona de referencia de Palomas y el manantial El Ojo de Agua.

Las concentraciones de Hg se podrían atribuir a las interacciones entre el agua de lluvia y las rocas ígneas mineralizadas (ToRP-DaP).

La presencia de As sobre el cauce del río Xichú podría estar asociada a la incorporación de fases minerales secundarias portadoras de As por arrastre hídrico de partículas finas desde la terraza y pared del AMWD4. Estas fases minerales secundarias se generan por procesos de oxidación de arsenopirita o minerales sulfurosos presentes en los AMWD (Figura 45a).

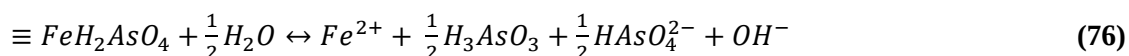
Asimismo, estas fases pueden migrar en suspensión a través de los sedimentos del río superficial o zonas de acumulación de partículas, presentando procesos de deposición y desecación en ciertas zonas del cauce del río.



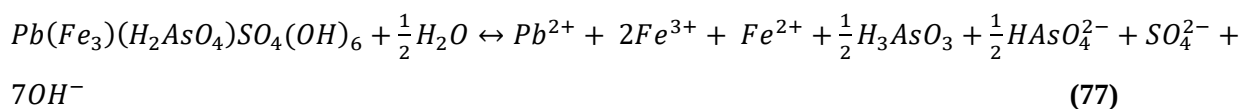
La presencia de avenidas máximas genera la movilización paulatina de estas fases minerales hasta llegar al manantial El Ojo de Agua (Figura 45b). Asimismo, en estas fases, el As se puede ocluir, coprecipitar o adsorber y puede ser liberado por disolución reductiva cuando las partículas migran a sitios con condiciones anóxicas (Campbell y Nordstrom, 2014).

Las reacciones propuestas que podrían presentarse cuando los minerales secundarios entran en el manantial El Ojo de Agua serían las siguientes:

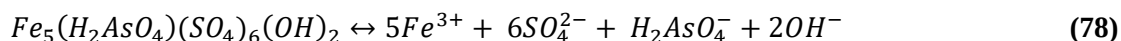
Disolución reductiva de OHF portadores de As:



Disolución reductiva de beudantita:



Disolución de ferricopiapita portadora de As:



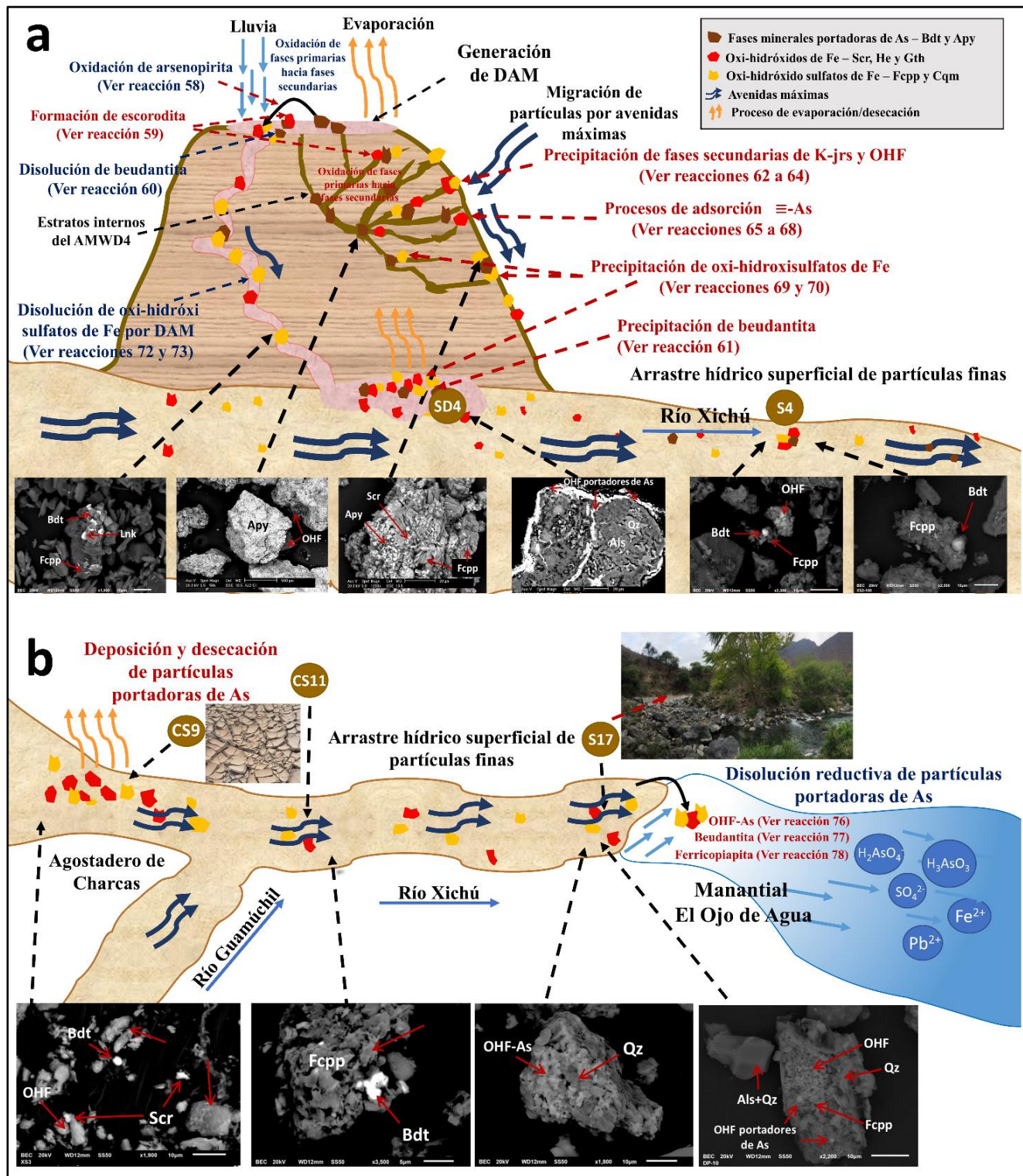


Figura 45.- Modelo conceptual local del (a) flujo de partículas finas portadoras de As desde el AMWD4 y (b) su movilización hasta el manantial El Ojo de Agua.

8.- Efecto de la actividad microbiana sobre el fraccionamiento de arsénico en muestras de residuos y sedimentos.

8.1.- Aislamiento de consorcios con actividad Fe-Red, As-Red y SO_4^{2-} -Red

Las concentraciones elementales determinadas por FRX en las 6 muestras recolectadas que se usaron para realizar el aislamiento microbiano se presentan en la Tabla 34. Asimismo, se presentan las etiquetas de los consorcios microbianos aislados de cada muestra, las cuales se distinguen posteriormente por el tipo de actividad metabólica que realizan.

Tabla 34.- identificación de los consorcios microbianos aislados y las concentraciones totales de elementos de interés determinadas mediante FRX en las muestras de sedimentos para los aislamientos microbianos.

Consortio aislado	Muestra de sedimento	Concentración (mg/kg)				Concentración (%)				
		As	Pb	Cu	Zn	S	Fe	Al	K	Ca
CD1	SCD1	708±54	922±60	162±34	734±149	0.44±0.04	5.64±0.23	1.20±0.03	1.41±0.03	4.07±0.20
CD2	SCD2	2032±19	1871±11	175±16	746±41	0.13±0.01	8.13±0.31	1.07±0.01	1.36±0.01	3.12±0.06
CD4	SCD4	451±50	354±25	89±16	1091±18	0.12±0.01	5.14±0.21	1.21±0.07	1.50±0.02	3.96±0.07
CM1	SCM1	34±6	<5	<5	43±5	0.16±0.02	0.87±0.13	0.57±0.06	0.17±0.01	3.22±0.45
CM2	SCM2	109±6	614±16	<5	962±23	0.03±0.01	5.09±0.13	1.41±0.03	0.38±0.01	3.99±0.20
CS1	SCS1	43±11	41±9	<5	151±52	0.85±0.01	0.80±0.17	1.25±0.06	0.34±0.07	4.92±0.56

Para el caso de los consorcios con actividad Fe-Red (Figura 46), se evaluó la reducción de Fe(III) en los cultivos durante ~100 días con 4 cambios (cada 20 días) de medio de cultivo en los cuales se adicionó lactato como donador de electrones para promover la generación de biomasa.

Los resultados presentados en la Figura 46 indican procesos de reducción de Fe(III) en las seis muestras de sedimentos con las que se realizaron los cultivos microbianos. Se observó, que las mayores concentraciones de Fe(II) se presentaron en los cultivos de los consorcios CD1, CD2 y CD4. La actividad Fe reductora es consistente con el origen de las muestras, ya que se determinaron concentraciones importantes de Fe, que van de $56,408 \pm 2,328$ en la muestra SCD1 hasta $81,320 \pm 3,173$ mg/kg en la muestra SCD2. Aunque las concentraciones de Fe en los sitios de aislamiento se asocian a fases sólidas (SCD1, SCD2 y SCD4), se debe considerar su disolución por efecto del DAM presente en la zona.

La prueba de ANOVA para los consorcios Fe-Red indica una diferencia significativa entre las actividades de los consorcios evaluados ($p < 0.05$). La prueba de Tukey muestra que los consorcios CM2 y CD4 son diferentes con respecto a los demás consorcios, asimismo, se observa una similitud entre los consorcios CD1 y CD2 (Tabla 35).

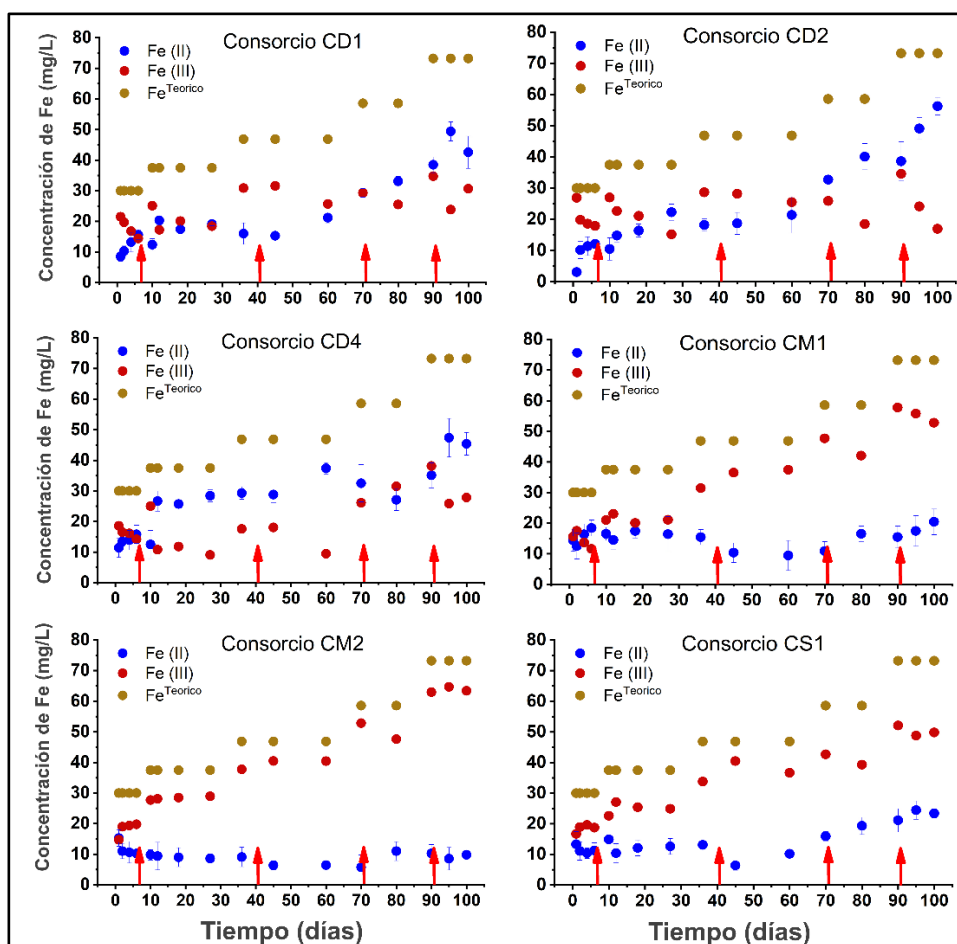


Figura 46.- Concentraciones de Fe teórico, Fe(II) y Fe(III) determinadas durante el tiempo de aislamiento microbiano para las distintas muestras. Las flechas rojas indican la adición de medio mineral con lactato.

Tabla 35.- Prueba de ANOVA unidireccional y comparaciones en parejas de Tukey considerando el remanente de Fe(III) (mg/L) ($p < 0.05$).

Prueba de ANOVA unidireccional					
Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p
Factor	5	3,569	713.7	5.23	0.000
Error	90	12,276	136.4		
Total	95	15,844			
Agrupamiento por el método de Tukey					
Factor	N	Media	DE	Agrupación	
CM2	16	37.27	16.5	A	
CS1	16	32.35	12.1	AB	
CM1	16	31.57	15.6	ABC	
CD1	16	24.08	6.1	BC	
CD2	16	23.22	5.2	BC	
CD4	16	19.79	8.4	C	

En los cultivos microbianos donde se evaluó As-Red, el marcador usado indirectamente para definir el consorcio a utilizar en los SAM fue la producción de biomasa, esto considerando el efecto tóxico que tiene el As(V) sobre el desarrollo microbiano (Briones *et al.*, 2017). Los resultados presentados en la Figura 47 muestran una mayor producción de biomasa en los consorcios CD1, CD2 y CD4. Al igual que con la Fe-Red, la As-Red es consistente con el origen de las muestras de sedimentos para realizar el aislamiento, las cuales presentan concentraciones de As que van de 451 ± 50 mg/kg de As en la muestra SCD4 hasta $2,032 \pm 19$ mg/kg de As en la muestra SCD2.

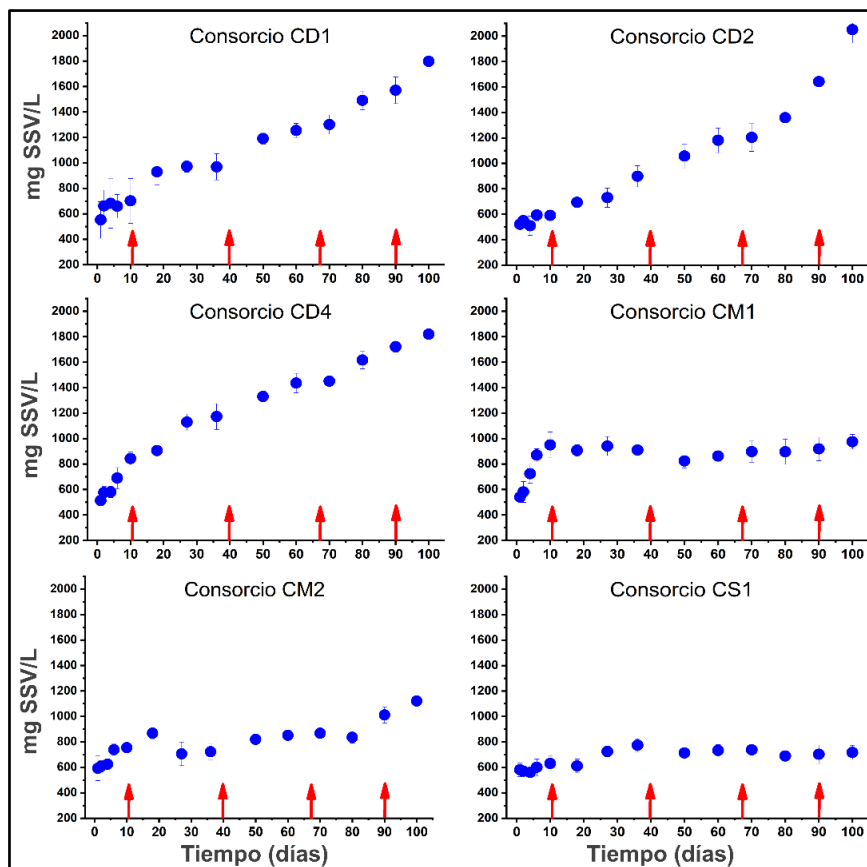


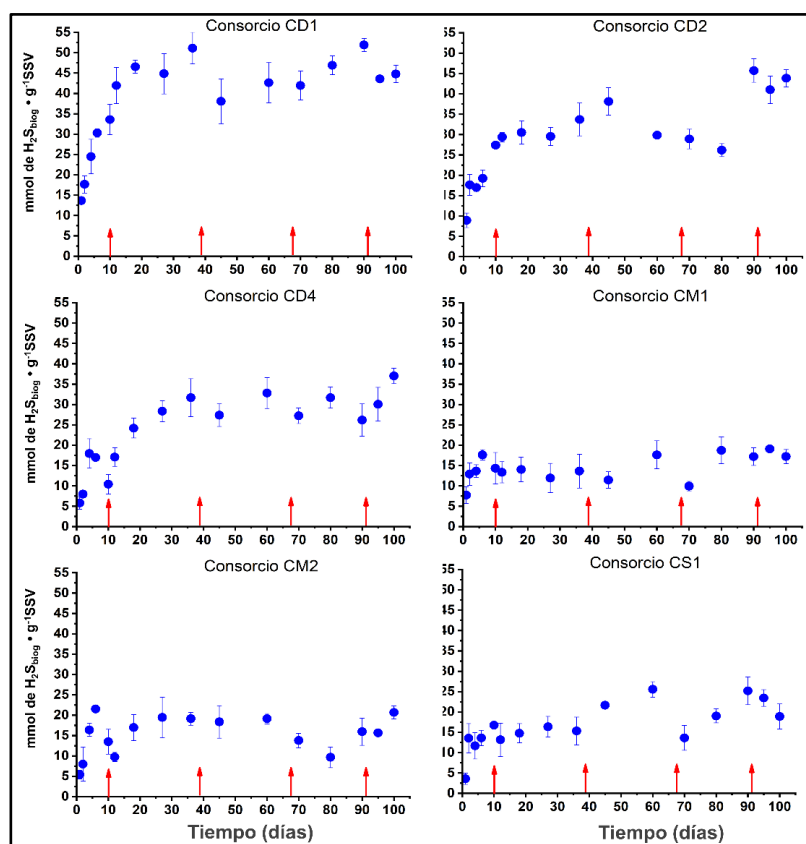
Figura 47.- Evolución de la concentraciones de biomasa producida (en mg SSV/L) con el tiempo para promover el desarrollo de microorganismos capaces de reducir As(V) en las distintas muestras recolectadas en el área de estudio. Las flechas rojas indican la adición de medio mineral con lactato.

La prueba de ANOVA presentada en la Tabla 36 para los cultivos microbianos en los que se evalúa la actividad As-Red, muestran que existe una diferencia estadísticamente significativa entre los consorcios microbianos ($p < 0.05$). La prueba de Tukey indica una similitud en las condiciones de producción de biomasa entre los consorcios CD2, CM1 y CM2, así como similitudes entre los consorcios CD1 y CD4.

Tabla 36.-Prueba de ANOVA unidireccional y comparaciones en parejas de Tukey considerando la producción de biomasa (mg/L) ($p < 0.05$).

Prueba de ANOVA unidireccional					
Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p
Factor	5	2,071,827	414,365	3.94	0.003
Error	78	8,204,760	105,189		
Total	83	10,276,587			
Agrupamiento por el método de Tukey					
Factor	N	Media	DE	Agrupación	
CD4	14	1,128	448	A	
CD1	14	1,052	390	A	
CD2	14	970	472	AB	
CM1	14	838.3	160	AB	
CM2	14	796.7	155	AB	
CS1	14	667.8	72	B	

Asimismo, se evaluó la producción específica de sulfuro en forma de $\text{mmol de H}_2\text{S}_{\text{biog}} \cdot \text{g}^{-1}\text{SSV}^{-1}$, como indicador de la presencia de microorganismos con actividad metabólica SO_4^{2-} -Red (Figura 48).

**Figura 48.-**Concentraciones de producción específica de sulfuro s^{-1} determinadas con distintas muestras para promover la SO_4^{2-} -Red. Las flechas rojas indican la adición de medio mineral con lactato.

Los consorcios que presentaron una mejor producción específica de sulfuro fueron los consorcios aislados de la zona de los AMWD (SCD1, SCD2 y SCD4), esto implica que la presencia de fases minerales ricas en sulfato solubilizadas por el DAM pueden proveer las condiciones necesarias para el desarrollo de microorganismos con SO_4^{2-} -Red (Figura 48).

La prueba de ANOVA para los cultivos en los que se evaluó la actividad SO_4^{2-} -Red (Tabla 37) indica una diferencia estadísticamente significativa entre los consorcios evaluados ($p < 0.05$). La prueba de Tukey indica diferencias estadísticamente significativas en la producción específica de sulfuro de los consorcios microbianos CD1, CD2 y CD4. Asimismo, se presentaron similitudes en la producción específica de sulfuro de los consorcios CS1 y CM2.

Tabla 37.- Prueba de ANOVA unidireccional y comparaciones en parejas de Tukey considerando la producción específica de sulfuro ($p < 0.05$).

Prueba de ANOVA unidireccional					
Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p
Factor	5	7,192	1,438.31	22.24	0.000
Error	90	5,820	64.67		
Total	95	13,012			
Agrupamiento por el método de Tukey					
Factor	N	Media	DE	Agrupación	
CD1	16	38.37	11.4	A	
CD2	16	29.18	10.1	B	
CD4	16	23.3	9.4	BC	
CS1	16	16.63	5.6	CD	
CM2	16	15.21	4.6	CD	
CM1	16	14.40	3.2	D	

Para todas las actividades microbianas (Fe-, As- y SO_4^{2-} -Red), se determinaron los valores de biomasa en forma de mg SSV/L al inicio y al final de los 100 días en los que se evaluaron los cultivos microbianos, los resultados de este análisis se presentan en la Tabla 38.

Considerando los resultados en las pruebas estadísticas de Tukey para cada actividad microbiana evaluada, así como la concentración de biomasa que cada consorcio generó y las concentraciones de As, Fe y S en las muestras de donde se aisló cada consorcio, se determinó que los consorcios que se utilizarían para llevar a cabo las pruebas de alteración de muestras sólidas en presencia de microorganismos serían el consorcio CD1, aislado en la base del AMWD1, y el consorcio CD2, aislado del cauce del río Xichú en la base del AMWD2 y cerca de AMWD4.

Tabla 38.- Cuantificación de biomasa en cultivos donde se realizó el aislamiento microbiano. Las determinaciones se realizaron al inicio y al final del tiempo de aislamiento.

	Fe-reducción		As-reducción		SO ₄ ²⁻ -reducción	
	Biomasa (mg SSV/L)					
	Muestra	Inicial	Final	Inicial	Final	Inicial
CD1	476	5,281	552	1,797	566	4,678
CD2	627	4,959	521	2,051	623	4,959
CD4	587	4,386	514	1,820	579	5,010
CM1	868	3,673	541	975.2	627	3,281
CM2	649	3,874	592	1,120	587	3,597
CS1	737	4,097	582	717.9	697	3,643
Promedio	563 ± 78	4,875 ± 453	529 ± 20	1,889 ± 140	589 ± 29	3,507 ± 197

En específico, el consorcio microbiano CD2 presentó resultados favorables de desarrollo de biomasa en presencia de As(V) como aceptor terminal de electrones. Se debe considerar que los sitios de donde se aislaron los consorcios microbianos CD1 y CD2 presentaban concentraciones de As de 708 ± 54 y $2,032 \pm 19$ mg/kg, respectivamente. Asimismo, el consorcio microbiano CD4 presentó resultados favorables tanto en la Fe-Red como en la SO₄²⁻- Red y podría ser evaluado a profundidad en estudios posteriores.

8.2.- Evaluación del efecto microbiano en la liberación de As en muestras sólidas mediante extracción secuencial selectiva aniónica

Las pruebas para evaluar el efecto microbiano en la especiación de As se realizaron utilizando los consorcios CD1 y CD2 previamente aislados, estos consorcios se pusieron con contacto con muestras de la terraza, de la pared frontal y sedimentos cercanos al área del AMWD4.

8.2.1. Caso de estudio: núcleos de la terraza del AMWD4

Caracterización del Horizonte A del Núcleo 1 de la terraza del AMWD4 (muestra N1-HA)

Esta muestra presentó una concentración de As de $9,806 \pm 187$ mg/kg y fases minerales cristalinas identificadas como K-jarosita, beudantita, cuarzo, aluminosilicatos y yeso. Después de la primera etapa de la ESS (Sol) no se observó modificación en la concentración total de As. Se eliminó todo el yeso de la muestra y se incrementó el porcentaje de beudantita y lautita. Después de la etapa Int-A se disminuyó la concentración de As en un 22 %. En la fracción de OHF-Am se observó la liberación del ~ 0.8 % del As presente en la muestra.

La máxima liberación de As se presentó en la fracción de OHF-Cr, que corresponde a 3,324 mg/kg (~ 34 %) (Figura 49). Asimismo, las fases minerales predominantes después de la etapa OHF-Cr fueron K-jarosita y beudantita, con una disminución en el porcentaje de contribución de la fracción Res (*cf.* Anexo 25A). Pevio a la etapa OHF-Cr, los porcentajes de las fases mencionadas se mantuvieron relativamente constantes.

ESS aniónica para la muestra N1-HA alterada microbiológicamente.

La disminución de las fases de K-jarosita ($(K_{0.84}(H_3O)_{0.16})Fe_{2.73}(SO_4)_2(OH)_{5.19}(H_2O)_{0.81}$) y beudantita ($Pb(Fe_{2.5}Al_{0.46})(AsO_4)SO_4(OH)_6$) determinadas por DRX, con respecto al contenido en la muestra original, permite suponer que estas fases son empleadas como aceptores de electrones por las actividades microbianas reductoras de Fe y SO_4^{2-} . En el caso específico de la As-Red, la única utilizada como aceptor de electrones es la beudantita.

En todos los SAM evaluados con esta muestra se observó la presencia de scorodita ($FeAsO_4 \cdot (H_2O)_2$), una fase que no se había detectado en la muestra original. Las etapas de extracción OHF-Am y OHF-Cr inducen una disminución del porcentaje de predominio de esta fase, asociada a su disolución mediada microbianamente (Figura 49).

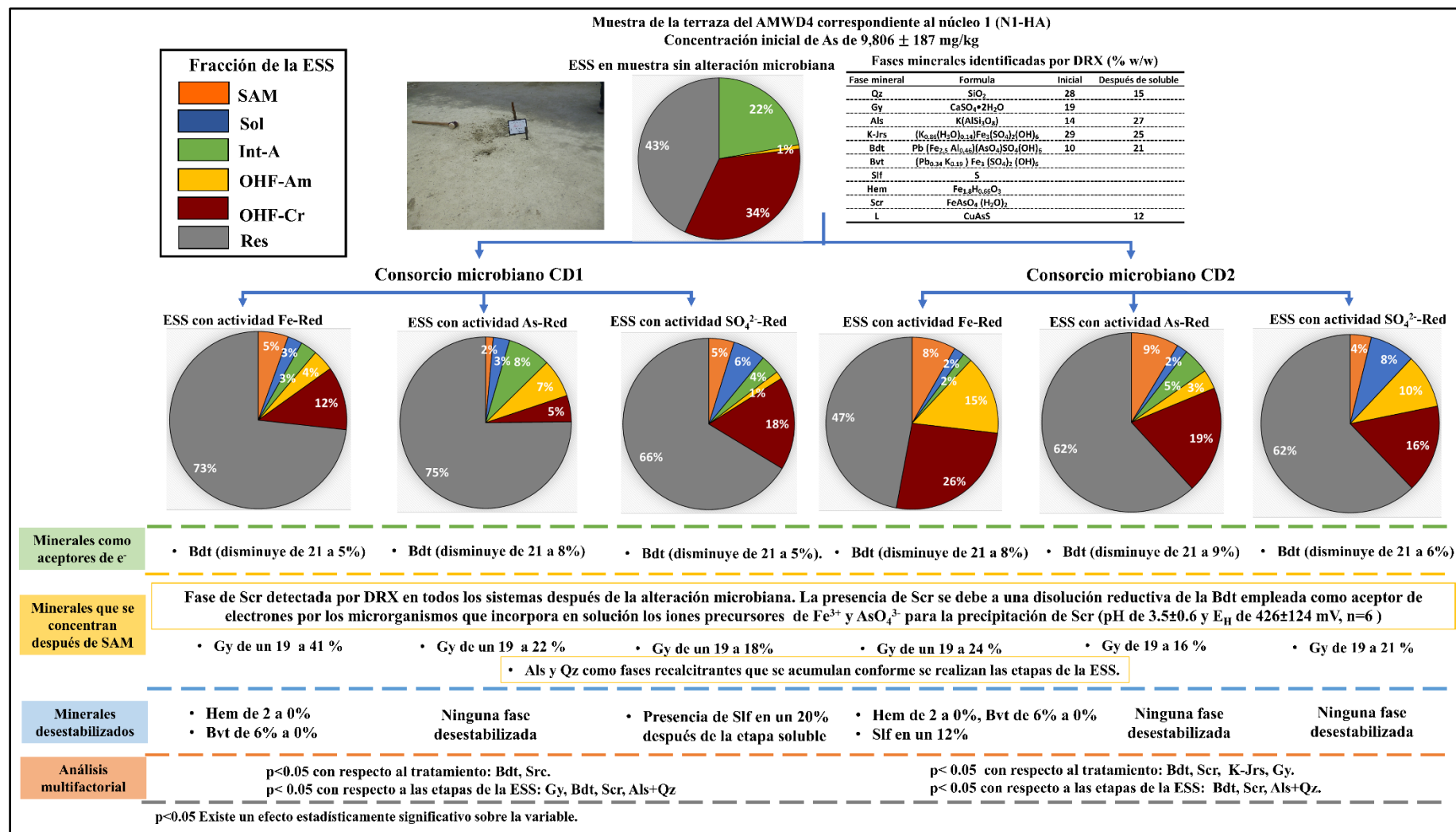


Figura 49.- Análisis de la muestra N1-HA donde se presentan los resultados de la ESS aniónica, las fases minerales usadas como aceptores terminales de electrones en los distintos tratamientos, fases minerales que se concentran y el análisis estadístico multifactorial ($p<0.05$) entre los grupos de fases minerales presentes durante las etapas de la ESS.

Se observó que la beudantita, expuesta a las tres actividades microbianas de CD1 y CD2, disminuye su contenido en la fase sólida acompañada de una disolución de As en las fracciones de SAM y soluble de la ESS (Figura 49). Este comportamiento no se observó en la muestra sin alteración microbiana, lo que confirma el uso de beudantita como aceptor final de electrones en los SAM evaluados.

En el caso de CD1, se observó una disminución del As liberado asociado a los OHF (amorfo y/o cristalino) para todas las actividades microbianas evaluadas. Lo cual hace suponer que las condiciones reductoras alcanzadas en los SAM llevan a un reordenamiento de nuevas fases minerales de As y a una desestabilización de la fracción asociada a OHF-Cr hacia OHF-Am. Los contenidos de As en la fracción de OHF-Cr de las muestras alteradas con este consorcio son 2.9, 6.7 y 1.9 veces menores, con respecto a la muestra original, para la Fe-, As- y SO_4^{2-} -Red, respectivamente.

En el caso de CD2 la transición del As de las fases de OHF-Cr hacia fases de OHF-Am es más evidente en las actividades Fe-Red y SO_4^{2-} -Red, en donde el contenido de As en los OHF-Cr es 1.3 y 2.1 veces menor que en la muestra original. Observándose en ambos casos un incremento del As intercambiable después de estas alteraciones microbianas. Para la actividad As-Red de este consorcio la presencia de As en la fracción de OHF-Cr fue 1.7 veces menor que en la muestra original (Figura 49).

Caracterización del Horizonte A del Núcleo 2 de la terraza del AMWD4 (muestra N2-HA)

Esta muestra presentó una concentración inicial de As de $7,515 \pm 346$ mg/kg y se observó el predominio de fases minerales de K-jarosita, yeso, cuarzo y aluminosilicatos. Después de la primera etapa (Sol) de la ESS se generó la disolución de yeso en conjunto con una disminución en la concentración de As hasta 4,810 mg/kg. En la fracción Int-A no se presentó liberación de As, pero se observó una disminución en fases minerales de tipo K-jarosita y beudantita, y se observó la presencia de fases secundarias asociadas a procesos de inmovilización de As por adsorción y coprecipitación como la goethita ($\text{FeO}(\text{OH})$) y guerinita ($\text{Ca}_5(\text{AsO}_4)_2(\text{AsO}_3(\text{OH}))(\text{H}_2\text{O})_4$) (Villalobos *et al.*, 2010; Hernández-Bárcenas *et al.*, 2013). Después de evaluar la fracción asociada a OHF-Am, las fases de K-jarosita, beudantita, goethita y guerinita disminuyeron su concentración, permitiendo una liberación del 34% de As en la muestra. Al finalizar esta etapa se logró observar la presencia de fases portadoras de As más estables como la fase clinoclasa ($\text{Cu}_3\text{AsO}_4(\text{OH})_3$) y

segnitita ($\text{PbFe}_3(\text{AsO}_4)(\text{AsO}_3\text{OH})(\text{OH})_6$). Finalmente, en la fracción asociada a OHF-Cr se determinó una liberación del 30% del As (2,255 mg/kg) acompañado de la desestabilización total de Cln y Sgn. Lo anterior, indica que esta muestra es susceptible a la liberación de As, tanto a las condiciones de lluvia, formación de DAM y/o procesos de intemperización que pudieran presentarse en la terraza del AMWD4 (Figura 50).

ESS aniónica para la muestra N2-HA alterada microbiológicamente

En la muestra N2-HA al igual que para N1-HA, los dos consorcios aislados en sus tres actividades metabólicas evaluadas (Fe-, As- y SO_4^{2-} - Red) utilizan la beudantita ($\text{Pb}(\text{Fe}_{2.5}\text{Al}_{0.46})(\text{AsO}_4)\text{SO}_4(\text{OH})_6$) como aceptor terminal de electrones. Además, la goethita ($\text{FeO}(\text{OH})$) y yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) también fueron empleados como aceptores terminales de electrones para las actividades reductoras de Fe y SO_4^{2-} respectivamente (Figura 50). Después de la alteración en los SAM se observó la presencia de scorodita de forma similar a lo observado en la muestra N1-HA (cf. Anexo 25B).

Cuando la muestra es alterada con los consorcios CD1 o CD2, el As susceptible a ser solubilizado disminuye con respecto a la muestra original para las tres actividades microbianas. Este comportamiento es más evidente en las muestras alteradas con Fe-Red y As-Red de CD2.

En la muestra no alterada microbiológicamente, se generó una solubilización de As del 36%, mientras que en los SAM se generó una liberación de As en las fracciones SAM+Sol del 18, 26 y 22 % para las actividades Fe-, As- y SO_4^{2-} - Red, respectivamente. Este efecto también se observó cuando la muestra es alterada con CD2, en donde la solubilidad del As disminuye hasta 12, 3 y 25%, respectivamente (Figura 50). Esto indica un proceso de inmovilización de As soluble asociado a la presencia de scorodita ($\text{FeAsO}_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$), que se refleja en una reducción del As asociado a la fracción soluble, esto en contraste con la muestra N1-HA en la cual se aumentó su solubilidad, pero disminuyó su especiación.

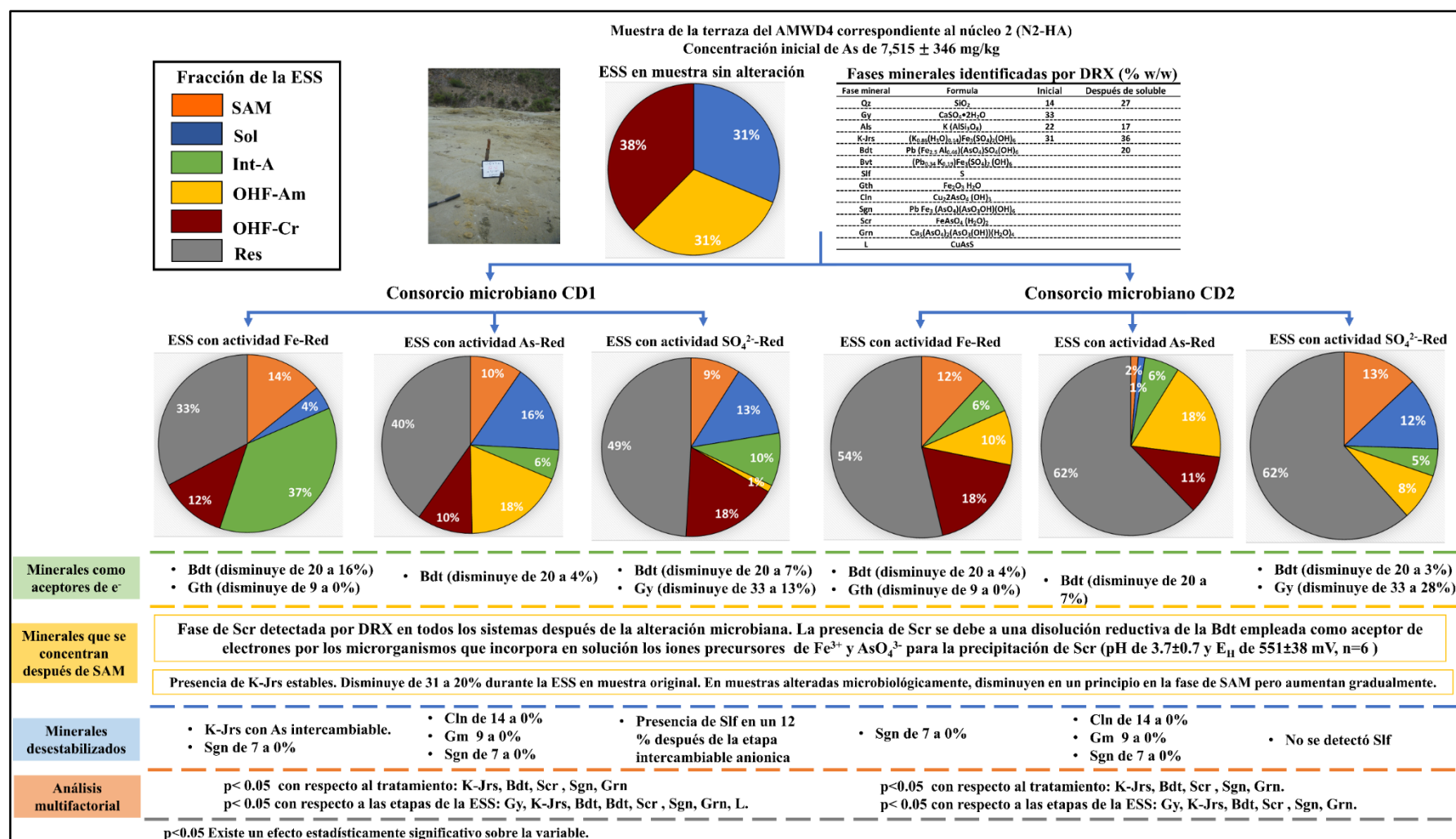


Figura 50.- Análisis de la muestra N2-HA donde se presentan los resultados de la ESS aniónica, las fases minerales usadas como aceptores terminales de electrones en los distintos tratamientos, fases minerales que se concentran y el análisis estadístico multifactorial ($p < 0.05$) entre los grupos de fases minerales presentes durante las etapas de la ESS.

La presencia de escorodita como fase portadora de As en los SAM, así como la variación en las concentraciones de K-jarosita durante las etapas de la ESS para el consorcio CD1, indican en general un proceso de inmovilización de As que genera un aumento del As presente en la fracción Res (Figura 50)

La K-jarosita $((K_{0.84}(H_3O)_{0.16})Fe_{2.73}(SO_4)_2(OH)_{5.19}(H_2O)_{0.81})$, y en menor proporción la segnitita $(PbFe_3(AsO_4)(AsO_3OH)(OH)_6)$, son las únicas fases indentificadas en DRX con potencial para adsorción del As liberado por el proceso reductivo de la alteración microbiana con CD1 y CD2. Lo anterior se pone en evidencia en la fracción Int-A, que en la actividad reductora de Fe, alcanza hasta un 37% de movilización de As (Figura 50).

Una disminución en el As asociado a las fracciones de OHF (Am y Cr) cuando la muestra N2-HA es alterada microbiológicamente indica que estas fases fueron usadas como aceptores terminales de electrones (Figura 50).

Caracterización del Horizonte A del Núcleo 3 de la terraza del AMWD4 (N3-HA)

La muestra N3-HA presentó una concentración inicial de As de $13,254 \pm 1,491$ mg/kg, se observó la presencia de fases como beudantita y K-jarosita, siendo la beudantita una fase importante en la muestra con una proporción del 25 %w/w. Durante la primer etapa (Sol) de esta muestra, se determinó una liberación de As del 28% (3,645 mg/kg) asociado a fases amorfas no identificadas por la técnica de DRX. Posterior a esta etapa, se empezó a detectar un aumento en la concentración de beudantita. En la fracción Int-A, se determinó una movilización del 27% de As (3,529 mg/kg), disminuyó la concentración de beudantita y K-jarosita, y se observó la presencia de adamita $(Zn_2(AsO_4)(OH))$.

En esta muestra no hubo liberación de As asociado a la fracción de OHF-Am, y se observó un aumento en la concentración de fases de segnitita, beudantita y K-jarosita (cf. Anexo 25C). Finalmente, de la fracción asociada a OHF-Cr se liberó un 30% de As (4,039 mg/kg) el cual podría estar relacionado a la disminución de las fases que aumentaron su proporción antes de empezar esta etapa (segnitita, beudantita y K-jarosita) (Figura 51).

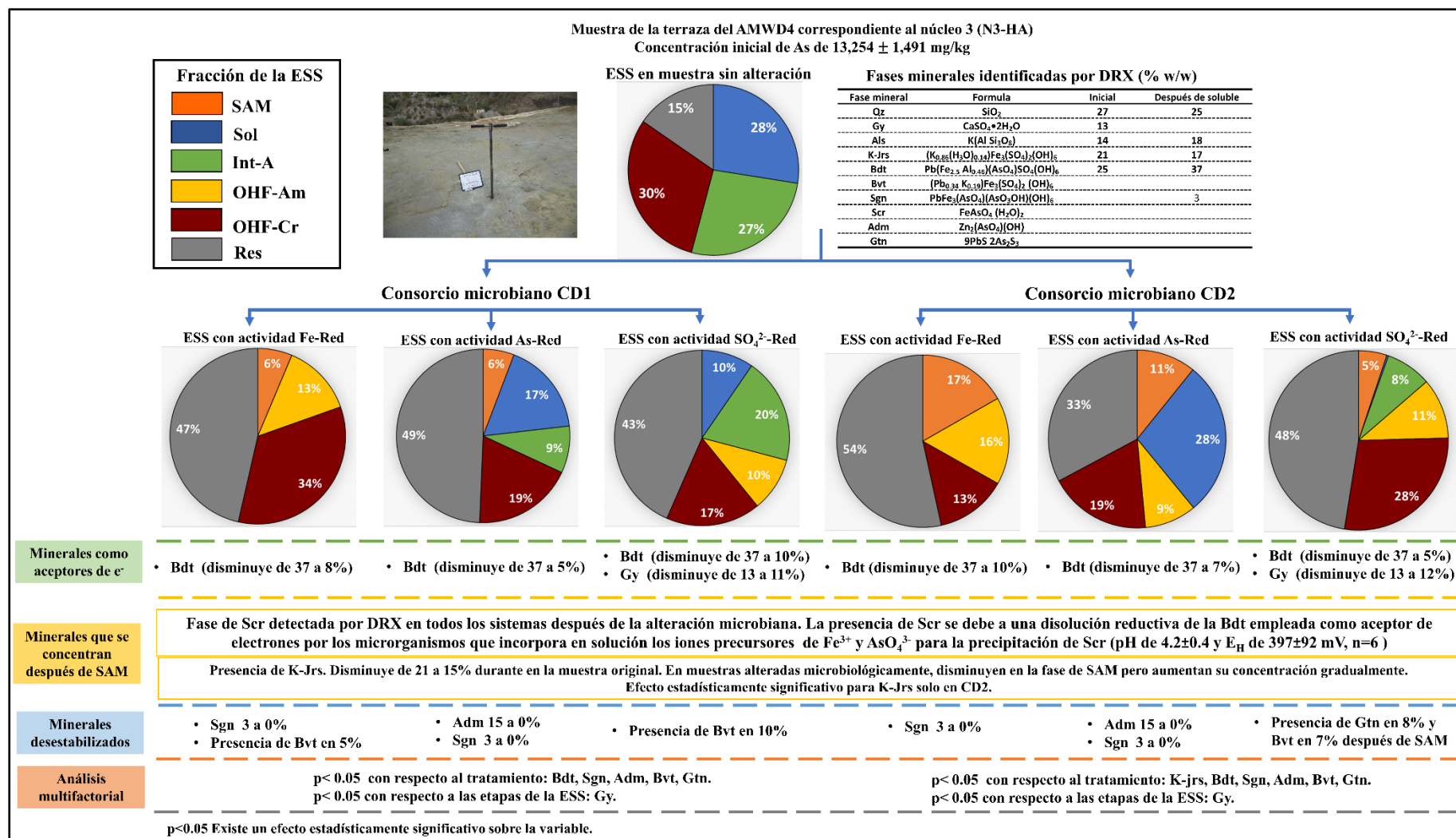


Figura 51.- Análisis de la muestra N3-HA donde se presentan los resultados de la ESS aniónica, las fases minerales usadas como aceptores terminales de electrones en los distintos tratamientos, fases minerales que se concentran y el análisis estadístico multifactorial ($p < 0.05$) entre los grupos de fases minerales presentes durante las etapas de la ESS.

ESS aniónica para la muestra N3-HA alterada microbiológicamente

Al igual que en los núcleos anteriores, se observó que el aceptor terminal de electrones es la beudantita ($\text{Pb}(\text{Fe}_{2.5}\text{Al}_{0.46})(\text{AsO}_4)\text{SO}_4(\text{OH})_6$) para las tres actividades metabólicas evaluadas. Para los SAM con SO_4^{2-} -Red, ~ 2% del yeso también fue utilizado como fuente de SO_4^{2-} .

Para el caso de ambos consorcios microbianos en su actividad As-Red, se generó la desestabilización ~28% de beudantita presente en la muestra durante la alteración microbiana, esto implica un aumento en la solubilidad de As en la muestra alterada con CD2, que representa el mayor porcentaje de solubilidad de As para las muestras de la terraza del AMWD4 (3,999 mg/kg) (Figura 51).

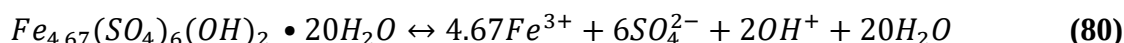
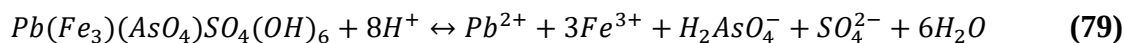
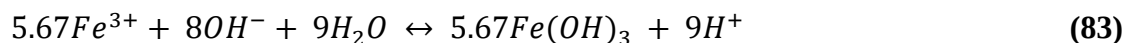
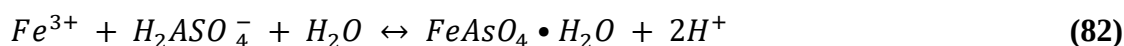
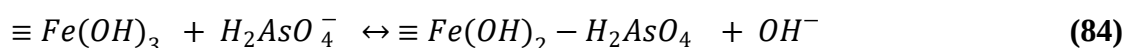
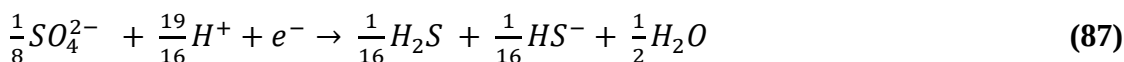
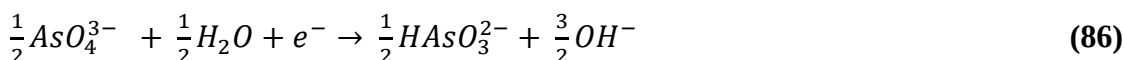
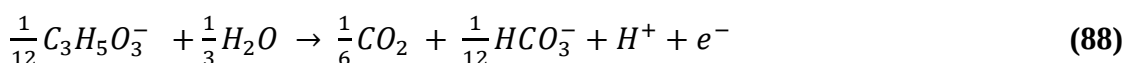
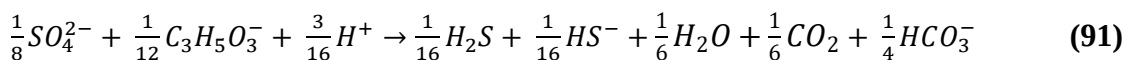
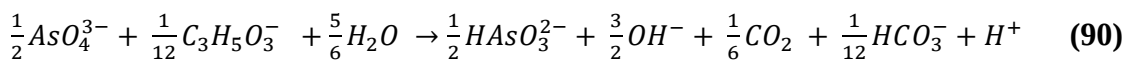
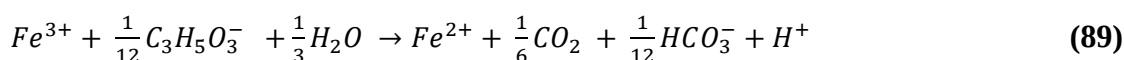
En el caso específico de la Fe-Red se observó un aumento en la concentración de As asociado a las fracciones de OHF-Am y OHF-Cr, con una disminución en la proporción de As asociado a la fracción soluble. Esto se asocia a una transición de fases solubles e intercambiables hacia la formación de fases amorfas (*cf.* Anexo 25C).

Al igual que en N1-HA y N2-HA, el As remanente se presenta asociado a la fracción Res con respecto a la muestra sin alteración microbiana, probablemente asociado a la presencia de fases de scorodita y K-jarosita (Figura 51).

De acuerdo con diversos autores, la actividad microbiana conlleva a condiciones fisicoquímicas donde la precipitación de scorodita ($\text{FeAsO}_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$) presenta estabilidad bajo las condiciones oxidantes y ácidas al final de los SAM (*cf.* Anexo 22) (Paktunc, 2015; Murciego *et al.*, 2011; Paktunc y Bruggeman, 2010; Harris, 2000)

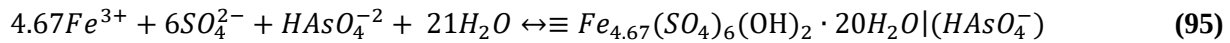
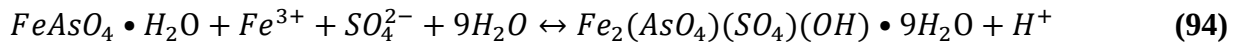
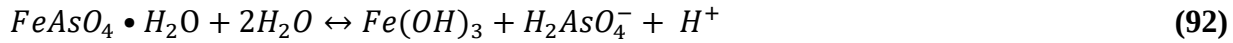
La secuencia de reacciones de la disolución de beudantita ($\text{Pb}(\text{Fe}_{2.5}\text{Al}_{0.46})(\text{AsO}_4)\text{SO}_4(\text{OH})_6$) empleada como aceptor de electrones por los microorganismos que incorpora en solución los iones de Fe^{3+} y AsO_4^{3-} para la precipitación de scorodita y OHF-amorfos se presentan en las reacciones 79-84. Estas reacciones justifican la disminución del pH en el SAM, la disolución de beudantita, el incremento de scorodita, el incremento de fracción intercambiable de As asociado a la fracción de OHF-Am generados en esta transición de fases (Figura 52).

Las reacciones 85-91 presentan el uso de aceptores y donadores de electrones para las actividades metabólicas Fe- Red (89) As-Red (90) y SO_4^{2-} -Red (91), involucradas en la transformación de las fases minerales descritas previamente.

Reacciones de disolución de beudantita y ferricopiapita empleadas como aceptores de electrones:**Reacciones de precipitación de escorodita y OHF amorfos:****Reacciones de adsorción sobre OHF amorfos:****Reacciones de aceptores de electrones en los SAM con Fe-Red (85), As- Red (86) y SO_4^{2-} - Red (87):****Reacciones del donador de electrones en los SAM, lactato como fuente de carbono:****Reacciones globales de obtención de energía en los SAM con Fe-Red (89), As- Red (90) y SO_4^{2-} - Red (91):**

Como se pudo constatar, los SAM inducen el incremento de escorodita, fase mineral que presentó inestabilidad en campo cuando es incorporada en cuerpos de agua (cf. Sección 6.2). Por lo tanto, la relevancia de este hallazgo radica en que las condiciones de lluvia/sequías presentes en la zona de los AMWD podrían afectar la solubilidad de la escorodita. Dichas condiciones generan procesos

de liberación de As (reacción 92), adsorción en OHF (reacción 93), formación de fases secundarias portadoras de As a partir de la scorodita (reacción 94) y su adsorción en ferricopiapita (reacción 95) (Zhu *et al.*, 2021; Majzlan *et al.*, 2018; Paktunc, 2015; Craw y Bowell, 2014; Roussel *et al.*, 2000):



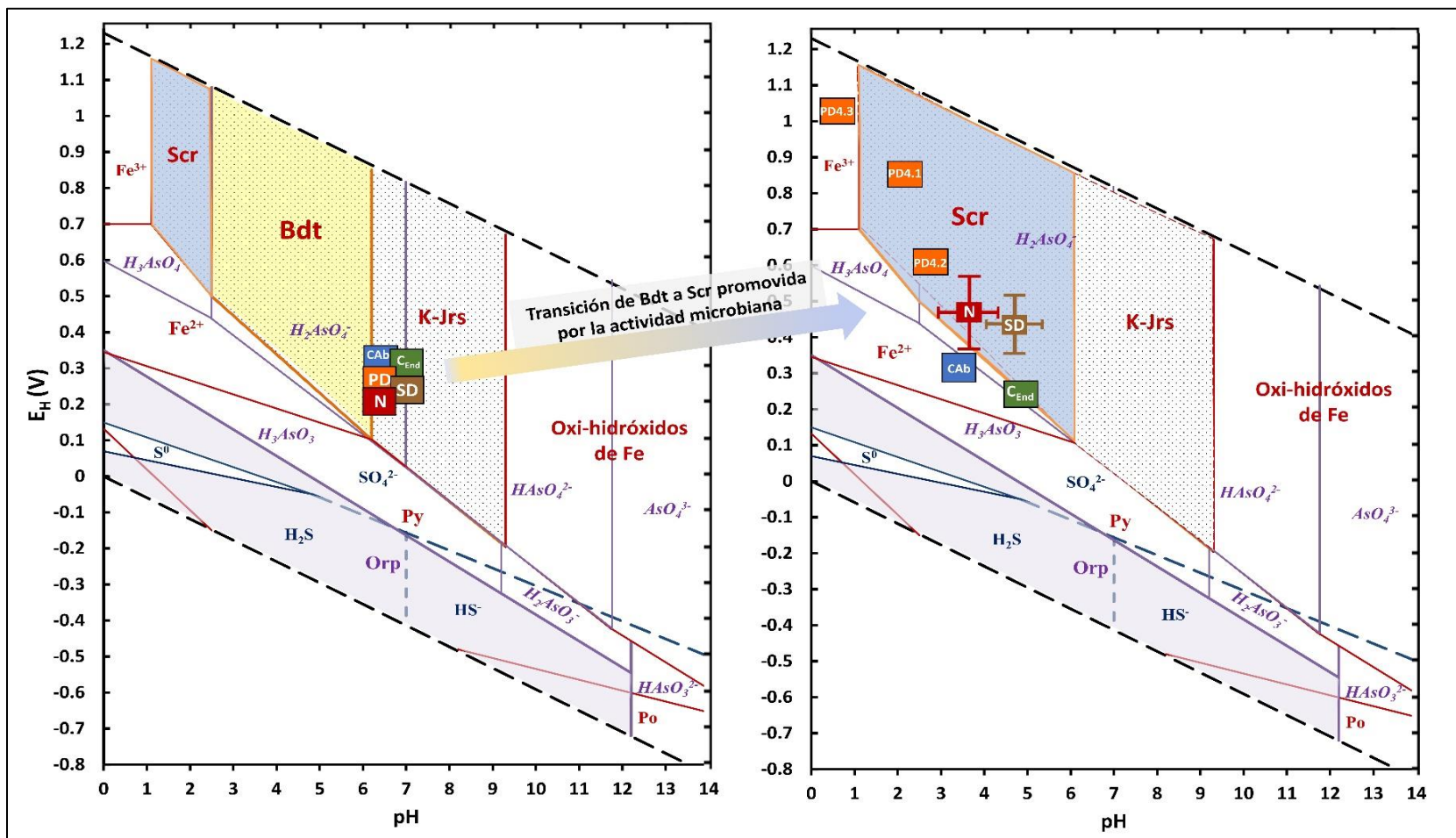


Figura 52.- Diagrama E_H – pH de fases minerales elaborado empleando los códigos de MEDUSA y HCS Chemistry6 (Puigdomenech et al., 2014; Roine, 2006) con concentraciones totales de $[As] = 0.01$ M, $[Fe] = 0.4$ M, $[K] = 0.02$ M, $[Pb] = 0.01$ M y $[S] = 0.2$ M. Los valores finales promedio de pH- E_H de las muestras son representadas por: (N) núcleos de terraza del horizonte A del AMWD4, (SD) sedimentos, (CAB) control abiótico, (C_{End}) control endógeno. El valor inicial promedio de pH- E_H de las muestras: (PD) pared frontal del AMWD4.

8.2.2. Caso de estudio: pared frontal del AMWD4

En el análisis de ESS aniónica realizado en las muestras de la pared lateral del AMWD4 se observó, a diferencia de los núcleos de la terraza, la presencia de hematita y goethita, y fases minerales primarias como pirita, lautita, oropimente y rejalgar. La naturaleza y abundancia de fases minerales observadas en esta pared constata el recurrente proceso de lixiviación y los tiempos cortos de contacto del agua por el ángulo de inclinación del depósito, exponiéndose así fases primarias, secundarias y oxi-hidroxi sulfatos de Fe(III) determinadas por DRX (*cf.* Anexo 26).

Caracterización de la muestra de pared frontal del AMWD4 (PD4.1)

La muestra PD4.1 presentó una concentración inicial de As de $5,651 \pm 366$ mg/kg con la presencia de K-jarosita, yeso, ferricopiapita, azufre y cuarzo. La ESS indicó que después de la primer etapa (Sol), la ferricopiapita y yeso se solubilizaron completamente, mostrando una disminución de K-jarosita y una liberación de As del 35 %. En la fracción Int-A, no se observó liberación de As, pero se evidenció la presencia de beudantita, hematita y goethita. En las fracciones asociadas a OHF-Am y OHF-Cr se liberó un 24 % y 27 % de As, respectivamente, y se mantuvieron estables las fases de hematita y goethita. Finalmente, en la fracción Res la muestra presentó una concentración de As de 792 mg/kg, que corresponde al 14 % de la concentración inicial en la muestra (Figura 53, *cf.* Anexo 26A).

ESS aniónica para la muestra PD4.1 alterada microbiológicamente

En los SAM generados para la muestra PD4.1 se observó que los consorcios CD1 y CD2 utilizan, además de la beudantita ($\text{Pb}(\text{Fe}_{2.5}\text{Al}_{0.46})(\text{AsO}_4)\text{SO}_4(\text{OH})_6$), las fases de K-jarosita ($(\text{K}_{0.84}(\text{H}_3\text{O})_{0.16})\text{Fe}_{2.73}(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_{5.19}(\text{H}_2\text{O})_{0.81}$) y ferricopiapita ($\text{Fe}_{4.67}(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_{2.20}\text{H}_2\text{O}$) como aceptores terminales de electrones. Los porcentajes de liberación de As en la fracción asociada a los SAM son similares al As asociado a la fracción soluble en la muestra no expuesta a la actividad biológica. Lo anterior, permite suponer que el As soluble proviene de la disolución de ferricopiapita presente en esta muestra (ver reacción 95) (Figura 53).

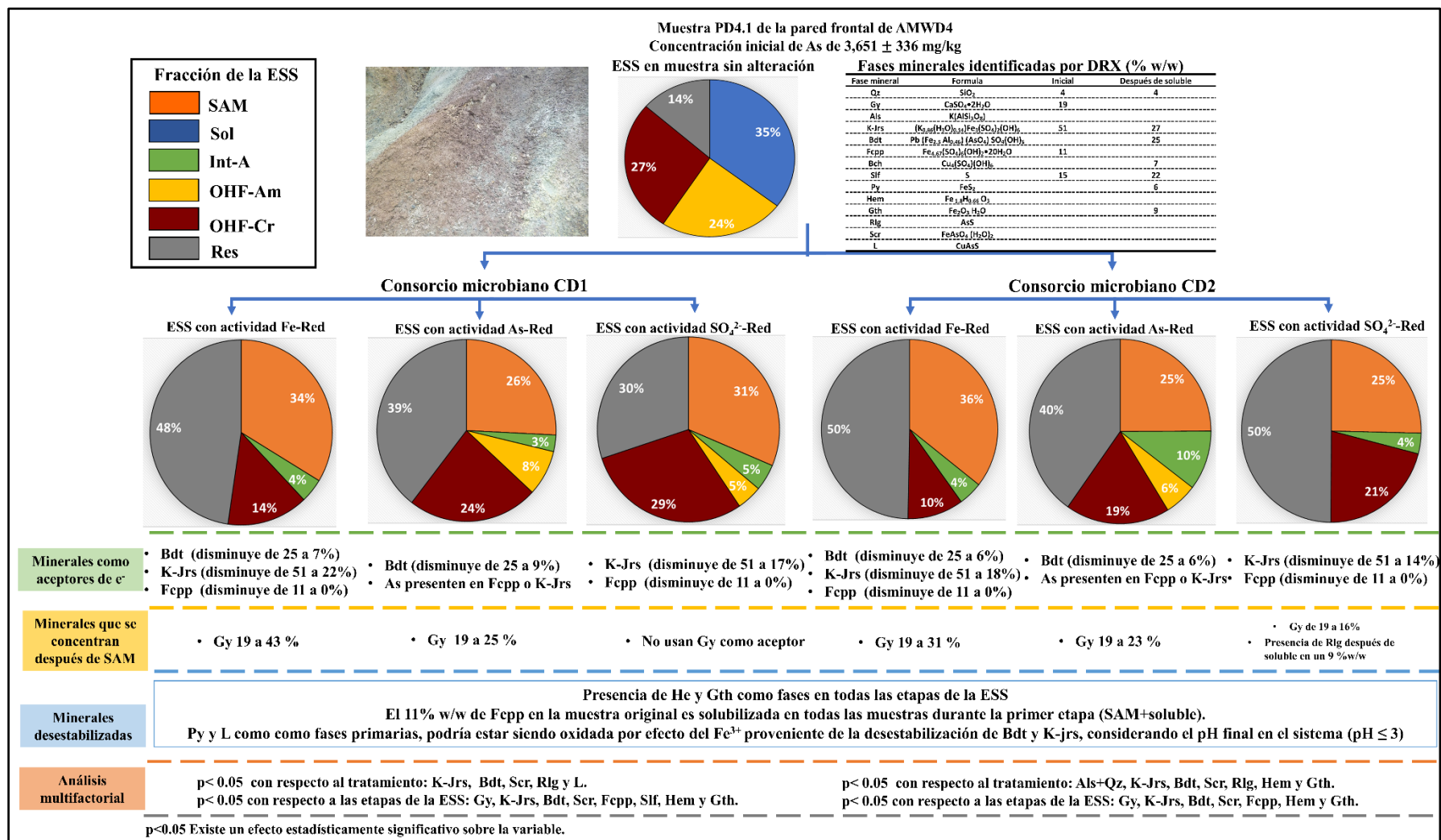


Figura 53.- Análisis de la muestra PD4.1 donde se presentan los resultados de la ESS aniónica, las fases minerales usadas como aceptores terminales de electrones en los distintos tratamientos, fases minerales que se concentran y el análisis estadístico multifactorial ($p < 0.05$) entre los grupos de fases minerales presentes durante las etapas de la ESS.

El efecto de las condiciones fisicoquímicas alcanzadas en los SAM con actividad Fe-Red no generó diferencia en la especiación de As ni en la distribución mineralógica, a diferencia de los SAM con actividad As-Red y SO_4^{2-} -Red (Figura 53). En estos últimos se aprecia una modificación en el fraccionamiento del As por efecto de la actividad metabólica y un incremento en las fases cristalinas y recalcitrantes, con un agotamiento total de ferricopiapita y parcial de K-jarosita y beudantita. La disolución de estas fases minerales promueve la presencia de los aceptores de electrones en solución. Este efecto es similar al que presentan las muestras N2-HA y N3-HA de la terraza del AMWD4 (Figura 52).

Después de la alteración microbiana en esta muestra, se incrementa la proporción de goethita y hematita en las etapas de ESS debido a la remoción de fases amorfas. El As remanente después de la alteración microbiana se distribuye en las fases de OHF Cr y en la fracción Res (Figura 53). Estableciendo en esta fracción residual concentraciones de As del orden de 1,824; 1,621 y 1,216 mg/kg para CD1; y del orden de 2,022; 1,253 y 982 mg/kg para CD2, en las actividades Fe-, As- y SO_4^{2-} -Red, respectivamente (*cf.* Anexo 26A).

Caracterización de la muestra de pared frontal del AMWD4 (PD4.2)

La muestra PD4.2 presentó una concentración de As de $27,382 \pm 1,732$ mg/kg, que es la mayor concentración de As reportada en las pruebas de ESS. Esta muestra presentó fases minerales del tipo beudantita, pirita, goethita, cuarzo y yeso, con una proporción de K-jarosita del 42 %w/w. En la fracción soluble de la muestra se presentó una liberación del 49 % de As posiblemente asociado a fases de yeso, goethita y K-jarosita.

Después de la etapa Sol son detectadas fases de scorodita y lautita, con un aumento en la concentración de pirita y beudantita. Esta muestra no presentó As intercambiable. Durante la etapa de OHF-Am se liberó el 24% de As asociado a beudantita. En la fracción asociada a OHF-Cr se liberó el 27 % del As presente en la muestra, asociado a fases como K-jarosita, segnitita y scorodita (Figura 54, *cf.* Anexo 26B).

El 100 % del As presente en la muestra esta asociada a las fracciones soluble y de OHF (Am y Cr) (Figura 54). Por lo que esta muestra es susceptible a liberar el As por efecto del agua de lluvia y la generación de DAM en la zona de estudio, y es considerada una muestra extremadamente contaminada considerando la clasificación dada por el ACP (*cf.* Sección 7.4).

ESS aniónica para la muestra PD4.2 alterada microbiológicamente

Los SAM para la muestra PD4.2 presentan un aumento en la concentración de As asociado a la fracción Res (Figura 54). Se observó un proceso de inmovilización de As asociado a la actividad As-Red y SO_4^{2-} -Red. Mientras que para la Fe-red este efecto está asociado a las condiciones fisicoquímicas alcanzadas en el SAM, en los cuales el efecto microbiano no generó diferencia en la especiación de As ni en la distribución mineralógica, proceso similar a la muestra PD4.1.

Cuando la muestra PD4.2 es alterada con la actividad Fe-Red para ambos consorcios se aprecia la desestabilización fisicoquímica de fases tipo K-jarosita ($\text{K}(\text{Fe}_{0.92}\text{Al}_{0.08})_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$) y beudantita ($\text{Pb}(\text{Fe}_{2.5}\text{Al}_{0.46})(\text{AsO}_4)\text{SO}_4(\text{OH})_6$). Para la actividad As-Red, los consorcios microbianos utilizaron la beudantita, segnitita ($\text{PbFe}_3(\text{AsO}_4)(\text{AsO}_3\text{OH})(\text{OH})_6$), adamita ($\text{Zn}_2(\text{AsO}_4)(\text{OH})$) y guerinita ($\text{Ca}_5(\text{AsO}_4)_2(\text{AsO}_3(\text{OH}))(\text{H}_2\text{O})_4$) como fuente de As y para la actividad SO_4^{2-} -Red se observó el uso de yeso y K-jarosita como aceptores terminales de electrones (Figura 54).

La desestabilización de fases como beudantita y K-jarosita durante los SAM, generó la transición de éstas hacia fases más estables químicamente bajo el escenario de alteración de este residuo en particular (Figura 52). Entre las fases que se concentran se pudieron identificar K-jarosita, escorodita, aluminosilicatos y cuarzo. Este comportamiento está relacionado con lo descrito en los núcleos de la terraza del AMWD4 (reacciones 79-84).

Después de la etapa Sol de la muestra original se determinó una concentración de $\sim 13,828$ mg/kg, lo que indica un 49.5% de As asociado a la fracción soluble. Sin embargo, en los SAM con actividad Fe-Red, se determinó un 4.3 y 3% de movilización de As en la fracción soluble para CD1 y CD2, respectivamente. Para la As-Red, la muestra no presentó As soluble, manteniendo una concentración en la muestra $\sim 29,952$ mg/kg para ambos consorcios. Finalmente, para los SAM con actividad SO_4^{2-} -Red, la alteración microbiana promovió una liberación de As asociado a la fracción soluble del 1 y 4.6% para CD1 y CD2, respectivamente (Figura 54). Lo anterior, evidencia un proceso de estabilización de As en las fases recalcitrantes.

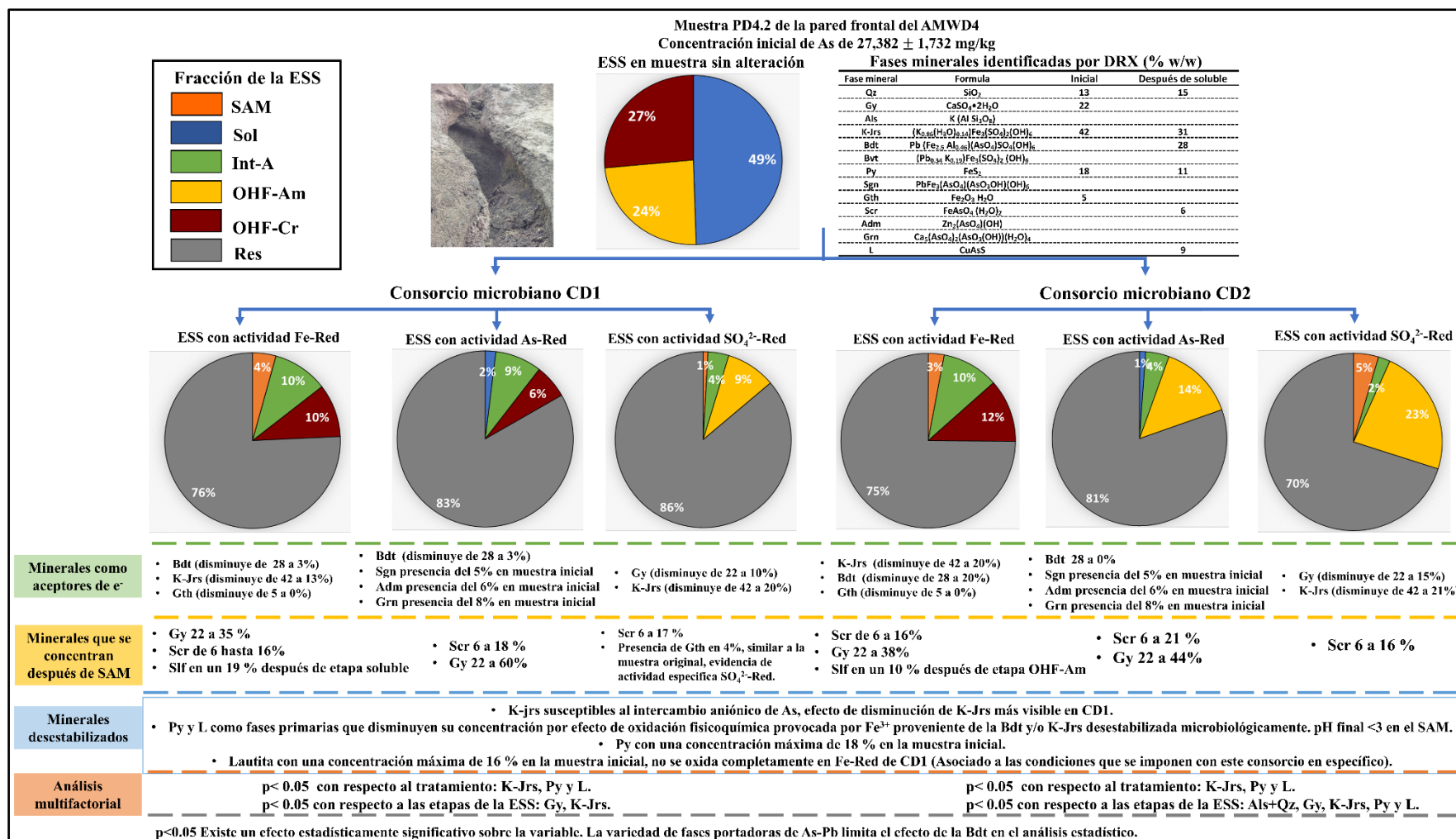


Figura 54.- Análisis de la muestra PD4.2 donde se presentan los resultados de la ESS aniónica, las fases minerales usadas como aceptores terminales de electrones en los distintos tratamientos, fases minerales que se concentran y el análisis estadístico multifactorial ($p < 0.05$) entre los grupos de fases minerales presentes durante las etapas de la ESS.

Caracterización de la muestra de pared frontal del AMWD4 (PD4.3)

La muestra de la PD4.3 presentó una concentración de As de $3,619 \pm 369$ mg/kg y un predominio de fases secundarias como la ferricopiapita (57 %w/w) y coquimbita (14 %w/w). En la fracción Sol de esta muestra se observó la movilización de un 62% del As presente, determinando una concentración de 1,379 mg/kg de As al final de esta etapa. Esta movilización se asocia a la disolución de ferricopiapita y coquimbita (cf. Anexo 26C). Al realizar la etapa Int-A, se observó una movilización del As remanente en la muestra, el cual está asociado a fases minerales amorfas no identificadas ni cuantificadas.

La muestra PD4.3 es considerada una muestra extremadamente contaminada considerando la clasificación dada por el ACP (cf. Sección 7.4) y presenta un riesgo ambiental considerando la liberación de As por efecto del agua de lluvia (Figura 55).

ESS aniónica para la muestra PD4.3 alterada microbiológicamente

La Figura 55 permite observar que no existe un efecto microbiano en la especiación de As para la muestra PD4.3.

Las condiciones fisicoquímicas alcanzadas en los SAM por la adición del medio mineral con lactato, solubiliza completamente el As para todos los casos a excepción de la SO_4^{2-} -Red con CD2. En este último se presentó una movilización de As en la etapa Int-A, la cual se asocia a una disminución en la presencia de K-jarosita. Esta disminución podría ser atribuida a la incorporación de H_2S en el SAM (cf. Anexo 23, 26C).

Los resultados de la ESS indican que la muestra PD4.3 es una muestra que aporta gran cantidad de As al cauce del río Xichú por disolución de fases secundarias portadoras del tipo oxi-hidroxi sulfatos de Fe(III). Esta inestabilidad generada por la presencia de lluvias induce la migración de As a zonas de acumulación de sedimentos, donde las condiciones redox favorecen su readsorción o coprecipitación en fases secundarias de OHF.

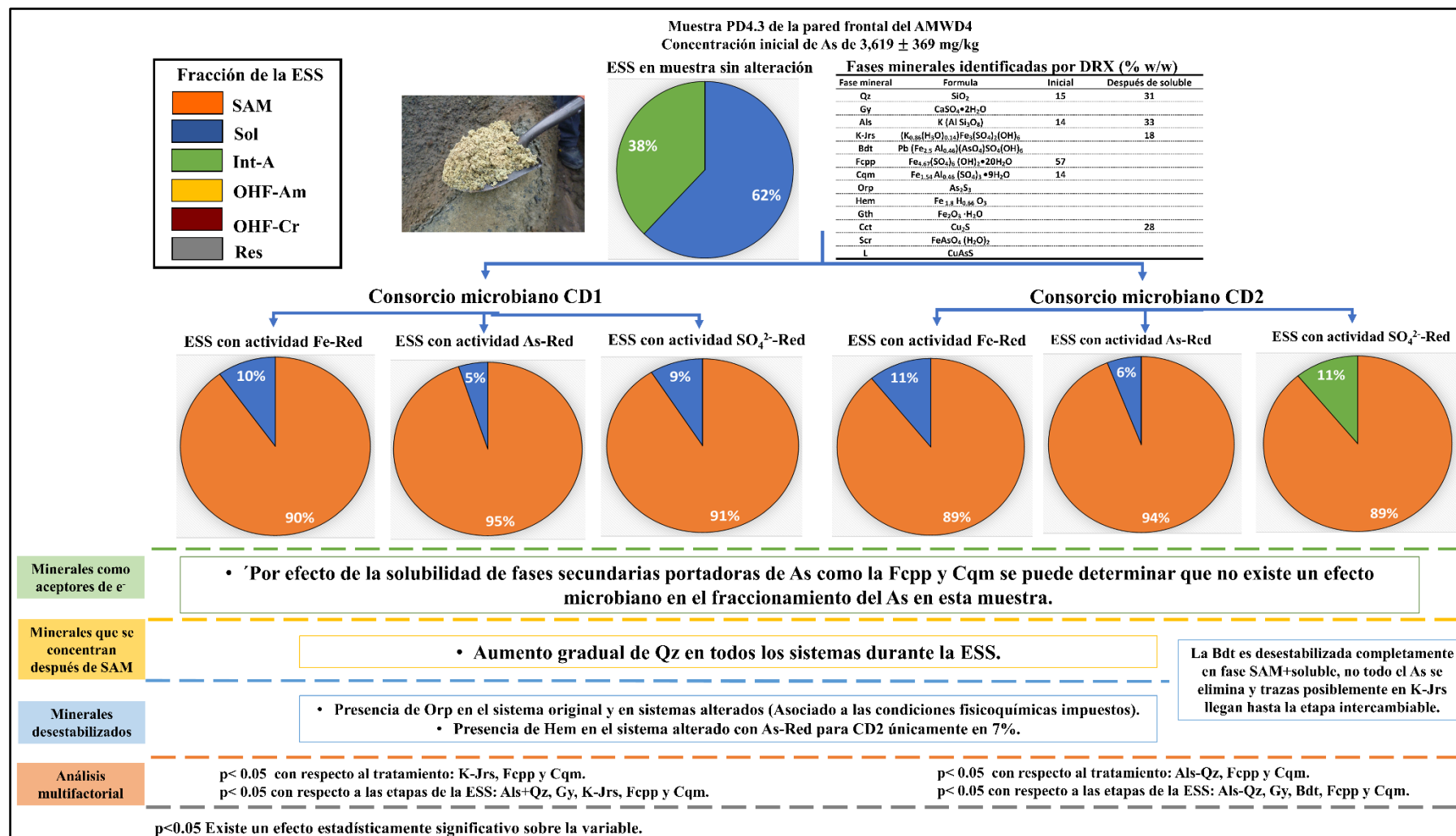


Figura 55.- Análisis de la muestra PD4.3 donde se presentan los resultados de la ESS aniónica, las fases minerales usadas como aceptores terminales de electrones en los distintos tratamientos, fases minerales que se concentran y el análisis estadístico multifactorial ($p < 0.05$) entre los grupos de fases minerales presentes durante las etapas de la ESS.

8.2.3. Caso de estudio: sedimentos cercanos a los AMWD

Caracterización de la muestra de sedimento debajo del AMWD3 (SD3)

La muestra SD3 presentó una concentración inicial de As de $4,115 \pm 488$ mg/kg con un predominio de fases minerales de K-jarosita, beudantita, lindqvistita, cuarzo y yeso (*cf.* Anexo 27A). Durante la fracción Sol se determinó una liberación del 2 % de As (109 mg/kg). La muestra no presentó As asociado a la fracción Int-A, detectando la presencia de fases secundarias portadora de As como brasita ($\text{MgHAsO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) y beaverita ($(\text{Pb}_{0.34} \text{K}_{0.19})\text{Fe}_3 (\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$). Cuando la muestra se somete a la etapa de OHF-Am se generó la liberación del 52 % del As total de la muestra, acompañado de la desestabilización de K-jarosita, beudantita y brasita. Asimismo, se empieza a detectar la fase guerinita ($\text{Ca}_5(\text{AsO}_4)_2(\text{AsO}_3(\text{OH}))(\text{H}_2\text{O})_4$), que es una fase portadora de As ya identificada en la terraza y pared frontal del AMWD4. La guerinita en conjunto con la beudantita son desestabilizadas en la etapa de OHF-Cr, en la que se generó la liberación del 23 % de As. Al final de la ESS se generó un 77 % de liberación de As de la muestra, determinando una concentración de As en la fracción residual de $\sim 1,358$ mg/kg (Figura 56).

La presencia de fases susceptibles a condiciones reductoras es importante en esta muestra, ya que en las fracciones asociadas a OHF-Am y Cr se generó la liberación del 75 % del As, por lo que la presencia de OHF en la zona de acumulación de sedimentos cerca de los AMWD están controlando la movilización de As (Figura 56).

ESS aniónica para la muestra SD3 alterada microbiológicamente

En los SAM generados para analizar la muestra SD3 se observó que la beudantita ($\text{Pb}(\text{Fe}_{2.5}\text{Al}_{0.46})(\text{AsO}_4)\text{SO}_4(\text{OH})_6$) y la guerinita ($\text{Ca}_5(\text{AsO}_4)_2(\text{AsO}_3(\text{OH}))(\text{H}_2\text{O})_4$) son las posibles fases minerales usadas como aceptores terminales de electrones en las actividades microbianas As-Red y SO_4^{2-} -Red para ambos consorcios (Figura 56).

El As disuelto en la alteración microbiana con CD1 se incrementó, con respecto a la muestra original, 3.8, 9.8 y 5.2 veces para las actividades Fe-, As- y SO_4^{2-} -Red, respectivamente. Con respecto a CD2, estos incrementos fueron de 4.3, 5.4 y 4 veces.

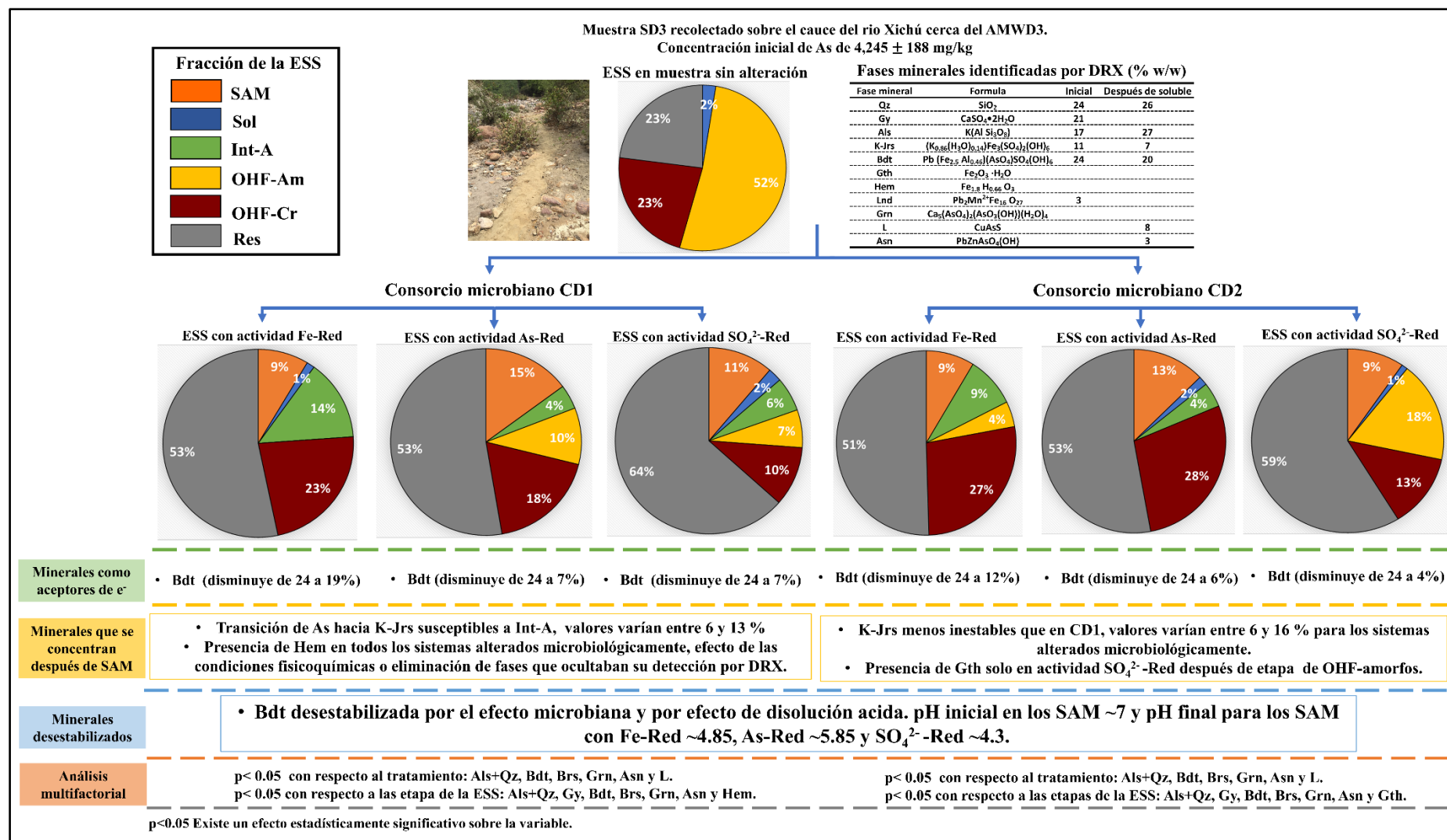


Figura 56.- Análisis de la muestra SD3 donde se presentan los resultados de la ESS aniónica, las fases minerales usadas como aceptores terminales de electrones en los distintos tratamientos, fases minerales que se concentran y el análisis estadístico multifactorial ($p < 0.05$) entre los grupos de fases minerales presentes durante las etapas de la ESS.

En los SAM de la muestra SD3 se observó una transición de fases amorfas, desestabilizadas durante la alteración, hacia fases recalcitrantes que generan un aumento en la cantidad de As asociada a la fracción Res (Figura 56). Este efecto ya se observó en las muestras N2-HA, N3-HA y PD4.1, y fue descrito a través de las reacciones 79-84. Siendo un mecanismo inducido por la actividad microbiana en las tres zonas analizadas del AMWD4.

Cuando la muestra SD3 es alterada por CD1 y CD2 con actividad Fe-Red y As-Red se observó como las fases amorfas fueron utilizadas como aceptores terminales de electrones, aumentando el As soluble y generando que el As se adsorbiera a fases minerales susceptibles al intercambio iónico como las K-jarosita durante el tiempo de alteración (Figura 56; *cf.* Anexo 27A).

En los SAM con actividad SO_4^{2-} -Red, se observó un efecto microbiano de disolución reductiva de beudantita y K-jarosita. La disolución de estas fases aporta el ion SO_4^{2-} para el desarrollo microbiano y el mantenimiento de las condiciones reductoras por la presencia de H_2S (*cf.* Anexo 24). En estos SAM es más evidente el mecanismo asociado al fraccionamiento del As presente en fases de OHF-Am y Cr hacia fases más recalcitrantes (Figura 56).

Caracterización de la muestra de sedimento debajo del AMWD4 (SD4)

La muestra SD4 presentó una concentración inicial de As de $5,267 \pm 125$ mg/kg, con un predominio de fases de K-jarosita, yeso, cuarzo y aluminosilicatos. En la ESS se observó una movilización de As del 15% en la fracción soluble asociado posiblemente a fases secundarias solubles no detectadas por la técnica de DRX (*cf.* Anexo 27B). En la fracción asociada al Int-A no se generó liberación de As, pero el proceso de decapado de la muestra evidenció la presencia de fases de guerinita y goethita. Estas fases son desestabilizadas en la etapa de OHF-Am, donde se movilizó el 15 % del As total de la muestra.

La muestra SD4 presentó As asociado únicamente a las fracciones Sol y OHF-Am, determinando una concentración de As en la fracción Res $\sim 3,686$ mg/kg (70 %) (Figura 57).

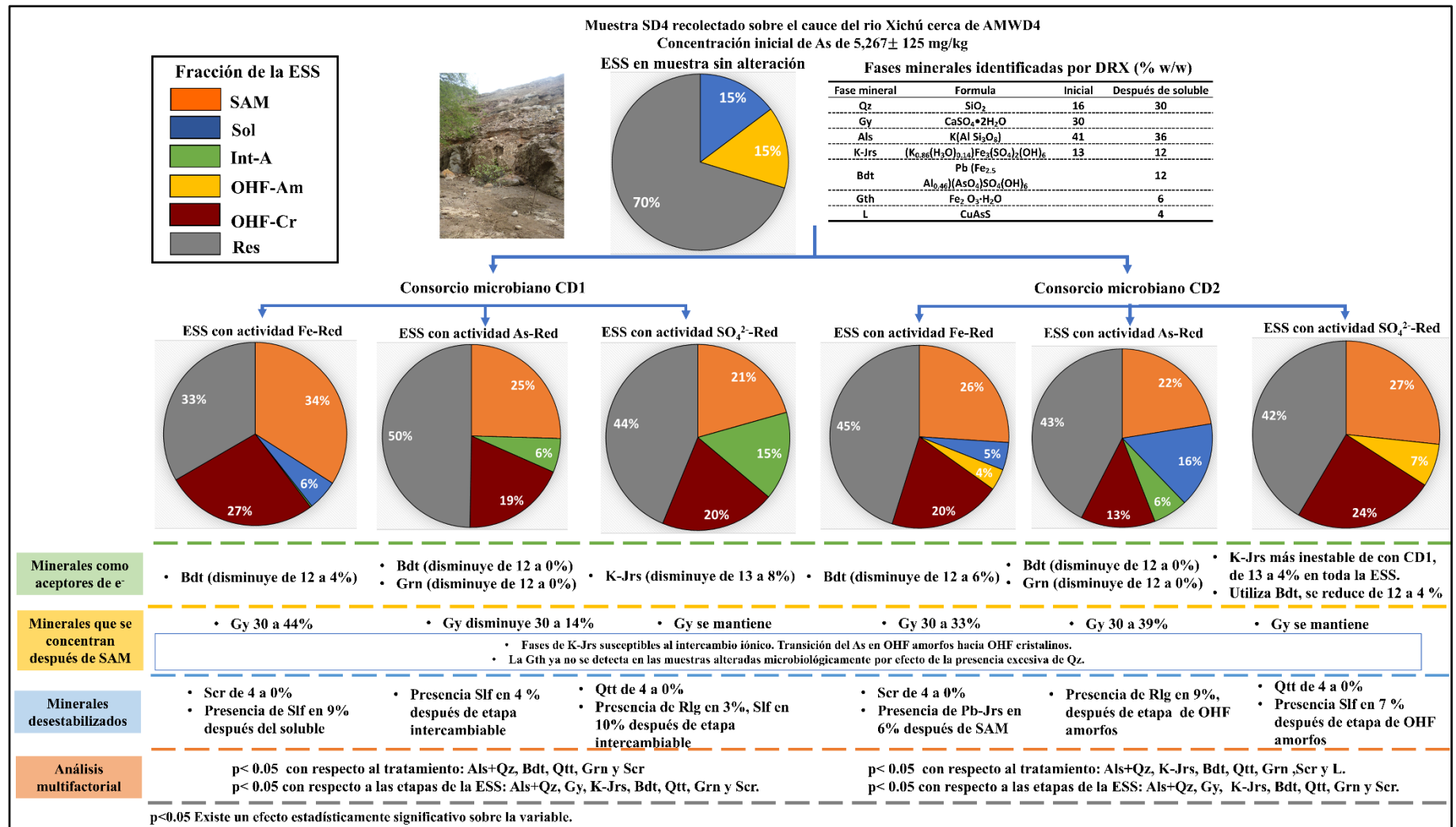


Figura 57.- Análisis de la muestra SD4 donde se presentan los resultados de la ESS aniónica, las fases minerales usadas como aceptores terminales de electrones en los distintos tratamientos, fases minerales que se concentran y el análisis estadístico multifactorial ($p < 0.05$) entre los grupos de fases minerales presentes durante las etapas de la ESS.

ESS aniónica para la muestra SD4 alterada microbiológicamente

Las tres actividades microbiológicas generan una redistribución de As en las diferentes fracciones mineralógicas definidas por la ESS. Al igual que en las muestras analizadas anteriormente, la beudantita ($\text{Pb}(\text{Fe}_{2.5}\text{Al}_{0.46})(\text{AsO}_4)\text{SO}_4(\text{OH})_6$) sigue siendo la fase mineral que provee los aceptores de electrones para las actividades Fe-, As- y SO_4^{2-} -Red de ambos consorcios. En el caso particular de la SO_4^{2-} -Red se observó como la K-jarosita se vio disminuida por la incorporación de H_2S al medio (cf. Anexo 27B).

En los SAM se observó un aumento en el As disuelto con respecto a la muestra original. Para el caso de CD1, la solubilización de As aumento 2.6, 1.6 y 1.4 veces para las actividades Fe-, As- y SO_4^{2-} -Red, respectivamente. Para el caso de CD2, el incremento fue de 2.1, 2.6 y 1.8 veces (Figura 57).

La desestabilización de fases amorfas que liberan As por efecto microbiano y las condiciones fisicoquímicas impuestas en los SAM, generan un reordenamiento del As hacia fases intercambiables anionicamente (K-jarosita) (Figura 57).

La disminución en el As asociado a la fracción Res cuando la muestra es alterada microbiológicamente, se asocia a fases recalcitrantes presentes en la muestra original, las cuales pueden presentar procesos de disolución reductiva bajo las condiciones empleadas para cuantificación del As asociado a los OHF-Cr (reacciones 92-95).

En general, las muestras de sedimentos recolectadas debajo de los AMWD presentaron un aumento en la solubilidad del As durante las alteraciones microbianas. El aumento en la solubilidad se asocia al efecto que tienen las actividades metabólicas sobre fases asociadas a As como beudantita y K-jarosita. Sin embargo, el equilibrio químico en los puntos de muestreo y las condiciones bióticas y abióticas en los sedimentos promueven la formación de fases secundarias complejas tipo beudantita, scorodita, K-jarosita, ferricopiapita, coquimbite y OHF-Am. Estas fases presentan procesos de migración sobre el cauce del río Xichú por arrastre hídrico hacia los diferentes receptores ambientales en el área de estudio. De tal forma que cuando encuentren condiciones fisicoquímicas favorables con actividades metabólicas As-, Fe- y SO_4^{2-} -Red, puedan liberar As a los diferentes receptores ambientales (suelos, sedimentos, biota y agua).

9.- Conclusiones y prospecciones.

9.1.- Conclusiones

La clasificación de calidad de muestras líquidas y sólidas establecida en el presente estudio permitió determinar que el mayor grado de contaminación por As se presentó en la zona de los AMWD de la mina La Aurora, en específico en el AMWD4, que fue la fuente principal de As evaluada en este trabajo.

La presencia de SO_4^{2-} por encima del límite máximo permisible para la mayoría de las muestras de agua, es un indicador de contaminación en la zona. Las muestras con mayor contenido de SO_4^{2-} son las del grupo de lixiviados. Para el caso particular del manantial El Ojo de Agua, la concentración de SO_4^{2-} no supera el límite máximo permisible y su presencia proviene de la disolución de evaporitas marinas del cretácico.

Los resultados de las relaciones isotópicas $\delta^{34}\text{S}_{\text{sulfato}}/\delta^{18}\text{O}_{\text{sulfato}}$ infieren que el contenido de As en el manantial El Ojo de Agua no se relaciona con una infiltración de lixiviados producto de la alteración de los residuos mineros y fracturamiento de la zona de estudio. Lo anterior, toma en cuenta que no existe impacto antropogénico de As en las muestras de agua de pozos recolectadas en la comunidad La Laja.

Las muestras del río Santa María, después de su confluencia con el río La Laja están siendo impactadas por la presencia de As. Esta contaminación se atribuye al aporte del manantial El Ojo de Agua. El efecto de dilución generado por el río Santa María no es suficiente para disminuir, por debajo del límite máximo permisible y el valor guía, lo que indica que el As presente en el manantial El Ojo de Agua podría estar impactando receptores ambientales en otras áreas.

Los resultados de FRX indican que todas las muestras sólidas recolectadas en la zona de los AMWD superan el límite máximo permisible de As para suelo de uso industrial establecido por la normativa mexicana. La contaminación por As presente en el AMWD4 se asocia a la presencia de minerales secundarios del tipo K-jarosita, beudantita, goethita, hematita, segnitita, guerinita y escorodita, las cuales son producto de procesos de oxidación de sulfuros metálicos, siendo la beudantita una de las fases minerales principales que aporta As y Pb. El aumento en proporción de $\delta^{34}\text{S}_{\text{sulfato}}$ en las muestras sólidas recolectadas en la zona de acumulación debajo de AMWD4, indica un lavado o migración de fases minerales secundarias portadoras de SO_4^{2-} y su posible disolución hacia el cauce del río Xichú.

El análisis granulométrico realizado en las muestras de sedimento estableció la importancia del análisis de partículas finas en el área de estudio, las cuales tienen un impacto ambiental por las concentraciones altas de As detectadas y que evidencian la migración de As desde la fuente. Cuando se evalúa la fracción $<250\ \mu\text{m}$ en sedimento, se determinó que todas las muestras recolectadas sobre el cauce del río Xichú están por encima del PEL establecido por la normativa canadiense.

El aporte de As liberado desde la terraza superficial del AMWD4 se asocia principalmente a la presencia de fases minerales susceptibles a la solubilización por efecto de agua meteórica como lo indican los resultados de la extracción secuencial selectiva y los cálculos de los índices de saturación. Sin embargo, la disolución de beudantita, empleada como aceptor de electrones por los microorganismos con actividad Fe-, As- y SO_4^{2-} -Red, genera la precipitación de scorodita y OHF-amorfos durante la alteración microbiana promoviendo la estabilización de As. Este efecto también ocurre en las muestras PD4.2 y PD4.3 de la pared frontal del AMWD4. Asimismo, la muestra PD4.3 del AMWD4 presentó un predominio de fases minerales como la ferricopiapita y coquimbite, las cuales generan porcentajes solubles de As de hasta el 49.5%. Estas fases en conjunto con la beudantita generan un aporte importante de As a las zonas de acumulación de sedimentos cuando se presentan fenómenos de precipitación pluvial en la zona.

En la pared frontal del AMWD4 se detectó la presencia de partículas con tamaños entre 10 y $750\ \mu\text{m}$, con una relación estequiométrica dada por MEB-EDS que indica la presencia de fases de As como la scorodita, arsenopirita, beudantita y OHF amorfos, así como fases secundarias solubles como ferricopiapita encapsulada en yeso. La morfología presentada en las partículas de la pared del AMWD4 es similar a las encontradas en las pruebas de MEB-EDS realizadas en la muestra S17, que es el sedimento más cercano al manantial El Ojo de Agua y que presentó partículas asociadas a fases portadoras de As.

La scorodita juega un papel importante en la redistribución de As hacia fases amorfas de OHF y oxi-hidroxi sulfatos de Fe en las zonas de acumulación de sedimentos y su migración sobre el cauce del río Xichú. En muestras de sedimentos, los análisis EDS indican la presencia de fases minerales portadoras de As como OHF recubriendo fases minerales de cuarzo y aluminosilicatos.

Las muestras de sedimentos sobre el cauce del río Xichú (S4, CS9, CS11 y S17) permitieron establecer la presencia de partículas portadoras de As con tamaños de entre 5 y 20 μm . Los análisis EDS indicaron la presencia de fases de tipo ferricopiapita/coquimbata en conjunto con OHF amorfos y fases portadoras de As como beudantita, sarkinita y escorodita. Estas fases se movilizan en partículas finas sobre el cauce del río Xichú hasta el manantial El Ojo de Agua, en donde son susceptibles a disolución reductiva como lo indican los parámetros fisicoquímicos y los resultados de los IS calculados para este cuerpo de agua.

Concentraciones elevadas de As en el manantial El Ojo de Agua de hasta 121 $\mu\text{g/L}$ están asociadas a la incorporación de partículas finas que contienen oxi-hidróxidos de Fe, fases secundarias complejas de oxi-hidroxi sulfatos de hierro o fases minerales portadoras de As como la beudantita, esta última coprecipitada/adsorbida en fases del tipo ferricopiapita. Estas partículas liberan As cuando migran a condiciones como las que presentan el manantial El Ojo de Agua.

9.2.- Prospecciones

Considerando los resultados obtenidos en este trabajo de investigación, se recomienda realizar muestreos al área de estudio en los que se considere la recolección de sedimentos en el manantial El Ojo de Agua y aguas abajo del mismo. Así como la recolección de muestras de sedimentos aguas arriba de la zona de los residuos de la mina La Aurora.

El esquema de alteración microbiana podría ser implementado para evaluar muestras de la pared del AMWD1 recolectadas y caracterizadas en este mismo trabajo. Se podría mejorar el montaje de los SAM que permita medir variables en distintos tiempos durante la alteración microbiana.

Se debe evaluar de manera específica la formación de escorodita por efecto microbiano en las muestras del área de estudio y su efecto en la retención de As en la zona de los AMWD.

Las muestras de residuos recolectados en el sitio de estudio, así como las muestras sólidas de residuos alterados en los diversos esquemas de SAM planteados en este estudio y que presenten altas concentraciones de As total y/o soluble, podrían ser puestas a consideración para una caracterización más detallada de las superficies alteradas empleando técnicas alternas como la determinación del pcz y pruebas de espectrometría infrarroja por Transformadas de Fourier. Estas pruebas se podrían implementar también en muestras que presenten una variación significativa de alteración por la actividad microbiana.

Con base en los resultados obtenidos de los sistemas de alteración microbiana con Fe- y SO_4^{2-} reducción se podría proponer un sistema de remediación asistida por microorganismos mediante la incorporación de materia orgánica y la inoculación de consorcios aislados, la cual se ha destacado como una solución prometedora, menos costosa y amigable con el medio ambiente para estabilizar residuos mineros, y tratar sedimentos (o suelos) contaminados con metales pesados.

Referencias.

- Abulencia, C., Wyborski, D., Garcia, J., Podar, M., Chen, W. y Keller, M. (2006). Environmental whole-genome amplification to access microbial populations in contaminated sediments. *Appl Environ Microb*, 72(5), 3291-3301.
- Acero, P., Ayora, C., Torrentó, C. y Nieto, J. M. (2006). The behavior of trace elements during schwertmannite precipitation and subsequent transformation into goethite and jarosite. *Geochim Cosmochim Acta*, 70(16), 4130-4139.
- Achour, A. R., Bauda, P. y Billard, P. (2007). Diversity of arsenite transporter genes from arsenic-resistant soil bacteria. *Res in microb*, 158(2), 128-137.
- Aguilar-Barajas, E., Díaz-Pérez, C., Ramírez-Díaz, M.I., Riveros-Rosas, H. y Cervantes, C. (2011). Bacterial transport of sulfate, molybdate, and related oxyanions. *BioMetals*, 24, 687-707.
- Ali, I., y Jain, C. K. (2004). Advances in arsenic speciation techniques. *Int J Environ Analy Chem*, 84(12), 947-964.
- Alpers, C.N., Blowes D.W., Nordstrom D.K. y Jambor J.L. (1994). Secondary minerals and acid mine-water chemistry. In: Jambor JL, Blowes DW (eds) Short course handbook on environmental geochemistry of sulfide mine-wastes, vol 22. Mineralogical Assoc of Canada, Waterloo, Ontario, 247-270
- Anawar, M.H. (2015). Sustainable rehabilitation of mining waste and acid mine drainage using geochemistry, mine type, mineralogy, texture, ore extraction and climate knowledge. *J Environ Manage*, 158, 111-121.
- Andrade, R. P. D., Santana Filho, S., Mello, J. W. V. D., Figueiredo, B. R. D. y Dussin, T. M. (2008). Arsenic mobilization from sulfidic materials from gold mines in Minas Gerais state. *Química Nova*, 31(5), 1127-1130.
- Antelo, J., Fiol, S., Gondar, D., López, R., y Arce, F. (2012). Comparison of arsenate, chromate and molybdate binding on schwertmannite: Surface adsorption vs anion-exchange. *J Colloid Inter Sci*, 386(1), 338-343.
- Ariza, J. G., Giraldez, I., Sanchez-Rodas, D. y Morales, E. (2000). Metal sequential extraction procedure optimized for heavily polluted and iron oxide rich sediments. *Ana Chim Acta*, 414(1-2), 151-164.
- Armienta, M. y Segovia N. (2008) Arsenic and Fluoride in the groundwater of Mexico. *Environ Geochem*, 30, 45-53.
- Armienta, M., Rodríguez R., Aguayo A., Cenicerros N., Villaseñor G. y Cruz O. (1997). Arsenic contamination of groundwater at Zimapán, México. *Hydrogeol J*, 5, 39-46.
- Armienta, M., Villaseñor G., Rodríguez R., Ongley L. y Mango H. (2001). The role of arsenic bearing rocks in groundwater pollution at Zimapán Valley, México. *Environ Geol*, 40, 571-581.
- Arredondo-Mendoza, J.A., Rivera-Venegas I., Servicios Geológicos Mineros S.A de C.V. (2001) Carta geológico-minera Xichú F14-C36, escala 1:50,000, Estado de Guanajuato. Servicio Geológico Mexicano, Pachuca
- Asta, M.P., Cama J., Martínez M. y Giménez J. (2009). Arsenic removal by goethite and jarosite in acidic conditions and its environmental implications. *J Hazard Mater*, 171 (3), 965-972.

- Bäckström, M. y Sartz, L. (2011). Mixing of acid rock drainage with alkaline ash leachates—fate and immobilisation of trace elements. *Water Air Soil Poll*, 222(1), 377-389.
- Baig, J., Kazi, T., Arain, M., Afridi, H., Kandhro, G., Sarfraz, R. y Shah, A. (2009). Evaluation of arsenic and other physico-chemical parameters of surface and ground water of Jamshoro, Pakistan. *J Hazard Mater*, 166(3), 662-669.
- Ball, J. W. y Nordstrom, D. K. (1991). WATEQ4F--User's manual with revised thermodynamic data base and test cases for calculating speciation of major, trace and redox elements in natural waters (No. 90-129).
- Basáñez-Loyola M., Fernández-Turner R. y Rosales-Domínguez C. (1993). Cretaceous Platform of Valles-San Luis Potosi, Northeastern Central Mexico. In Toni-Simo JA, Scott RW, Masse JP Cretaceous Carbonate Platforms, *Am Assc Petr Geol B*, Tulsa, 51-59.
- Battaglia-Brunet, F., Crouzet, C., Burnol, A., Coulon, S., Morin, D. y Joulain, C. (2012). Precipitation of arsenic sulphide from acidic water in a fixed-film bioreactor. *Water Res*, 46; 3923- 3933.
- Battaglia-Brunet, F., Dictor, M. C., Garrido, F., Crouzet, C., Morin, D., Dekeyser, K. y Baranger, P. (2002). An arsenic (III)-oxidizing bacterial population: selection, characterization, and performance in reactors. *J. Appl Micro*, 93(4), 656-667.
- Begot, C., Desnier, I., Daudin, J. D., Labadie, J. C., y Lebert, A. (1996). Recommendations for calculating growth parameters by optical density measurements. *J Microbiol Meth*, 25(3), 225-232.
- Bernardes de Souza, C. M., y Mansur, M. B. (2011). Modelling of acid mine drainage (AMD) in columns. *Braz J Chem Eng*, 28(3), 425-432.
- Berner, R. A. (1981). A new geochemical classification of sedimentary environments. *J Sediment Res*, 51(2).
- Bigham, J. M. y Nordstrom, D. K. (2000). Iron and aluminum hydroxysulfates from acid sulfate waters. *Rev Mineral Geochem*, 40(1), 351-403.
- Bigham, J. M., Carlson, L. y Murad, E. J. (1994). Schwertmannite, a new iron oxyhydroxysulphate from Pyhäsalmi, Finland, and other localities. *Mineral Mag*, 58(393), 641-648.
- Bini, C. (2012). Environmental impact of abandoned mine waste: A review. Nova Science Publishers, Inc. New York.
- Blanc, P., Lassin, A., Piantone, P., Azaroual, M. y Fabbri, A. (2012). Thermoddem: A geochemical database focused on low temperature water/rock interactions and waste materials. *App. Geochem*, 27(10), 2107-2116.
- Blowes, D. W., Ptacek, C. J., Jambor, J. L. y Weisener, C. G. (2014). The geochemistry of acid mine drainage.). In: Lollar BS, Holland HD, Turekian KK (Eds.) The geochemistry of acid mine drainage, Environmental Geochemistry. Treatise on Geochemistry 9, 2nd ed. Elsevier-Pergamon, Oxford.
- Blowes, D.W. and Ptacek, C.J. (1994). Acid-neutralization mechanisms in inactive mine tailings. In: J.L. Jambor and D.W. Blowes (Editors), Short course handbook on environmental geochemistry of sulfide mine-waste. Mineralogical Association of Canada, Nepean, pp. 271-291.

- Brenot A., Carignan J., France-Lanord C. y Benoît M. (2007). Geological and land use control on $\delta^{34}\text{S}$ and $\delta^{18}\text{O}$ of river dissolved sulfate: the Moselle river basin, France. *Chem Geol*, 244(1-2), 25-41.
- Briones-Gallardo, R., Escot-Espinoza, V. M. y Cervantes-González, E. (2017). Removing arsenic and hydrogen sulfide production using arsenic-tolerant sulfate-reducing bacteria, *Int J Environ Sci Te*, 14(3), 609-622.
- Bundschuh, J., Jean, J., Liu, C., López, D., Armienta, M. y Guilherme, L. (2012). One century of arsenic exposure in Latin America: A review of history and occurrence from 14 countries. *Sci Total Environ*, 429, 2–35.
- Caliman, F. A., Robu, B. M., Smaranda, C., Pavel, V. L. y Gavrilescu, M. (2011). Soil and groundwater cleanup: benefits and limits of emerging technologies. *Clean Technol Envir*, 13(2), 241-268.
- Camacho, L. M., Gutiérrez, M., Alarcón-Herrera, M. T. y Deng, S. (2011). Occurrence and treatment of arsenic in groundwater and soil in northern Mexico and southwestern USA. *Chemosphere*, 83(3), 211-225.
- Campbell K.M. y Nordstrom D.K. (2014). Arsenic Speciation and Sorption in Natural Environments. *Rev Mineral Geochem*, 79, 185-216.
- Canfield D.E. (1993). Organic Matter Oxidation in Marine Sediments. In: Wollast R., Mackenzie F.T., Chou L. (eds) Interactions of C, N, P and S Biogeochemical Cycles and Global Change. NATO ASI Series (Series I: Global Environmental Change), vol 4. Springer, Berlin, Heidelberg.
- Cánovas, C. R., Olías, M., Nieto, J. M. y Galván, L. (2010). Wash-out processes of evaporitic sulfate salts in the Tinto river: hydrogeochemical evolution and environmental impact. *App. Geochem*, 25(2), 288-301.
- Caraballo, M., Rötting, T. y Nieto, J. (2009). Sequential extraction and DXRD applicability to poorly crystalline Fe-and Al-phase characterization from an acid mine water passive remediation system. *Am Miner*, 94(7), 1029-1038.
- Carrillo, A. y Drever, J.I., (1998) Adsorption of arsenic by natural aquifer material in the San Antonio – El Triunfo mining area, Baja California. *Environ. Geol*, 35 (4), 251 – 257.
- Carrillo-Chávez A., Salas-Megchún E., Levresse, G., Muñoz-Torres, C., Pérez-Arvizu O. y Gerke, T. (2014). Geochemistry and mineralogy of mine-waste material from a “skarn-type” deposit in central Mexico: Modeling geochemical controls of metal in the surface environment. *J Geochem Explor*, 144, 28–36.
- Castro de Esparza, M. L. (2006). Removal of arsenic from drinking water and soil bioremediation. En A. M. In: Bundschuh J, Natural arsenic in groundwater of Latin America (16–7.). Mexico City 20–24. Junio 2006.
- Cebrián, M., Albores, A., García-Vargas, G. y Del Razo, L. (1994). Chronic arsenic poisoning in humans: the case of Mexico. En e. In: Nriagu JO, Arsenic in the environment, part II: human health and ecosystem effects. (p. 93–107.). New York: John Wiley y Sons, Inc.

- Celis, L. B., Villa-Gómez, D., Alpuche-Solís, A. G., Ortega-Morales, B. O. y Razo-Flores, E. (2009). Characterization of sulfate-reducing bacteria dominated surface communities during start-up of a down-flow fluidized bed reactor. *J Ind Microbiol Biot*, 36(1), 111-121.
- CEQG (2003). Canadian Council of Miners of the Environment. Canadian Environmental Quality Guidelines. Recuperado de: https://www.ccme.ca/en/resources/canadian_environmental_quality_guidelines/
- Cheng, H., Hu, Y., Luo, J., Xu, B. y Zhao, J. (2009). Geochemical processes controlling fate and transport of arsenic in acid mine drainage (AMD) and natural systems. *J Hazard Mater*, 165(1), 13-26.
- Clark, I. D. y Fritz, P., (1997). Environmental isotopes in hydrogeology. CRC press.
- Claypool, G. E., Holser, W. T., Kaplan, I. R., Sakai, H. y Zak, I. (1980). The age curves of sulfur and oxygen isotopes in marine sulfate and their mutual interpretation. *Chem geol*, 28, 199-260.
- Clevenger, T. E. (1990). Use of sequential extraction to evaluate the heavy metals in mining wastes. *Water Air Soil Poll*, 50(3), 241-254.
- Comisión Nacional del Agua (CONAGUA) (2015). Determinación de la disponibilidad de agua en el Acuífero Xichú-Atarjea (1101). Estado de Guanajuato. Diario Oficial de la Federación. Comisión Nacional del Agua. https://sigagis.conagua.gob.mx/gas1/Edos_Acuiferos_18/guanajuato/DR_1101.pdf. Acceso 07 de agosto de 2021
- Comisión Nacional del Agua (CONAGUA) (2019) Datos de la Estación meteorológica 11083— Inventarios de Registro por Década Año. Available online: <https://smn.conagua.gob.mx/es/climatologia/informacion-climatologica/informacion-estadistica-climatologica> (acceso el 3 enero de 2022).
- Comisión Nacional del Agua (CONAGUA) (2019) Datos de la estación 11083 - Inventarios de registro por década año. Servicio Meteorológico Nacional. <https://smn.conagua.gob.mx/es/climatologia/informacion-climatologica/informacion-estadistica-climatologica>
- Cord-Ruwisch, R. (1985). A quick method for the determination of dissolved and precipitated sulfides in cultures of sulfate-reducing bacteria. *J Microbiol Meth*, 4(1), 33-36.
- Corkhill C. L. y Vaughan D.J. (2009). Arsenopyrite oxidation - A review. *App. Geochem*, 24(12), 2342-2361.
- Corsini, A., Cavalca, L., Crippa, L. y Andreoni, V. (2010). Impact of glucose on microbial community of a soil containing pyrite cinders: role of bacteria in arsenic mobilization under submerged condition. *Soil Biol Bioch*, 42(5), 699-707.
- Courtin-Nomade, A., Grosbois, C., Bril, H. y Roussel, C. (2005). Spatial variability of arsenic in some iron-rich deposits generated by acid mine drainage. *App Geochem*, 20(2), 383-396.
- Craw, D. y Bowell, R. (2014). The characterization of arsenic in mine waste. *Rev Mineral Geochem*, 79(1), 473-505.
- Croal, L. R., Gralnick, J. A., Malasarn, D. y Newman, D. K. (2004). The genetics of geochemistry. *Annu. Rev. Genet.*, 38, 175-202.

- Crognale, S., Amalfitano, S., Casentini, B., Fazi, S. y Rossetti, S. (2016). Arsenic-related microorganisms in groundwater: a review on distribution, metabolic activities and potential use in arsenic removal processes. *Rev Environ Sci Bio*, 1-19.
- Cruz, R., Méndez, B., Monroy, M. y González, I., (2001). Cyclic voltammetry applied to evaluate sulfide reactivity in sulfide mining residues. *App Geochem*, 16(14), 1631-1640.
- Cruz-Ortiz, N. L. (2013). Distribución de metales pesados y arsénico en jales, suelos, sedimentos y agua de la zona minera de Maconí. Tesis de Maestría. Universidad Nacional Autónoma de México (7-8).
- Dann, A., Cooper, R. y Bowman, J. (2009). Investigation and optimization of a passively operated compost-based system for remediation of acidic, highly iron-and sulfate-rich industrial waste water. *Water Res*, 43(8), 2302-2316.
- Dhiraj, P., Pinaki, S., Sufia, K. K. y Taraknath, P. (2014). Molecular survey on bacterial diversity in arsenic contaminated subsurface sediment in west Bengal, India. *J Environ Res Dev*, 9(1), 1-15.
- Diario oficial de la Federación (DOF) (2000) Modificación a la Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994, Salud ambiental, agua para uso y consumo humano. Límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización. Primera Sección. Publicado 22-11-2000.
- Diario oficial de la Federación (DOF) (2001) Norma Oficial Mexicana NOM-AA-36-SCFI-2001. Análisis de agua -determinación de acidez y alcalinidad en aguas naturales, residuales y residuales tratadas - método de prueba. Publicado 01-08-2001.
- Diario oficial de la Federación (DOF) (2004) Norma Oficial Mexicana NOM-141-SEMARNAT/2003. Que establece el procedimiento para caracterizar los jales, así como las especificaciones y criterios para la caracterización y preparación del sitio, proyecto, construcción, operación y postoperación de presas de jales. 13-09-2004.
- Diario oficial de la Federación (DOF) (2006) Norma Oficial Mexicana NMX-AA-132-SCFI-2016. Muestreo de suelos para la identificación y la cuantificación de metales y metaloides, y manejo de la muestra.
- Diario oficial de la Federación (DOF) (2007) 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. Publicado 02-03-2007.
- Dixit, S. y Hering, J. G. (2003). Comparison of arsenic (V) and arsenic (III) sorption onto iron oxide minerals: implications for arsenic mobility. *Environ Sci Technol*, 37(18), 4182-4189.
- Dold B. y Spangenberg J. (2005) Sulfur Speciation and Stable Isotope Trends of Water-Soluble Sulfates in Mine Tailings Profiles. *Envir Sci Tech*, 39, 5650-5656.
- Dold, B. (2003) Speciation of the most soluble phases in a sequential extraction procedure adapted for geochemical studies of copper sulfidemine waste. *J. Geochem. Explor.* 80, 55-68.
- Dold, B. (2008). Sustainability in metal mining: from exploration, over processing to mine waste management. *Rev Environ Sci Bio*, 7(4), 275-285.

- Dold, B. (2010). Basic concepts in environmental geochemistry of sulfidic mine-waste management. In: Sunil Kumar (Ed.) "Waste Management", ISBN 978-953-7619-84-8. INTECH open access publications Croacia, 173-198.
- Dold, B. y Fontboté, L. (2002). A mineralogical and geochemical study of element mobility in sulfide mine tailings of Fe oxide Cu–Au deposits from the Punta del Cobre belt, northern Chile. *Chemical Geology*, 189(3-4), 135-163.
- Doshi, S. M. (2006). Bioremediation of acid mine drainage using sulfate-reducing bacteria. US Environmental Protection Agency, Office of Solid Waste and Emergency Response and Office of Superfund Remediation and Technology Innovation, 65.
- Dótor-Almazán A., Armienta-Hernández M.A., Árcega-Cabrera F. y Talavera-Mendoza O. (2014) Procesos de transporte de arsénico y metales en aguas superficiales del distrito minero de Taxco, México: Aplicación de isótopos estables. *Hidrobiológica*, 24(3), 245-256.
- Douglas, S. y Yang, H. (2002). Mineral biosignatures in evaporites: Presence of rosickyite in an endoevaporitic microbial community from Death Valley, California. *Geology*, 30(12), 1075-1078.
- Eaton, A. D., Clesceri, L. S., Rice, W. E., Greenbe, A. E. y APHA (2012). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. APHA, AWWA, WEF, Baltimore, 20th ed.
- EPA U.S. Environmental Protection Agency (1980) Ambient water quality criteria for thallium EPA-440/5-80-074. Environmental Criteria and Assessment Office, U.S. Environmental Protection Agency, Springfield.
- EPA U.S. Environmental Protection Agency (1999) Use of Monitored Natural Attenuation at Superfund, RCRA Corrective Action, and Underground Storage Tank Sites. Washington D. C. 1-41.
- EPA U.S. Environmental Protection Agency (2017) U.S. Environmental Protection Agency. Accessed: October 17th, 2020 <https://www.epa.gov/superfund/abandoned-mine-lands-basic-information-0>.
- Escot-Espinoza V. M. (2014) Dinámica de la diversidad microbiana con actividad sulfato reductora durante la bioestabilización de as en sistemas batch Tesis para obtener el grado de Maestría en Ciencias Ambientales. UASLP.
- Esther, J., Sukla, L. B., Pradhan, N. y Panda, S. (2015). Fe (III) reduction strategies of dissimilatory iron reducing bacteria. *Korean J Chem Eng*, 32(1), 1-14.
- Fawcett, S.E. y Jamieson, H.E. (2011). The distinction between ore processing and post-depositional transformation on the speciation of arsenic and antimony in mine waste and sediment. *Chem Geol*, 283, 109-118.
- Forray, F., Smith, A., Navrotsky, A., Wright, K. y Dubbin, W. (2014). Synthesis, characterization and thermochemistry of Pb-As, Pb-Cu- and Pb-Zn-jarosite compounds. *Geochem Cosmochim*, (127), 107-119.
- Forstner, U. (2004). Traceability of sediment analysis. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 23(3), 217-236.
- Frankenberger Jr, W. T. (2001). Environmental chemistry of arsenic. CRC Press. University of California, Riverside, California (97-110).

- Frost, R. L., Palmer, S. J., Spratt, H. J., y Martens, W. N. (2011). The molecular structure of the mineral beudantite $\text{PbFe}_3(\text{AsO}_4, \text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ –Implications for arsenic accumulation and removal. *J Mol Struct*, 988(3), 52-58.
- Fukushima, K., Sasaki, M., Sato, T., Yanase, N., Amano, H. y Ikeda, H. (2003). A natural attenuation of arsenic in drainage from an abandoned arsenic mine dump. *App Geochem*, 18(8), 1267-1278.
- García-Arreola, M. A. (2008). Estudio de la Distribución y Especiación de Arsénico en Suelos de Villa de la Paz, San Luis Potosí. Tesis para obtener el grado de Maestra en Ciencias Químicas, UASLP.
- Gihring, T. M. y Banfield, J. F. (2001). Arsenite oxidation and arsenate respiration by a new *Thermus* isolate. *FEMS microbiol ecol*, 204(2), 335-346.
- González-Ramos, A. y Rodríguez-Moreno, R. (2000) Informe de la carta geológico-minera El Carricillo F14-C37 escala 1:50000 Estados de Guanajuato, Querétaro y San Luis Potosí, Servicios Geológicos Mineros S.A de C.V., Pachuca.
- Gounou, C., Bousserhine, N., Varrault, G. y Mouchel, J. M. (2010). Influence of the iron-reducing bacteria on the release of heavy metals in anaerobic river sediment. *Water Air Soil Poll*, 212(1-4), 123-139.
- Gutiérrez, R.M., Romero, F. y González, H.G. (2007). Suelos y sedimentos afectados por la dispersión de jales inactivos de sulfuros metálicos en la zona minera de Santa Bárbara, Chihuahua, México. p. 170-184
- Hammarstrom J.M. y Smith K.S. (2002) Geochemical and Mineralogic Characterization of Solids and Their Effects on Waters in Metal Mining Environments. Chapter B. In: Progress on Geoenvironmental Models for Selected Mineral Deposits Types. Seal R.R and Foley N.K Editors. U.S. Geological Survey Open-File Report 02-195. Publications of the US Geological Survey. 83. <https://digitalcommons.unl.edu/usgspubs/83>
- Han, D., Cheng, J., Hu, X., Jiang, Z., Mo, L., Xu, H. y Wang, H. (2017). Spatial distribution, risk assessment and source identification of heavy metals in sediments of the Yangtze River Estuary, China. *Mar Pollut Bull*, 115, 141-148.
- Harris D.L., Lottermoser B.G. y Duchesne J.(2003) Ephemeral acid mine drainage at the Montalbion silver mine, north Queensland Australian. *J Earth Sci*, 50, 797-809.
- Harris, G. B. (2000). The removal and stabilization of arsenic from aqueous process solutions: past, present and future. *Minor elements*, 3-20.
- Hernández-Bárceñas, G., Castillo, F., Ávalos-Borja, M., y Martínez-Villegas, N. V. (2017). Síntesis de arseniatos de calcio (guerinita, haidingerita y farmacolita) morfológicamente similares a los encontrados en suelos contaminados. *Rev int contam ambie*, 33(1), 153-163.
- Hernández-Mendiola, E., Romero, F., Gutiérrez-Ruiz, M. y Rico, C. (2016). Solid phases controlling the mobility of potentially toxic elements and the generation of acid drainage in abandoned mine gold wastes from San Antonio–El Triunfo mining district, Baja California Sur, México. *Environ Earth Sci*, 75(11), 969.

- Herrera, V., Carrasco, C., Araneda, P., Varas, V. y Rojo, C. (2019). Riesgo ecológico potencial por arsénico en la desembocadura del río Loa, norte de Chile. *Rev int contam ambie*, 35(3), 609-622.
- Hiller, E., Petrak, M., Toth, R., Lalinska, B. y Jurkovic, B. (2013). Geochemical and mineralogical characterization of a neutral, low-sulfide/high-carbonate tailings impoundment, Markuovce, eastern Slovakia. *Environ. Sci. Pollut Res.*, 20, 7627-7642.
- Hindersmann, I. y Mansfeldt, T. (2014) Trace element solubility in a multimetal-contaminated soil as affected by redox conditions. *Water Air Soil Poll*, 225(10), 21-58.
- Hlavay, J., Prohaska, T., Weisz, M., Wenzel, W. y Stingeder, G. (2004). Determination of trace elements bound to soil and sediment fractions (IUPAC Technical Report). *Pure Appl Chem*, 76(2), 415-442.
- Huang, J. H. (2014). Impact of Microorganisms on arsenic biogeochemistry: A Review. *Water Air Soil Poll*, 225:1848
- Huang, Y. M. y Whang, C. W. (1998). Capillary electrophoresis of arsenic compounds with indirect fluorescence detection. *Electrop*, 19(12), 2140-2144.
- Hudson, K., Jamieson H. y Lottermoser, B. (2011) Mine wastes: past, present and future. *Elements*, 7(6), 375-380.
- Hudson, K., Jamieson, H., Charnock, J. y Macklin, M (2005). Arsenic speciation in waters and sediment of ephemeral floodplain pools, Rios Agrio–Guadamar, Aznalcollar, Spain. *Chem Geol*, 219, 175-192.
- Instituto Nacional de Estadística y Geografía (INEGI) (2014). Geología - Datos vectoriales escala 1:1000000 - descarga. Disponible en: <http://www3.inegi.org.mx/sistemas/biblioteca/ficha.aspx?upc=702825267612>, consultado el 18 de mayo del 2019.
- Jambor, J.J., Nordstrom, D.K., and Alpers, C.N. (2000) Metal-sulfate salts from sulfide mineral oxidation. In C.N. Alpers, J.L. Jambor, and D.K. Nordstrom, Eds., *Sulfate Minerals: Crystallography, Geochemistry, and Environmental Significance*, 40, p. 303–350. Mineralogical Society of America and Geochemical Society, Washington, D.C.
- Jambor, J.L. (1994) Mineralogy of sulfide-rich tailings and their oxidation products.
- Jambor, J.L. y Blowes, D.W. (1998). Theory and applications of mineralogy in environmental studies of sulfide-bearing mine waste. In: L.J. Cabri and D.J. Vaughan (Editors), *Short Course Handbook on Ore and environmental Mineralogy*. Mineralogical Society of Canada, Nepean, pp. 367-401.
- Jamieson, H. E., Walker, S. R., y Parsons, M. B. (2015). Mineralogical characterization of mine waste. *App Geochem*, 57, 85-105.
- Jerz, J. K. y Rimstidt, J. D. (2003). Efflorescent iron sulfate minerals: Paragenesis, relative stability, and environmental impact. *Am Miner*, 88(11-12), 1919-1932.
- Jiang, Z., Li, P., Wang, Y., Li, B., Deng, Y. y Wang, Y. (2014). Vertical distribution of bacterial populations associated with arsenic mobilization in aquifer sediments from the Hetao plain, Inner Mongolia. *Environ Earth Sci*, 71, 311–318.

- Johnson, D. y Hallberg, K. (2003). The microbiology of acidic mine waters. *Res in microb*, 154(7), 466-473.
- Keon, N. E., Swartz, C. H., Brabander, D. J., Harvey, C. y Hemond, H. F. (2001). Validation of an arsenic sequential extraction method for evaluating mobility in sediments. *Environ Sci Technol*, 35(13), 2778-2784.
- Kleinert, S., Muehe, E., Posth, N., Dippon, U. y Kappler, A. (2011). Biogenic Fe (III) minerals lower the efficiency of iron-mineral-based commercial filter systems for arsenic removal. *Environ Sci Technol*, 45(17), 7533-7541.
- Kosmulski, M. (2002). The pH-dependent surface charging and the points of zero charge. *J Colloid Interf Sci*, 253, 77-87.
- Labastida-Núñez, I., Lázaro, I., Celis, L., Razo-Flores, E., Cruz, R. y Briones-Gallardo, R. (2013). Kinetic of biogenic sulfide production for microbial consortia isolated from soils with different bioaccessible concentrations of lead. *Int J Environ Sci Te*, 10, 827-836.
- Lafferty, B. J. y Loeppert, R. H. (2005). Methyl arsenic adsorption and desorption behavior on iron oxides. *Environ Sci Technol*, 39 (7), 2120-2127.
- Larocque, A.C. y Rasmussen P. E. (1998) An overview of trace metals in the environment, from mobilization to remediation. *Environ Geol*, 33 (3), 85-91.
- Lázaro, I., Cruz, R., González, I. y Monroy, M. (1997). Electrochemical oxidation of arsenopyrite in acidic media. *Int J Miner Process*, 50(2), 63-75.
- Li, J., Wang, Y., Xie, X. y Su, C. (2012). Hierarchical cluster analysis of arsenic and fluoride enrichments in groundwater from the Datong basin, Northern China. *J Geochem Explor*, 118, 77-89.
- Liu, D., Sansalone, J. J. y Cartledge, F. K. (2004). Adsorption Characteristics of Oxide Coated Buoyant Media ($\rho_s < 1.0$) for Storm Water Treatment. I: Batch Equilibria and Kinetics. *J Environ Eng*, 130(4), 374-382.
- Loredó-Portales, R., Castillo-Michel, H., Aquilanti, G. y Rocha-Amador, D. (2017). Synchrotron based study of As mobility and speciation in tailings from a mining site in Mexico. *J Environ Chem Eng*, 5(1), 1140-1149.
- Lottermoser, B. (2010) Mine Wastes: Characterization, Treatment and Environmental. Impacts, 3rd edn. Springer-Verlag, Berlin. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-12419-8>.
- Lovley, D. (2006). Dissimilatory Fe (III)-and Mn (IV)-reducing prokaryotes. In *The prokaryotes* (pp. 635-658). Springer, New York, NY.
- Lumsdon, D. O. y Evans, L. J. (1994). Surface complexation model parameters for goethite (α -FeOOH). *J Colloid Inter Sci*, 164(1), 119-125.
- Ma, Y. y Lin, C. (2012). Arsenate immobilization associated with microbial oxidation of ferrous iron in complex acid sulfate water. *J Hazard Mater*, 217, 238-245.
- MacDonald, D. D., Ingersoll, C. G. y Berger, T. A. (2000). Development and evaluation of consensus-based sediment quality guidelines for freshwater ecosystems. *Arch environ con tox*, 39(1), 20-31.
- Majzlan, J., Dachs, E., Benisek, A., Plášil, J. y Sejkora, J. (2018). Thermodynamics, crystal chemistry and structural complexity of the $\text{Fe}(\text{SO}_4)(\text{OH})(\text{H}_2\text{O}) \times$ phases: $\text{Fe}(\text{SO}_4)(\text{OH})$,

- metahohmannite, butlerite, parabutlerite, amarantite, hohmannite, and fibroferrite. *Eur J Mineral*, 30(2), 259-275.
- Malatt, K.A. (1999). Bacterial oxidation of pure arsenopyrite by a mixed culture. In: R Amlis, A Ballester (Ed.) *Biohydrometallurgy and the Environment toward*.
 - Malik, A., Khan, Z., Mahmood, Q., Nasreen, S. y Bhatti, Z. (2009). Perspectives of low cost arsenic remediation of drinking water in Pakistan and other countries. *J Hazard Mater*, 168(1), 1-12.
 - Martin, C. (2000) Heavy metal trends in floodplain sediments and valley fill, River Lahn. Germany. *Catena*, 39(1):53-68.
 - Martínez-Arredondo, J.C., Ortega-Chávez, V.M. y Ramos-Arroyo, Y.R. (2013) Regional climatic indices for the Sierra Gorda of Guanajuato. *Acta Universitaria*, 23, 10–25.
 - Masscheleyn, P. H., Delaune, R. D., y Patrick Jr, W. H. (1991). Effect of redox potential and pH on arsenic speciation and solubility in a contaminated soil. *Envir sci tech*, 25(8), 1414-1419.
 - Mendoza, O. T., Hernández, M. A. A., Abundis, J. G. y Mundo, N. F. (2006). Geochemistry of leachates from the El Fraile sulfide tailings piles in Taxco, Guerrero, southern Mexico. *Environ Geochem health*, 28(3), 243-255.
 - Meng, X., Dupont, R.R., Sorensen, D.L., Jacobson, A.R. y McLean, J. (2016). Arsenic solubilization and redistribution under anoxic conditions in three aquifer sediments from a basin-fill aquifer in Northern Utah: the role of natural organic carbon and carbonate minerals. *Appl. Geochem*, 66, 250-263.
 - Miao , Z., Brusseau , M., Carroll , K. y Carre, C. (2012). Sulfate reduction in groundwater: characterization and applications for remediation. *Environ Geochem Health*, 34, 539–550.
 - Michel, F. M., Ehm, L., Antao, S. M., Lee, P. L., Chupas, P. J., Liu, G. y Parise, J. B. (2007). The structure of ferrihydrite, a nanocrystalline material. *Science*, 316(5832), 1726-1729.
 - Miranda-Gasca, M.A. (1978) Estudio geológico-geoquímico regional del área de Xichú. GTO. *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana*, 2, 101-106.
 - Mohan, D. y Pittman, C.U. (2007) Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents- a critical review. *J Hazard Mater*, 142(1), 1-53.
 - Mohapatra, D., Mishra, D., Rout, M. y Chaudhury, G. R. (2007). Adsorption kinetics of natural dissolved organic matter and its impact on arsenic (V) leachability from arsenic-loaded ferrihydrite and Al-ferrihydrite. *J Environ Sci Hlt*, 42(1), 81-88.
 - Mondal, P., Bhowmick , S., Chatterjee, D., Figoli, A. y Van der Bruggen, B. (2013). Remediation of inorganic arsenic ingroundwater for safe water supply: A critical assessment of technological solutions. *Chemosphere*, 92, 157–170
 - Montes-Ávila I., Espinosa-Serrano E., Castro-Larragoitia J., Lázaro I. y Cardona A. (2019) Chemical mobility of inorganic elements in stream sediments of a semiarid zone impacted by ancient mine residues. *App Geochem*, 100, 8–21.
 - Moore, J. N. y Luoma, S. N. (1990). Hazardous wastes from large-scale metal extraction. A case study. *Environ Sci Technol*, 24(9), 1278-1285.
 - Moore, J. N., Ficklin, W. H. y Johns, C. (1988). Partitioning of arsenic and metals in reducing sulfidic sediments. *Environ Sci Technol*, 22(4), 432-437.

- Morin, G., Rousse, G. y Elkaim, E. (2007). Crystal structure of tooeleite, $\text{Fe}_6(\text{AsO}_3)_4\text{SO}_4(\text{OH})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, a new iron arsenite oxyhydroxy-sulfate mineral relevant to acid mine drainage. *Am Miner*, 92(1), 193-197.
- Muehe, E. M., Morin, G., Scheer, L., Pape, P. L. y Esteve, I. (2016). Arsenic (V) incorporation in vivianite during microbial reduction of arsenic (V)-bearing biogenic Fe (III)(oxyhydr) oxides. *Environ Sci Technol*, 50(5), 2281-2291.
- Munz, I. A., Brandvoll, A., Haug, T. A., Iden, K., Smeets, R., Kihle, J. y Johansen, H. (2012). Mechanisms and rates of plagioclase carbonation reactions. *Geochim Cosmochim Acta*, 77, 27-51.
- Murciego, A., Álvarez-Ayuso, E., Pellitero, E., Rodríguez, M. y García-Sánchez, A. (2011). Study of arsenopyrite weathering products in mine wastes from abandoned tungsten and tin exploitations. *J Hazard Mater*, 186(1), 590-601.
- Naus, C., McCleskey, R., Nordstrom, D., Donohoe, L., Hunt, A., Paillet, F. y Morin, R. (2005). Questa Baseline and Pre-mining Groundwater-quality Investigation. Well Installation, Water-level Data, and Surface and Ground-water Geochemistry in the Straight Creek Drainage Basin, Red River Valley, New Mexico, 2001–2003. *US Geol. Surv. Sci. Invest.*
- Nava-Alonso, F. (2015) ¿Arsénico en agua potable? Ciencia y desarrollo. Instituto Politécnico Nacional, Centro de Investigación y de Estudios Avanzados, Saltillo, Coahuila. México, 34-39.
- Newman, D. K., Kennedy, E. K. y Coates, J. D. (1997). Dissimilatory arsenate and sulfate reduction in *Desulfotomaculum auripigmentum* sp. nov. *Arch Microbiol*, 168, 380–388.
- Nieto, J. M., Capitán, M. A., Sáez, R. y Almodóvar, G. R. (2003). Beudantite: a natural sink for As and Pb in sulphide oxidation processes. *Appl Earth Sci*, 112(3), 293-296.
- Nieva, N. E., Borgnino, L., Locati, F. y Garcia, M. G. (2016). Mineralogical control on arsenic release during sediment–water interaction in abandoned mine wastes from the Argentina Puna. *Sci Total Environ*, 550, 1141-1151.
- NMX-B-400-1970. Método de análisis químico para la determinación gravimétrica de azufre en minerales de Hierro. Dirección General de Normas. Secretaria de comercio y fomento industrial.
- Nordstrom, D. K., Majzlan, J. y Königsberger, E. (2014). Thermodynamic properties for arsenic minerals and aqueous species. *Rev Mineral Geochem*, 79(1), 217-255.
- Nordstrom, D.K. (2011) Hydrogeochemical processes governing the origin, transport and fate of major and trace elements from mine wastes and mineralized rock to surface waters. *Appl Geochem*, 26, 1777-1791.
- Nordstrom, D.K., 1982. Aqueous pyrite oxidation and the consequent formation of secondary iron minerals. In: J.A. Kittrick and D.S. Fanning (Editors), Acid sulfate weathering. *Soil Sci Soc Am J*, pp. 37-56.
- Nordstrom, D.K., Blowes, D.W. y Ptacek, C.J. (2015) Hydrogeochemistry and microbiology of mine drainage: An update. *Appl Geochem*, 57, 3-16.
- Nordstrom, D.K., McCleskey, R.B. y Ball, J.W. (2009) Sulfur geochemistry of hydrothermal waters in Yellowstone National Park: IV Acid–sulfate waters. *Appl Geochem*, 24, 191-207.
- Nriagu, J., Bhattacharya, P., Mukherjee, A. y Bundschuh, J. (2007) Arsenic in soil and groundwater: an over view. In: Bhattacharya (ed) Arsenic in Soil and Groundwater Environment. Elsevier, Amsterdam, 3–60.

- Nuttall, C. A. y Younger, P. L. (2002). Secondary minerals in the abandoned mines of Nenthead, Cumbria as sinks for pollutant metals. Geological Society, London, Special Publications, 198(1), 241-250.
- O'Day, P. A., Vlassopoulos, D., Root, R. y Rivera, N. (2004). The influence of sulfur and iron on dissolved arsenic concentrations in the shallow subsurface under changing redox conditions. *P Nat A Sci*, 101(38), 13703-13708.
- Ohtsuka, T., Yamaguchi, N., Makino, T., Sakurai, K., Kimura, K. y Kudo, K. (2013). Arsenic Dissolution from Japanese Paddy Soil by a Dissimilator y Arsenate-Reducing Bacterium *Geobacter* sp. OR-1. *Environ Sci Technol*, 47, 6263- 6271.
- Onstott T., Chan E. y Polizzotto M (2011) Precipitation of arsenic under sulfate reducing conditions and subsequent leaching under aerobic conditions. *Appl Geochem*, 26, 269–285
- Oremland, R. S., y Stolz, J. F. (2003). The ecology of arsenic. *Science*, 300(5621), 939-944.
- Osuna-Martínez, C. C., Armienta, M. A., Bergés-Tiznado, M. E. y Páez-Osuna, F. (2021). Arsenic in waters, soils, sediments, and biota from Mexico: An environmental review. *Sci. Tot. Envir*, 752, 142062.
- Otero, N., Soler, A. y Canals, À. (2008) Controls of $\delta^{34}\text{S}$ and $\delta^{18}\text{O}$ in dissolved sulphate: learning from a detailed survey in the Llobregat River (Spain). *Appl Geochem*, 23(5), 1166-1185.
- Paktunc, D. (2015). Phase Transformations In the System Fe–AsO₄–SO₄ and the Structure Of Amorphous Ferric Arsenate: Implications For Arsenic Stabilization In Mine Drainage and Industrial Effluents. *Can Mineral*, 53(5), 921-936.
- Paktunc, D. y Bruggeman, K. (2010). Solubility of nanocrystalline scorodite and amorphous ferric arsenate: Implications for stabilization of arsenic in mine wastes. *Appl Geochem*, 25(5), 674-683.
- Palmer, N. E. y Von-Wandruszka, R. (2010). Humic acids as reducing agents: the involvement of quinoid moieties in arsenate reduction. *Environ Sci Pollut Res*, 17(7), 1362-1370.
- Park, J. H., Han, Y. S. y Ahn, J. S. (2016). Comparison of arsenic co-precipitation and adsorption by iron minerals and the mechanism of arsenic natural attenuation in a mine stream. *Water Res*, 106, 295-303.
- Parks, G. A. (1967). Aqueous surface chemistry of oxides and complex oxide minemls. *Adv. Chem. Ser*, 67, 121-160.
- Patidar, S. K. y Tare, V. (2005). Effect of molybdate on methanogenic and sulfidogenic activity of biomass. *Bioresource Technol*, 96(11), 1215-1222.
- Pelallo-Martinez, N. A. (2006) Comportamiento químico del arsénico en sedimentos de sistemas acuáticos contaminados. Tesis de Maestría. UASLP.
- Pirajno, F., 2009. Hydrothermal Processes and Mineral Systems. Springer, New York.
- Plumlee, G.S., Smith, K.S., Montour, M.R., Ficklin, W.H., Mosier, E.L., 1999. Geologic controls on the composition of natural waters and mine waters draining diverse mineral-deposit types. In: Filipek, L.H., Plumlee, G.S. (Eds.), The Environmental Geochemistry of Mineral Deposits. Part B: Case Studies and Research Topics. Society of Economic Geologists, Littleton, CO, pp. 373–432.

- Puga, S., Sosa, M., Lebgue, T., Quintana, C. y Campos, A. (2006). Contaminación por metales pesados en suelo provocada por la industria minera: Heavy metals pollution in soils damaged by mining industry. *Ecología aplicada*, 5(2), 149-155.
- Puigdomenech, I., Colas, E., Grive, M., Campos, I. y García, D. (2014). A tool to draw chemical equilibrium diagrams using SIT: Applications to geochemical systems and radionuclide solubility. *Mater Res Soc Symp P*, 1665(1), 111-116.
- Rabus, R., Hansen, T.A. y Widdel, F. (2006). Dissimilatory Sulfate- and Sulfur Reducing Prokaryotes, in: Dr, M.D.P., Falkow, S., Rosenberg, E., Schleifer, K.-H., Stackebrandt, E. (Eds.), *The Prokaryote Springer New York*, (659- 768).
- Ramos-Arroyo, Y. R. y Siebe-Grabach, C. D. (2006). Estrategia para identificar jales con potencial de riesgo ambiental en un distrito minero: estudio de caso en el Distrito de Guanajuato, México. *Rev Mex Cien Geol*, 23, 54–74.
- Ramos-Arroyo, Y. R., Ledesma, R. y Grabach, C. (2004). Características geológicas y mineralógicas e historia de extracción del distrito de Guanajuato, México. Posibles escenarios geoquímicos para los residuos mineros. *Rev Mex Cien Geol*, 21, 268–284.
- Ramos-Arroyo, Y. R., Martínez Arredondo, J. C., Ortega Chávez, V. M., Piñón Pérez, I., y González Olvera, Á. (2016). Descripción del potencial de aprovechamiento hídrico y de riesgos hidrológicos en el municipio de Xichú, NE del estado de Guanajuato. *Acta Universitaria*, 26(2), 7-21.
- Ramos-Arroyo, Y.R., Guerrero-Aguilar, A., Cano-Rodriguez, I., Gutierrez-Valtierra, M. y Miranda, R. (2017) Arsenic Liberation from Mine Wastes Derived of Skarn Deposits at Sierra Madre Oriental, México. *Proced Earth Plan Sc*, 17, 833-836.
- Rawlings, D.E. (2002). Heavy metal mining using microbes. *Annu Rev Microbiol*, 56, 65-91
- Razo, I., Carrizales, L., Castro, J., Díaz, F. y Monroy, M. (2004). Arsenic and heavy metal pollution of soil, water and sediments in a semi-arid climate mining área in Mexico. *Water Air Soil Poll*, 152, 129-152.
- Regenspurg, S., y Peiffer, S. (2005). Arsenate and chromate incorporation in schwertmannite. *Appl Geochem*, 20(6), 1226-1239.
- Reimann C, Garrett RG (2005) Geochemical background-concept and reality. *Sci Total Environ*, (3), 12–27.
- Richardson, G.M., Bright, D.A., Dodd, M., (2006). Do current standards of practice in Canada measure what is relevant to human exposure at contaminated sites? II: oral bioaccessibility of contaminants in soil. *Hum Ecol Risk Assess*, 12, 606- 616.
- Rios-Valenciana, E. E., Briones-Gallardo, R., Cházaro-Ruiz, L. F, Martínez-Villegas, N. y Celis, L. B. (2017). Role of indigenous microbiota from heavily contaminated sediments in the bioprecipitation of arsenic. *J Hazard Mater*, 339, 14-21.
- Rios-Valenciana, E. E., Briones-Gallardo, R., Chazaro-Ruiz, L. F., Lopez-Lozano, N. E., Sierra-Alvarez, R. y Celis, L. B. (2020). Dissolution and final fate of arsenic associated with gypsum, calcite, and ferrihydrite: Influence of microbial reduction of As(V), sulfate, and Fe (III). *Chemosphere*, 239, 124823.

- Rittmann, B. E. y McCarty, P. L. (2012). Environmental biotechnology: principles and applications. Tata McGraw-Hill Education.
- Rochette EA, Li GC, Fendorf SE (1998) Stability of arsenate minerals in soil under biotically generated reducing conditions. *Soil Sci Soc Am J*, 62(6), 1530-1537.
- Rodríguez-Freire, L., Moore, S. E., Sierra-Alvarez, R., Root, R. A., Chorover, J. y Field, J. A. (2016). Arsenic remediation by formation of arsenic sulfide minerals in a continuous anaerobic bioreactor. *Biotechnol and bioen*, 113(3), 522-530.
- Rodríguez-Hernández, A., Lázaro, I., Razo, I. y Briones-Gallardo, R. (2021). Geochemical and mineralogical characterization of stream sediments impacted by mine wastes containing arsenic, cadmium and lead in North-Central Mexico. *J Geochem Explor*, 221, 106707.
- Roine, A. (2006). HSC Chemistry 6.0. Outokumpu Technology, Pori, Finland.
- Romero, F. M., Armienta, M. A. y González-Hernández, G. (2007). Solid-phase control on the mobility of potentially toxic elements in an abandoned lead/zinc mine tailings impoundment, Taxco, Mexico. *App Geochem*, 22(1), 109-127.
- Romero, F. M., Armienta, M. A., Villaseñor, G. y González, J. L. (2008). Mineralogical constraints on the mobility of arsenic in tailings from Zimapán, Hidalgo, Mexico. *Int J Environ Pollut*, 26, 23-40.
- Romero, F. M., Prol-Ledesma, R. M., Canet, C., Alvares, L. N. y Pérez-Vázquez, R. (2010). Acid drainage at the inactive Santa Lucia mine, western Cuba: Natural attenuation of arsenic, barium and lead, and geochemical behavior of rare earth elements. *App Geochem*, 25(5), 716-727.
- Roussel, C., Néel, C. y Bril, H. (2000). Minerals controlling arsenic and lead solubility in an abandoned gold mine tailings. *Science of the total environment*, 263(1-3), 209-219.
- Salas Megchún, E. F. (2014). Geoquímica y mineralogía de jales en mina Aurora, Xichú, Guanajuato. Tesis para obtener el grado de maestro en Ciencias de la Tierra. Universidad Nacional Autónoma de México: México.
- Sánchez España, J., Pamo, E. L., Santofimia, E., Aduvire, O., Reyes, J. y Barettino, D. (2005). Acid mine drainage in the Iberian Pyrite Belt (Odiel river watershed, Huelva, SW Spain): geochemistry, mineralogy and environmental implications. *Applied geochemistry*, 20(7), 1320-1356..
- Sánchez-González JA (2003) Inventario físico de los recursos minerales del municipio de Xichú, GTO. Consejo de recursos minerales-Dirección de minas de Guanajuato, Pachuca
- SEMARNAT (2020) Informe de generación de residuos peligroso, Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales. [http://dgeiawf.semarnat.gob.mx:8080/ibi_apps/WFServlet?IBIF_ex=D3_SITIOS03_01&IBIC_user=dgeia_mce&IBIC_pass=dgeia_mce&NOMBREENTIDAD=*\)](http://dgeiawf.semarnat.gob.mx:8080/ibi_apps/WFServlet?IBIF_ex=D3_SITIOS03_01&IBIC_user=dgeia_mce&IBIC_pass=dgeia_mce&NOMBREENTIDAD=*)).
- SGM (2001) Carta geoquímica por arsénico Xichú F14-C36 Guanajuato. Servicios Geológicos Mineros S.A de C.V. Ed. Servicio Geológico mexicano. Secretaria de Economía. Pachuca, Hgo.
- SGM (2002) Carta geoquímica por arsénico El Carricillito F14-C37 GTO., QRO. Y S.L.P. Servicios Geológicos Mineros S.A de C.V. Secretaria de Economía. Pachuca, Hgo.
- SGM (2017) Servicio Geológico Mexicano. Anuario Estadístico de la Minería Mexicana 2015. Panorama Minero de México (334-338).

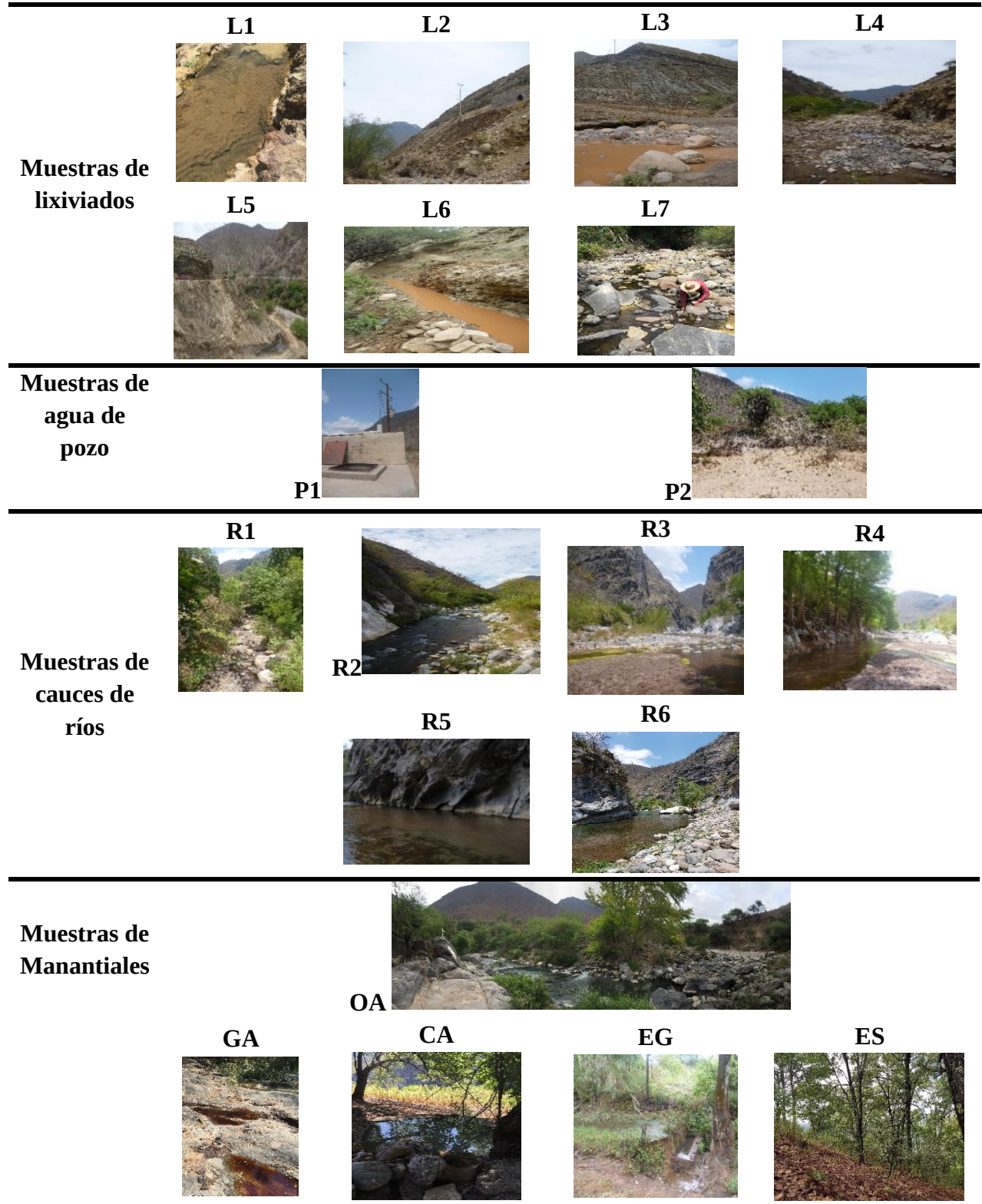
- Shi, M., Min, X., Ke, Y., Lin, Z., Yang, Z., Wang, S. y Wei, Y. (2021). Recent progress in understanding the mechanism of heavy metals retention by iron (oxyhydr) oxides. *Sci. Tot. Envir*, 752, 141930.
- Silver, S. y Phung, L. T. (2005). Genes and enzymes involved in bacterial oxidation and reduction of inorganic arsenic. *Appl Environ Microb*, 71(2), 599-608.
- Sistema Informático de Sitios Contaminados (SISCO) (2017) Dirección General de Gestión Integral de Materiales y Actividades Riesgosas, SEMARNAT México.
- Smedley, P.L. y Kinniburgh D.G. (2002) A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Appl Geochem*, 17(5), 517-568.
- Smith, K. S. y Huyck, H. L. (1999). An Overview of the Abundance, Relative Mobility, Bioavailability, and Human Toxicity of Metals. In *The Environmental Geochemistry of Mineral Deposits* (29–70). Denver, CO: Society of Economic Geologist.
- Sør, H. U., Postma, D., Jakobsen, R. y Larsen, F. (2008). Sorption and desorption of arsenate and arsenite on calcite. *Geochim Cosmochim Acta*, 72(24), 5871-5884.
- Soda, S., Yamamura, S., Zhou, H., Ike, M. y Fujita, M. (2006). Reduction Kinetics of As(V) to As(III) by a Dissimilatory Arsenate-Reducing Bacterium, *Bacillus* sp. SF-1. *Biotechnol ad bioen*, 93(4), 812-815.
- Straub, K. L., Benz, M. y Schink, B. (2001). Iron metabolism in anoxic environments at near neutral pH. *FEMS microbiol ecol*, 34(3), 181-186.
- Stumm, W. (1992). Chemistry of the solid-water interface: processes at the mineral-water and particle-water interface in natural systems.
- Stumm, W. y Morgan, J. J. (1996). Aquatic chemistry: chemical equilibria and rates in natural waters (126). John Wiley y Sons.
- Szyrkiewicz, A., Goff, F., Vaniman, D. y Pribil, M. J. (2019). Sulfur cycle in the Valles Caldera volcanic complex, New Mexico–Letter 1: Sulfate sources in aqueous system, and implications for S isotope record in Gale Crater on Mars. *Earth Planet Sc Lett*, 506, 540-551.
- Tello-Vázquez, J. (2010) Xichú. Colección de monografías municipales de Guanajuato, Dávalos Hermanos S.A. de C.V- Gobierno del Estado de Guanajuato, León.
- Tessier, A., Campbell, P.G. y Bisson, M. (1979). Sequential extraction procedure for speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry* 51, 844– 851.
- Trivedi, P., Axe, L., y Dyer, J. (2001). Adsorption of metal ions onto goethite: single-adsorbate and competitive systems. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 191(1-2), 107-121.
- Tsai, S. L., Singh, S. y Chen, W. (2009). Arsenic metabolism by microbes in nature and the impact on arsenic remediation. *Curr Opin Biotech*, 20(6), 659-667.
- UNEP (United Nations Environment Programme), 2000. Mining and sustainable development II. Challenges and perspectives, Industry and Environment, 23, 95.
- Villalobos, M. y Leckie, J. O. (2000). Carbonate adsorption on goethite under closed and open CO₂ conditions. *Geoch Cosmo Acta*, 64(22), 3787-3802.
- Villalobos, M., García-Payne, D., López-Zepeda, J., Cenicerós-Gómez, A. y Gutiérrez-Ruiz, M. (2010). Natural arsenic attenuation via metal arsenate precipitation in soils contaminated with

- metallurgical wastes: I. Wet chemical and thermodynamic evidence. *Aquat geochem*, 16(2), 225-250.
- Vitòria, L., Otero, N., Soler, A. y Canals, À. (2004). Fertilizer characterization: isotopic data (N, S, O, C, and Sr). *Environ Sci Technol*, 38(12), 3254-3262.
 - Volke-Sepulveda T., Velazco-Trejo J., De la Rosa-Perez D. y Ramirez-Islas M. (2005) Evaluación de tecnologías para remediación de suelos contaminados con metales pesados. Etapa II. Dirección de Investigación en Residuos y Sitios Contaminados Subdirección de Investigación en Sitios Contaminados y Sustancias Tóxicas. SEMARNAT 2006.
 - Wang, S. y Zhao, X. (2009). On the potential of biological treatment for arsenic contaminated soils and groundwater. *J Environ Manage*, 90, 2367–2376.
 - Wasteneys G.M. (1922) Archivo técnico: Minas Aurora y Anexas Xichu, Gto. Consejo de recursos mineros. Servicio Geológico Mexicano. Accessed: August 14. 2020. https://mapserver.sgm.gob.mx/informes/textos/T1122WAGM0002_01.pdf
 - Watling, H.R. (2006). The bioleaching of sulphide minerals with emphasis on cooper sulphides—A review. *Hydrometallurgy*, 84, 81-108.
 - Webster, J.G., Nordstrom, D.K., Smith, K.S., (1994). Transport and natural attenuation of Cu, Zn, As, and Fe in the acid mine drainage of Leviathan and Bryant creeks. In: Alpers, C.N., Blowes, D.W. (Eds.), *The Environmental Geochemistry of Sulfide oxidation*. *Am. Chem. Soc. Symp. Ser.* Washington, DC, 244-260.
 - Weng, L., Van Riemsdijk, W. H. y Hiemstra, T. (2009). Effects of fulvic and humic acids on arsenate adsorption to goethite: experiments and modeling. *Environ Sci Technol*, 43(19), 7198-7204.
 - Whitney DL, Evans BW (2010) Abbreviations for names of rock-forming minerals. *Am Miner*, 95, 185-187
 - WHO Environmental Health Criteria 234 (2006) Arsenic. IPCS International Programme on Chemical Safety. Geneva.
 - WHO World Health Organization (2017) Guidelines for drinking-water quality: 4th edn. World Health Organization, Geneva
 - Wolkersdorfer, C., Nordstrom, D.K., Beckie, R.D., Cicerone, D.S., Elliot, T. y Valente, T. (2020) Guidance for the integrated use of hydrological, geochemical, and isotopic tools in mining operations. *Min Wat Environ* 39:204-228.
 - World Health Organization (WHO) (1993) Guidelines for Drinking-Water Quality International Programme on Chemical Safety. United Nations Environment Programme. World Health Organization.
 - Xia, D., Ye, H., Xie, Y., Yang, C., Chen, M. y Lu, G. (2017). Isotope geochemistry, hydrochemistry, and mineralogy of a river affected by acid mine drainage in a mining area, South China. *RSC advances*, 7(68), 43310-43318.
 - Younger, P., Banwart, S. y Hedin, R. (2002) *Mine water—hydrology, pollution, remediation*. Kluwer, Dordrecht.

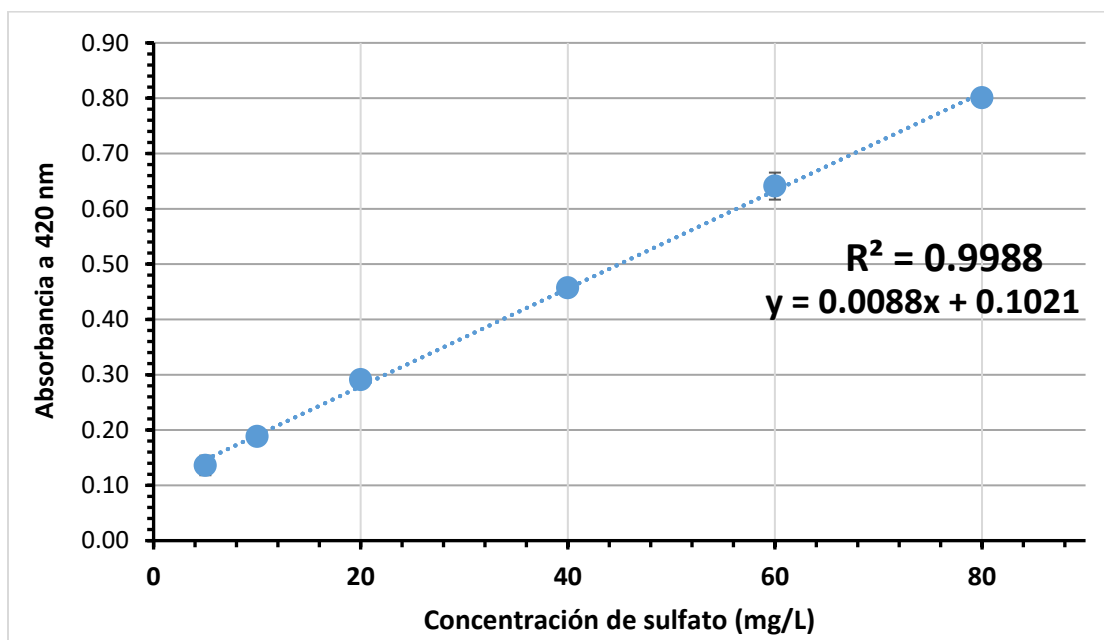
- Zhang, J., Ma, T., Yan, Y., Xie, X., Abass, O. K., Liu, C. y Wang, Z. (2018). Effects of Fe-S-As coupled redox processes on arsenic mobilization in shallow aquifers of Datong Basin, northern China. *Environ Poll*, 237, 28-38.
- Zhi-Guang, L. (1985). Oxidation–Reduction Potential, in Tian-ren Y. (ed.): Physical Chemistry of Paddy Soils. Science Press. SpringerVerlag, Beijing, China, 1-26.
- Zhiyuan, W., Dengfeng, W., Huiping, Z. y Zhiping, Q. (2011) Assessment of soil heavy metal pollution with principal component analysis and geoaccumulation index. *Procedia Environ Sci*, 10, 1946-1952.
- Zhou, J., Zhang, Y., Zhou, A., Liu, C., Cai, H. y Liu, Y. (2016). Application of hydrochemistry and stable isotopes ($\delta^{34}\text{S}$, $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{37}\text{Cl}$) to trace natural and anthropogenic influences on the quality of groundwater in the piedmont region, Shijiazhuang, China. *App. Geochem*, 71, 63-72.
- Zhu, Y., Wei, W., Tang, S., Zhu, Z., Yan, Q., Zhang, L. y Deng, H. (2021). A comparative study on the dissolution and stability of beudantite and hidalgoite at pH 2–12 and 25–45° C for the possible long-term simultaneous immobilization of arsenic and lead. *Chemosphere*, 263, 128386
- Zota, A. R., Willis, R., Jim, R., Norris, G. A., Shine, J. P., Duvall, R. M. y Spengler, J. D. (2009). Impact of mine waste on airborne respirable particulates in northeastern Oklahoma, United States. *J Air Was Manag Ass*, 59(11), 1347-1357.
- Zúñiga, F. B., (1999). Introducción al estudio de la contaminación del suelo por metales pesados. ISBN-968-7556-82X .

Anexos

Anexo 1. Fotografías de las muestras de agua recolectados en el área de estudio.



Anexo 2. Curva de calibración para determinación del ion SO_4^{2-} por la técnica espectrofotométrica de precipitación de sulfato de bario.



Anexo 3. Desarrollo de fórmulas para el cálculo del valor de componente principal VCP para cada muestra de agua, suelos y sedimentos recolectadas en el sitio de estudio (Zhiyuan *et al.*, 2011).

Ecuaciones para calcular el valor Z_i :

$$Z_i = \sum_j^m Ev_{ij} * var_j^{\frac{1}{2}}$$

$$Z_1 = -0.278 \text{ pH}^{1/2} + 0.081 \text{ E}_H^{1/2} - 0.07 [\text{DO}]^{1/2} + 0.312 [\text{EC}]^{1/2} + 0.237 [\text{Ca}^{2+}]^{1/2} + 0.062 [\text{Mg}^{2+}]^{1/2} + 0.201 [\text{Na}^+]^{1/2} + 0.066 [\text{K}^+]^{1/2} + 0.187 [\text{Cl}^-]^{1/2} - 0.244 [\text{HCO}_3^-]^{1/2} - 0.124 [\text{CO}_3^{2-}]^{1/2} + 0.228 [\text{SO}_4^{2-}]^{1/2} + 0.192 [\text{NO}_3^-]^{1/2} + 0.096 [\text{Si}^{\text{Tot}}]^{1/2} + 0.076 [\text{As}^{\text{Tot}}]^{1/2} + 0.295 [\text{Al}^{3+}]^{1/2} + 0.297 [\text{Cu}^{2+}]^{1/2} + 0.293 [\text{Fe}^{\text{Tot}}]^{1/2} + 0.156 [\text{Pb}^{\text{Tot}}]^{1/2} + 0.088 [\text{Sr}^{2+}]^{1/2} + 0.296 [\text{Zn}^{2+}]^{1/2} + 0.042 [\text{Hg}^{\text{Tot}}]^{1/2} + 0.282 [\text{Ti}^{\text{Tot}}]^{1/2} + 0.149 [\text{Sb}^{\text{Tot}}]^{1/2} + 0.108 [\text{Se}^{\text{Tot}}]^{1/2}$$

$$Z_2 = 0.092 \text{ pH}^{1/2} - 0.101 \text{ E}_H^{1/2} - 0.132 [\text{DO}]^{1/2} - 0.021 [\text{EC}]^{1/2} + 0.237 [\text{Ca}^{2+}]^{1/2} + 0.107 [\text{Mg}^{2+}]^{1/2} + 0.333 [\text{Na}^+]^{1/2} + 0.365 [\text{K}^+]^{1/2} + 0.106 [\text{Cl}^-]^{1/2} + 0.104 [\text{HCO}_3^-]^{1/2} + 0.323 [\text{CO}_3^{2-}]^{1/2} + 0.312 [\text{SO}_4^{2-}]^{1/2} - 0.163 [\text{NO}_3^-]^{1/2} + 0.11 [\text{Si}^{\text{Tot}}]^{1/2} + 0.332 [\text{As}^{\text{Tot}}]^{1/2} - 0.136 [\text{Al}^{3+}]^{1/2} - 0.11 [\text{Cu}^{2+}]^{1/2} - 0.148 [\text{Fe}^{\text{Tot}}]^{1/2} + 0.018 [\text{Pb}^{\text{Tot}}]^{1/2} + 0.415 [\text{Sr}^{2+}]^{1/2} - 0.098 [\text{Zn}^{2+}]^{1/2} - 0.016 [\text{Hg}^{\text{Tot}}]^{1/2} - 0.126 [\text{Ti}^{\text{Tot}}]^{1/2} + 0.044 [\text{Sb}^{\text{Tot}}]^{1/2} - 0.161 [\text{Se}^{\text{Tot}}]^{1/2}$$

$$Z_3 = 0.047 \text{ pH}^{1/2} - 0.432 \text{ E}_H^{1/2} - 0.08 [\text{DO}]^{1/2} - 0.051 [\text{EC}]^{1/2} - 0.101 [\text{Ca}^{2+}]^{1/2} - 0.128 [\text{Mg}^{2+}]^{1/2} + 0.019 [\text{Na}^+]^{1/2} - 0.023 [\text{K}^+]^{1/2} + 0.231 [\text{Cl}^-]^{1/2} - 0.109 [\text{HCO}_3^-]^{1/2} + 0.028 [\text{CO}_3^{2-}]^{1/2} + 0.002 [\text{SO}_4^{2-}]^{1/2} + 0.115 [\text{NO}_3^-]^{1/2} - 0.389 [\text{Si}^{\text{Tot}}]^{1/2} - 0.035 [\text{As}^{\text{Tot}}]^{1/2} - 0.083 [\text{Al}^{3+}]^{1/2} - 0.092 [\text{Cu}^{2+}]^{1/2} - 0.061 [\text{Fe}^{\text{Tot}}]^{1/2} + 0.375 [\text{Pb}^{\text{Tot}}]^{1/2} + 0.022 [\text{Sr}^{2+}]^{1/2} - 0.091 [\text{Zn}^{2+}]^{1/2} - 0.3 [\text{Hg}^{\text{Tot}}]^{1/2} - 0.035 [\text{Ti}^{\text{Tot}}]^{1/2} + 0.421 [\text{Sb}^{\text{Tot}}]^{1/2} + 0.326 [\text{Se}^{\text{Tot}}]^{1/2}$$

$$Z_4 = 0.182 \text{ pH}^{1/2} - 0.179 \text{ E}_H^{1/2} - 0.293 [\text{DO}]^{1/2} - 0.006 [\text{EC}]^{1/2} + 0.252 [\text{Ca}^{2+}]^{1/2} + 0.522 [\text{Mg}^{2+}]^{1/2} - 0.226 [\text{Na}^+]^{1/2} - 0.252 [\text{K}^+]^{1/2} - 0.116 [\text{Cl}^-]^{1/2} + 0.36 [\text{HCO}_3^-]^{1/2} + 0.013 [\text{CO}_3^{2-}]^{1/2} + 0.074 [\text{SO}_4^{2-}]^{1/2} - 0.23 [\text{NO}_3^-]^{1/2} - 0.055 [\text{Si}^{\text{Tot}}]^{1/2} + 0.01 [\text{As}^{\text{Tot}}]^{1/2} + 0.11 [\text{Al}^{3+}]^{1/2} + 0.107 [\text{Cu}^{2+}]^{1/2} + 0.012 [\text{Fe}^{\text{Tot}}]^{1/2} + 0.132 [\text{Pb}^{\text{Tot}}]^{1/2} - 0.07 [\text{Sr}^{2+}]^{1/2} + 0.144 [\text{Zn}^{2+}]^{1/2} - 0.251 [\text{Hg}^{\text{Tot}}]^{1/2} + 0.201 [\text{Ti}^{\text{Tot}}]^{1/2} - 0.132 [\text{Sb}^{\text{Tot}}]^{1/2} + 0.075 [\text{Se}^{\text{Tot}}]^{1/2}$$

$$Z_5 = 0.21 \text{ pH}^{1/2} - 0.016 \text{ E}_H^{1/2} - 0.266 [\text{DO}]^{1/2} - 0.062 [\text{EC}]^{1/2} - 0.012 [\text{Ca}^{2+}]^{1/2} - 0.4 [\text{Mg}^{2+}]^{1/2} - 0.043 [\text{Na}^+]^{1/2} + 0.231 [\text{K}^+]^{1/2} - 0.37 [\text{Cl}^-]^{1/2} + 0.092 [\text{HCO}_3^-]^{1/2} + 0.376 [\text{CO}_3^{2-}]^{1/2} - 0.05 [\text{SO}_4^{2-}]^{1/2} + 0.18 [\text{NO}_3^-]^{1/2} + 0.307 [\text{Si}^{\text{Tot}}]^{1/2} - 0.287 [\text{As}^{\text{Tot}}]^{1/2} + 0.05 [\text{Al}^{3+}]^{1/2} + 0.086 [\text{Cu}^{2+}]^{1/2} + 0.115 [\text{Fe}^{\text{Tot}}]^{1/2} + 0.142 [\text{Pb}^{\text{Tot}}]^{1/2} - 0.037 [\text{Sr}^{2+}]^{1/2} + 0.08 [\text{Zn}^{2+}]^{1/2} - 0.353 [\text{Hg}^{\text{Tot}}]^{1/2} + 0.157 [\text{Ti}^{\text{Tot}}]^{1/2} + 0.012 [\text{Sb}^{\text{Tot}}]^{1/2} - 0.108 [\text{Se}^{\text{Tot}}]^{1/2}$$

Ecuaciones para VCP:

$$VCP_{Sk} = \sum_i^{m=5} \frac{Z_{isk} * Eg_i}{\sum_j^{n=5} Eg_j}$$

$$VCP_{S1} = Z_{1S1} \times 9.77 / (9.77 + 4.06 + 3.30 + 1.86 + 1.53) + Z_{2S1} \times 4.06 / (9.77 + 4.06 + 3.30 + 1.86 + 1.53) + Z_{3S1} \times 3.3 / (9.77 + 4.06 + 3.30 + 1.86 + 1.53) + Z_{4S1} \times 1.86 / (9.77 + 4.06 + 3.30 + 1.86 + 1.53) + Z_{5S1} \times 1.53 / (9.77 + 4.06 + 3.30 + 1.86 + 1.53)$$

$$VCP_{S1} = Z_{1S1} \times 9.77 / (20.5) + Z_{2S1} \times 4.06 / (20.5) + Z_{3S1} \times 3.3 / (20.518.79) + Z_{4S1} \times 1.86 / (20.5) + Z_{5S1} \times 1.53 / (120.5)$$

$$VCP_{S1} = 0.4755 Z_{1S1} + 0.197 Z_{2S1} + 0.1608 Z_{3S1} + 0.0907 Z_{4S1} + 0.0749 Z_{5S1}$$

Anexo 4. Ubicación y fotografías de los depósitos de residuos mineros (AMWD) presentes en la zona de la mina La Aurora, Xichú Guanajuato, México.

Depósito	Coordenadas (UTM)		Fotografías
	X	Y	
AMWD1	392742	2358724	  
AMWD2	392972	2359161	  
AMWD3	392898	2359056	 
AMWD4	392958	2359158	 

Anexo 5. Fotografías de muestras de núcleos tomados en AMWD4 y muestras de la pared de AMWD1 y AMWD4 recolectadas en el área de estudio.

Muestras	Características	Profundidad (cm)	
Núcleo 1 tomado en terraza del AMWD4			
N1-HA	Horizonte A	0 - 37	
N1-HB	Horizonte B	37 - 70	
N1-HC	Horizonte C	70 - 100	
Núcleo 2 tomado de la terraza del AMWD4			
N2-HA	Horizonte A	0 - 30	
N2-HB	Horizonte B	30 - 70	
N2-HC	Horizonte C	70 - 100	
Núcleo 3 tomado de la terraza del AMWD4			
N3-HA	Horizonte A	0 - 21	
N3-HB	Horizonte B	21 a 36	

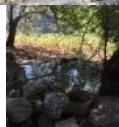
Muestras sobre la pared de AMWD1		
PD1.1 Fracción roja	PD1.2 Fracción negra	PD1.3 Fracción amarilla
		
Muestras sobre la pared de AMWD4		
PD4.1 Fracción roja	PD4.2 Fracción negra	PD4.3 Fracción amarilla
		

Anexo 6. Fotografías de muestras de sedimentos recolectadas sobre el cauce del río Xichú y otras áreas de interés para este estudio.

Sedimentos debajo de los AMWD		
SD2	SD3	SD4
Sedimento al pie de AMWD2	Sedimento al pie de AMWD3	Sedimento al pie de AMWD4
		
Muestras de sedimentos sobre el cauce del río Xichú		
S1	S2	S3
Sedimento a 850 m del AMWD4	Sedimento a 1 200 m de AMWD4	Sedimento sobre río Xichú (puente Adjuntas)
		
S4	S5	S5.1
Sedimento tomado aguas arriba de S3 (Zona de finos)	Sedimento sobre el río Xichú. Recolección transversal (Adjuntas)	Sedimento sobre el cauce del río Xichú. Recolección longitudinal, Adjuntas
		
S6	S7	S8
Aguas abajo de S5, cerca de la virgen.	Muestra sobre el cauce próximo a la localidad Llanetes (El capulín).	Zona de acumulación (parcela, terraza) antes de S9
		
S9	S10	CS9
Muestra sobre el cauce del río Xichú-Adjuntas. Próximo a la localidad Noria del Maltrato	Zona de acumulación (parcela) mediciones en pared y terrazas- después de S9	Costras superficiales sobre los sedimentos, producto de procesos de desecación
		
Muestras después de confluencia con río Guamúchil		
S11	CS11	S12

Sedimento sobre La Laja (Confluencia entre río Xichú- Adjuntas y Guamúchil)	Costra tomada sobre el río la Laja cerca del punto S11	Muestra sobre el cauce del río Guamúchil
		
S13	S14	S15
Sedimento próximo a la comunidad la Laja-camino al Ojo de agua	Sedimento en la parte de la curva antes de llegar al ojo de agua	Sedimento tomada 850 m aguas arriba del Ojo de agua
		
S16	S17	
Sedimento a 400 m del manantial El Ojo de Agua	Sedimento a 150 m del manantial El Ojo de Agua	
		
Muestras de sedimentos de otras áreas		
S18	S19	
Sedimento tomado en el cauce del río Santa María	Sedimento recolectado en manantial El Gato	
		

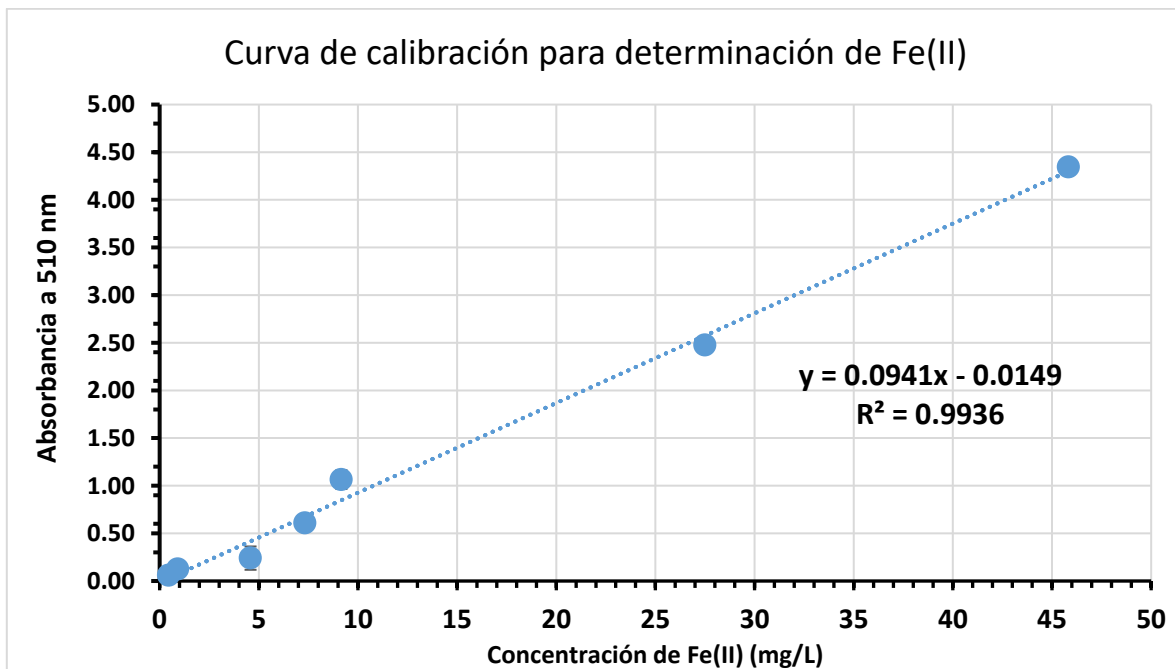
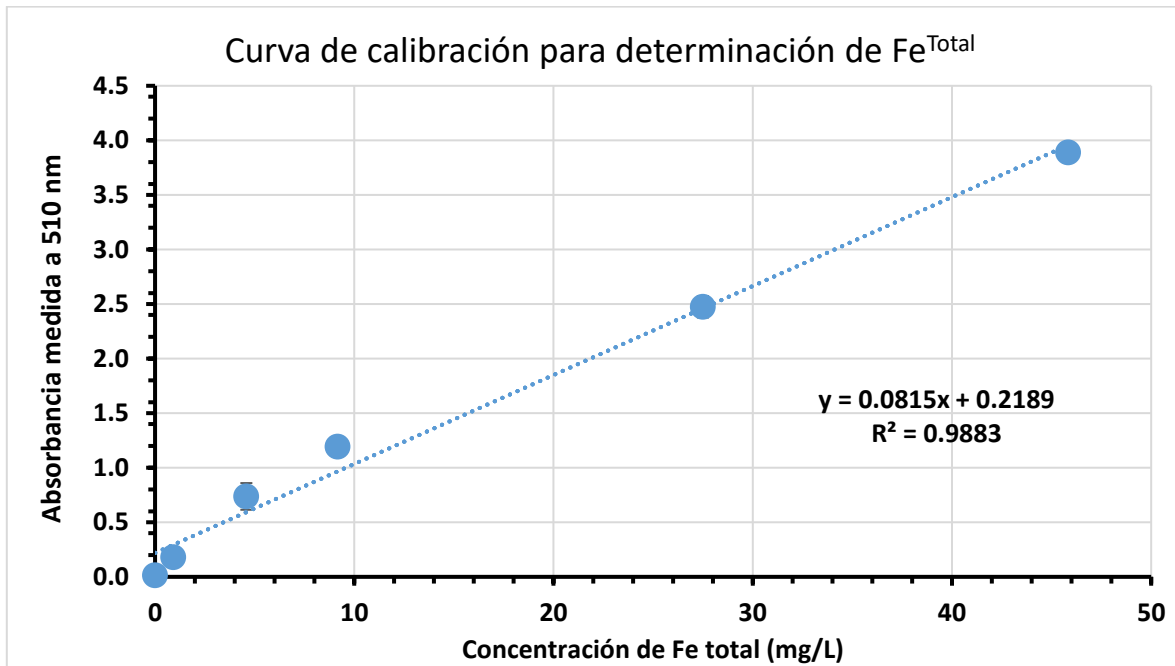
Anexo 7. Características de los sitios donde se recolectaron las muestras para realizar el aislamiento microbiano. Estas muestras se utilizaron para evaluar las actividades metabólicas reductoras de hierro, arsénico y sulfato.

Etiqueta	Características del sitio	
SCD1	Muestra de sedimento tomada en el AMWD1	
SCD2	Muestra de sedimento tomada al pie del AMWD2	
SCD4	Muestra de sedimento tomada entre AMWD2 y AMWD4	
SCM1	Sedimento del manantial Guayaba Agria	
SCM2	Sedimento del manantial El Carricillito	
SCS1	Sedimento del cauce del río Xichú-Guamúchil, punto DP9, después de la comunidad La Laja	

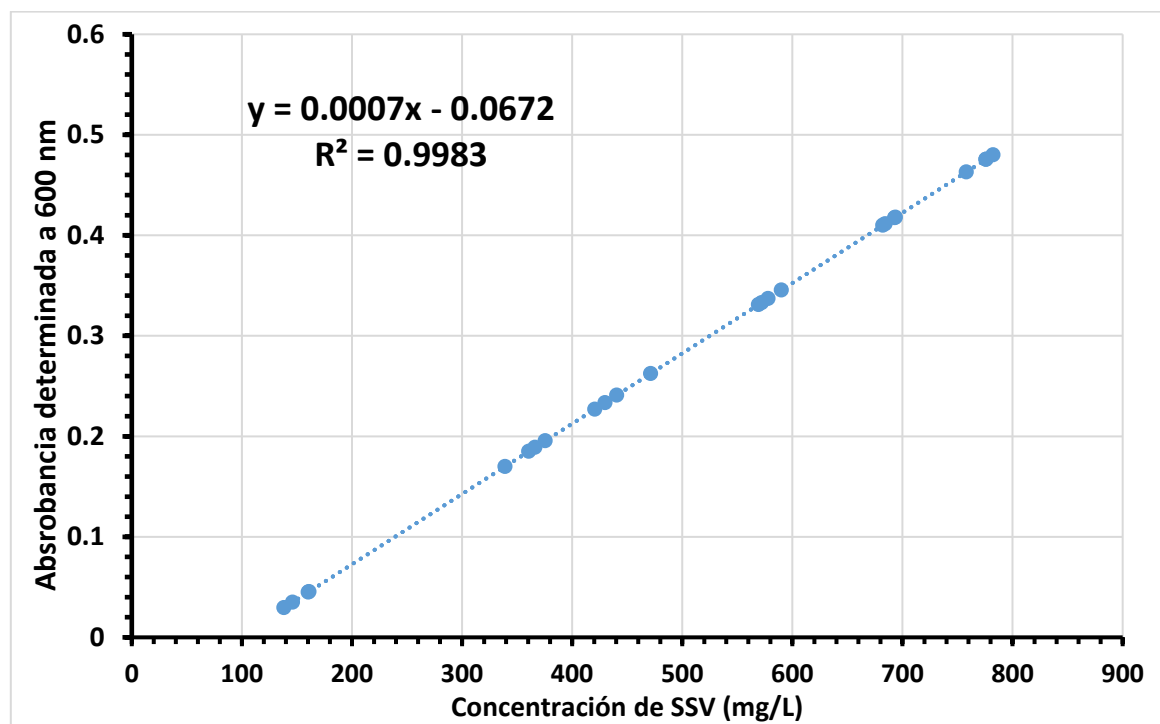
Fotografías de los sitios de aislamiento de los consorcios microbianos usados en los SAM

Muestras de donde se aisló CD1	Muestra de donde se aisló CD2
  	  

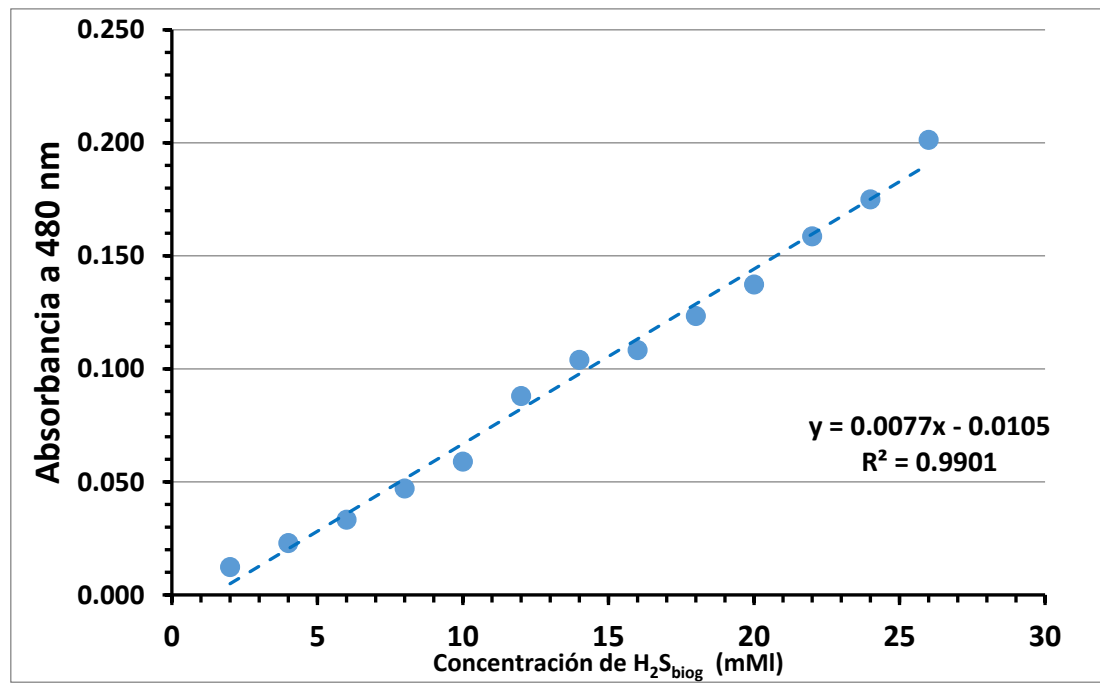
Anexo 8. Curvas de calibración para determinación del Fe total y determinación de Fe(II) por método espectrofotométrico usando fenantrolina.



Anexo 9. Curvas de calibración para determinación de biomasa en forma de SSV usada durante la preparación de los SAM.



Anexo 10. Curva de calibración para determinación del H_2S_{biog} por la técnica espectrofotométrica.



Anexo 11. Fases minerales presentes en muestras sólidas del área de estudio.

Simbolo ¹	Nombre	Fórmula química	Zona de estudio		Rango de índices de saturación ²
Minerales ganga			AMWD4	Sedimentos	
Qz	Cuarzo	SiO ₂	✓	✓	
Als	Aluminosilicatos	K (Al Si ₃ O ₈)	✓	✓	
Cal	Calcita	CaCO ₃		✓	-0.8 to -1.2
Fases primarias					
L	Lautita	CuAsS	✓	✓	(*)
Ccp	Calcopirita	CuFeS ₂		✓	(*)
Cct	Calcocita	Cu ₂ S	✓		(*)
Sp	Esfalerita	ZnS	✓		(*)
Gtn	Gratonita	9PbS ₂ As ₂ S ₃	✓		(*)
Py	Pirita	FeS ₂	✓		(*)
Rlg	Rejalgar	As ₄ S ₄	✓	✓	(*)
Orp	Oropimente	As ₂ S ₃	✓		(*)
Slf	Azufre	S	✓	✓	(*)
Oxi-hidróxidos de Fe					
He	Hematita	Fe ₂ O ₃	✓	✓	4.1 to -17.6
Gth	Goethita	Fe ₂ O ₃ ·H ₂ O	✓	✓	1.6 to -9.2
Lpd	Lepidocrocita	Fe ⁺³ O (OH)	✓		2.8 to -10.7
Fhy	Ferrihidrita	Fe ₅ HO ₈ ·4H ₂ O	Fase mineral hipotética		1.3 to -12.3
Fases de minerales secundarios					
Gy	Yeso	CaSO ₄ ·2H ₂ O	✓	✓	-0.6 to -2.1
Scr	Escorodita	FeAsO ₄ (H ₂ O) ₂	✓	✓	-1.4 to -17.7
Bdt	Beudantita	Pb(Fe _{2.5} Al _{0.46})(As _{1.07} O ₄)SO ₄ (OH) ₆	✓	✓	-0.2 to -44.2
Pb-Jrs	Plumbojarosita	(Pb _{0.34} K _{0.19})Fe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	✓	✓	
K-Jrs	K-Jarosita	(K _{0.86} (H ₃ O) _{0.14})Fe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	✓	✓	-5 to 30.7
Mel	Melanterita	FeSO ₄ ·7H ₂ O	Fase mineral hipotética		-5.5 to -8.9
Adm	Adamita	Zn ₂ (AsO ₄)(OH)	✓		-5.5 to -22.9
Lnk	Lanarkita	Pb ₂ (SO ₄)O	Fase mineral hipotética		-8.7 to -16.6
Bch	Brochantita	Cu ₄ (SO ₄)(OH) ₆	✓		-6.9 to -30.1
Cld	Claudetita	As ₂ O ₃	✓		-10.5 to -27.4
Sgn	Segnitita	PbFe ₃ (AsO ₄)(AsO ₃ OH)(OH) ₆	✓		-12.2 to -45.2
Cqm	Coquimbita	Fe _{1.54} Al _{0.46} (SO ₄) ₃ ·9H ₂ O	✓		-28.1 to -35.1
Grn	Guerinita	Ca ₅ (AsO ₄) ₂ (AsO ₃ (OH))(H ₂ O) ₄	✓	✓	-17.8 to -39.3
Skn	Sarkinita	Mn ₂ AsO ₄ (OH)	✓	✓	-26.5 to -47.8
Fcpp	Ferricopiapita	Fe _{4.67} (SO ₄) ₆ (OH) ₂ ·20H ₂ O	✓		-34 to -46

¹ Abreviación mineral asignada con base en lo establecido por Whitney y Evans (2010).

² Rangos de índices de saturación determinados con el software PHREEQC usando los valores de la Tabla 19 para cada muestra de agua.

✓ Fases minerales identificadas por DRX. (*) Fases minerales no modeladas debido a que las concentraciones de S no fueron determinadas en solución.

Anexo 12.- Tabla de valores de constante de producto de solubilidad (Kps) para fases minerales portadoras de As encontradas en el área de estudio.

Nombre	Fórmula química	Log K _{ps}	Referencia
Yeso	CaSO ₄ · 2H ₂ O	-5.04	Alpers <i>et al.</i> , 1989
Guerinita	Ca ₅ (AsO ₄) ₂ (AsO ₃ (OH))(H ₂ O) ₄	-4.62	Drahota y Filippi 2009
Adamita	Zn ₂ (AsO ₄)(OH)	-5.71	Drahota y Filippi 2009
Coquimbita	Fe _{1.54} Al _{0.46} (SO ₄) ₃ · 9H ₂ O	-9	Drahota y Filippi 2009
Ferricopiapita	Fe _{4.67} (SO ₄) ₆ (OH) ₂ · 20H ₂ O		
Beudantita	Pb(Fe _{2.5} Al _{0.46})(As _{1.07} O ₄)SO ₄ (OH) ₆	-10.5 a -15	Drahota y Filippi 2009
K-Jarosita	(K _{0.86} (H ₃ O) _{0.14})Fe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	-11.1	Alpers <i>et al.</i> , 1989
Oropimente	As ₂ S ₃	-21.67	Cheng <i>et al.</i> , 2009
Escorodita	FeAsO ₄ (H ₂ O) ₂	-24.41	Krause y Ettel, 1998
Arseniatos de Fe	Fe _x (AsO ₄) _y (SO ₄) _z · nH ₂ O	-23	Drahota y Filippi 2009

Anexo 13. Composición isotópica de muestras de agua en el área de estudio.

Muestra	Características	δ ³⁴ S ‰ (CDT)	δ ¹⁸ O ‰ (VSMOW)	[SO ₄ ²⁻] mg/L
Lixiviados de residuos mineros	L1 Canal de agua de AMWD1	-1.3	4.7	140
	L3 Lixiviados de pared de AMWD4	0.1	1.8	686
	L4 Lixiviados de pared de AMWD2	-2.2	3.9	150
	L5 Agua de Mina	-7.3	1.0	436
	L6 Canal de agua de AMWD4	-0.9	2.2	287
	L7 Lixiviado a 850 m de AMWD4	-4.4	2.9	327
Agua de pozo	P1 Pozo de la comunidad la Laja	-1.7	2.1	37
	P2 Noria de la comunidad la Laja	-1.7	0.6	39
Agua de ríos	R3 Río Santa María	17.4	10.3	220
	R5 Mezcla río Xichú-RSM	15.7	10.8	178
Manantiales	OA El Ojo de Agua	15.4	10.6	164
	GA Guayaba Agria	-6.0	4.6	154
	CA El Carricillito	-2.4	1.9	46

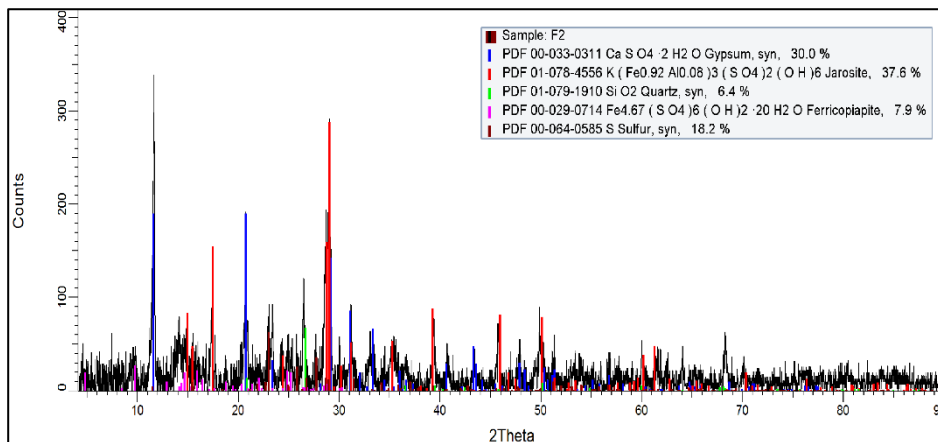
Anexo 14. Porcentajes de recuperación del NIST 2710a determinados por las concentraciones elementales de As determinadas por FRX y ICP-OES.

El análisis por FRX realizado en laboratorio permitió determinar las concentraciones en mg/kg de As, Pb, S, Fe, Al, Si, K, Ca, Mn, Cu, Zn y Sr en las muestras recolectadas en el DMX. Se determinó el porcentaje de error para las determinaciones de los elementos por FRX utilizando el material de referencia NIST 2710a. Asimismo, se evaluó la correlación entre las concentraciones de elementos determinados por FRX con las concentraciones obtenidas en las pruebas de digestión ácida analizadas por la técnica de ICP-OES.

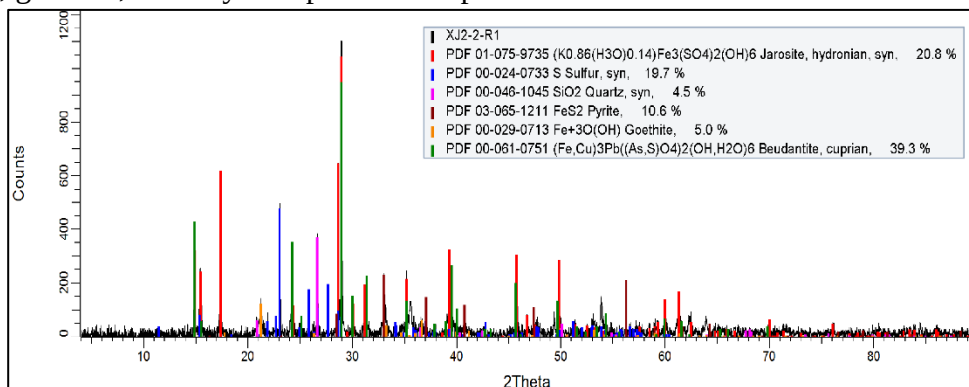
Elemento en NIST	Técnica	Valores determinados (mg/kg)	Valores de certificado NIST 2710a			% de recuperación	Considerando la desviación estándar del NIST
			Valores esperados (mg/kg)	Desviación estándar de valor esperado	Intervalo EPA		
As	ICP-OES	1,344.9	1,540	100	1,300-1,600	87	93
	FRX	1,493	1,540	100	1,300-1,600	97	104
Cu	ICP-OES	2,834	3,429	50	3,100-3,500	83	84
	FRX	3,450	3,429	50	3,100-3,500	101	102
Fe	ICP-OES	28,836	43,200	800	30,000-36,000	67	68
	FRX	47,231	43,200	800	30,000-36,000	109	111
Pb	ICP-OES	4,498	5,520	30	4,700-5,800	82	85
	FRX	5,584	5,520	30	4,700-5,800	101	102
Zn	ICP-OES	3,338	4,180	150	3,300-4,400	80	83
	FRX	4,261	4,180	150	3,300-4,400	102	106
Sr	ICP-OES	44.0	255	7	-	17	18
	FRX	315	255	7	-	124	120
Tl	ICP-OES	ND	1.52	0.02	1.3-3.6	-	-
Hg	ICP-OES	4.0	9.88	0.21	9.3-11.7	40	41
Na	ICP-OES	364	8,940	190	550-650	4	4
Sb	ICP-OES	34	52.5	1.6	5.0 - 12	65	67
Se	ICP-OES	ND	1	-	1.5 - 2.6	-	-

Anexo 15. Catálogo de ejemplos de difractogramas que evidencian la presencia de fases minerales secundarias presentes en los residuos mineros de la mina La Aurora.

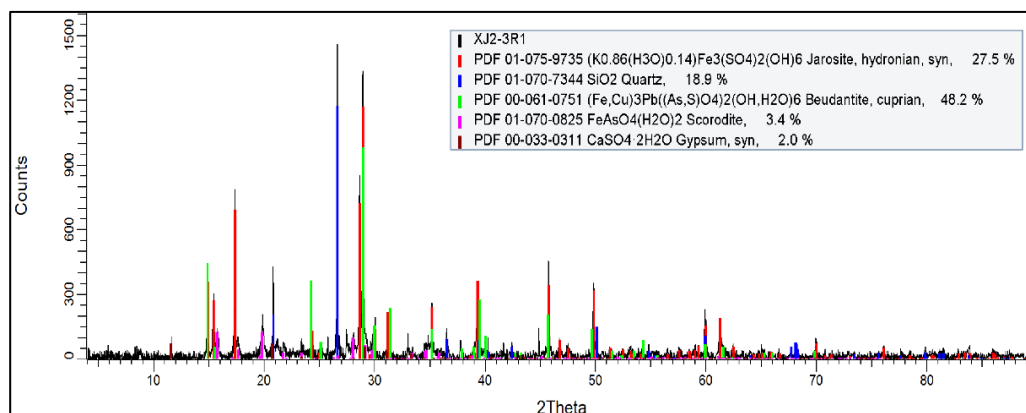
1.- Muestra PD4.1 con la identificación de las siguientes fases: K-jarosita, ferricopiapita y azufre elemental.



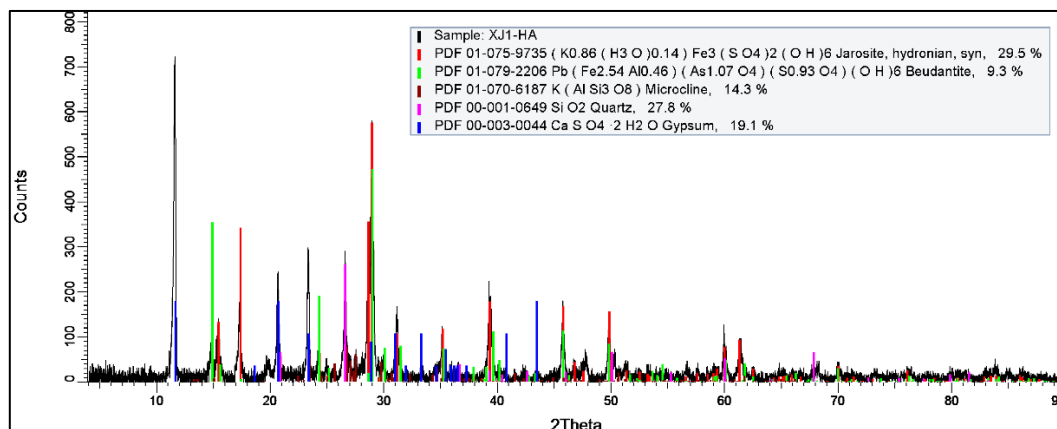
2.- Muestra PD4.1 después de etapa soluble de la extracción secuencial selectiva: K-jarosita, beudantita, goethita, azufre y fase primaria de pirita.



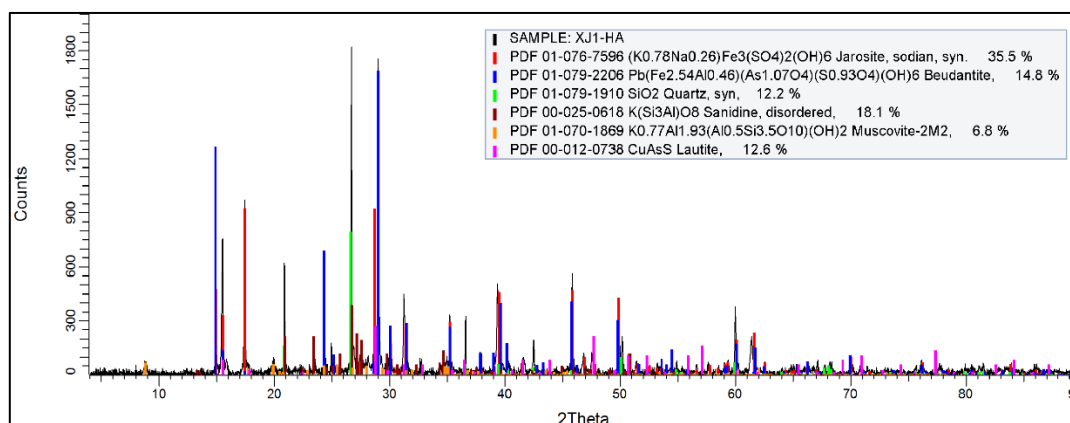
3.- Muestra de pared PD4.2 después de etapa soluble de la extracción secuencial selectiva con la identificación de las siguientes fases: scorodita, beudantia y K-jarositas.



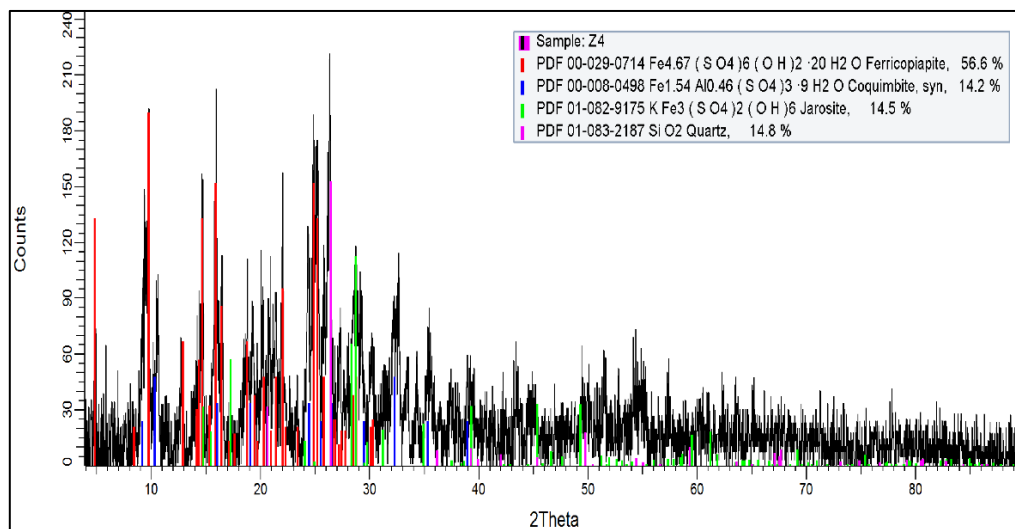
4.- Muestra superficial del núcleo 1 con presencia de fases de beudantita y K-jarosita. Estas fases presentan características similares en cuanto a estructura.



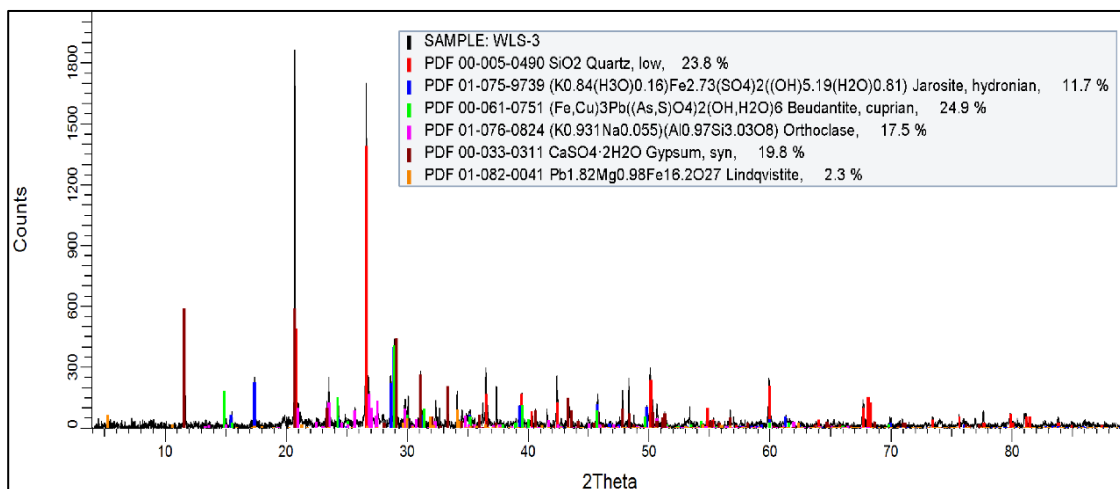
5.- Muestra superficial del núcleo 1 después de la etapa soluble de la extracción secuencial selectiva.



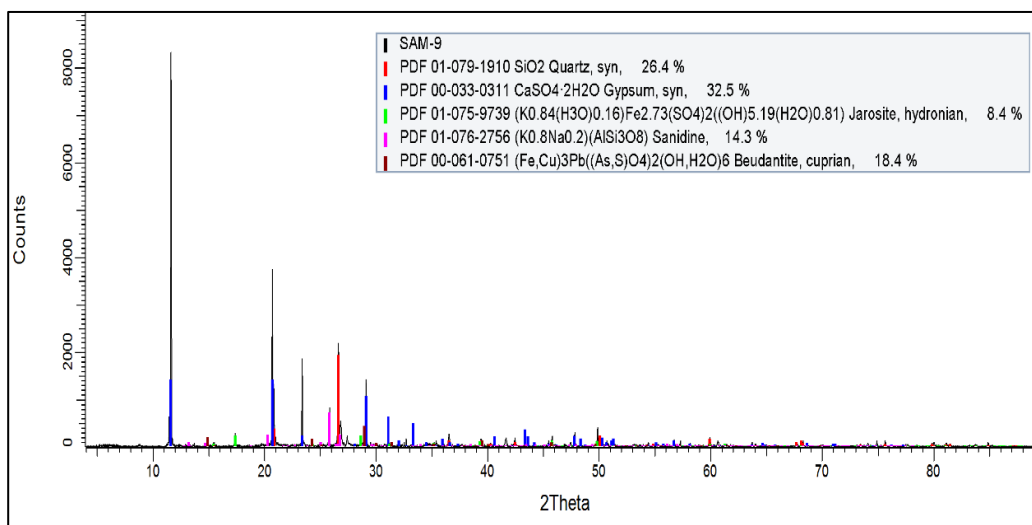
6.- Muestra de la pared (PD4.3) con la identificación de las siguientes fases: ferricopiapita y coquimbite.



7.- Muestra de sedimento SD3 con la identificación de las siguientes fases: beudantita y K-jarosita.



8.- Muestra de sedimento SD3 alterada microbiológicamente con actividad microbiana Fe-reducción. Presencia de beudantita y K-jarosita disminuida por efecto microbiano.



Anexo 16. Reacciones químicas de oxidación de minerales de sulfuro durante la meteorización de los AMWD.

Reacciones involucradas en la oxidación de minerales primarios de sulfuro y reacciones de precipitación o disolución de fases minerales secundarias identificadas por DRX en las muestras de residuos y sedimentos recolectadas en el AMWD4. En la columna de referencia se especifican las reacciones de que proponen en esta tesis.

Símbolo	Reacciones químicas de oxidación	No.	Referencia
L	Lautita CuAsS $\text{CuAsS} + 5.25\text{O}_2 + 1.5\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{AsO}_4^- + 2\text{SO}_4^{2-} + \text{Cu}^+ + \text{H}^+$	88	En este estudio
Ccp	Calcopirita CuFeS_2 $\text{CuFeS}_2 + \text{O}_2 + 4\text{H}^+ = \text{Cu}^{2+} + \text{Fe}^{2+} + 2\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{CuFeS}_2 + 4\text{Fe}^{3+} = \text{Cu}^{2+} + 5\text{Fe}^{2+} + 2\text{S}$	89 90	Blowes <i>et al.</i> , 2014 Blowes <i>et al.</i> , 2014
Apy	Arsenopirita FeAsS $4\text{FeAsS} + 13\text{O}_2 + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{Fe}^{2+} + 4\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{AsO}_4^- + 4\text{H}^+$	91	Dold, 2010
Cct	Calcocita Cu_2S $\text{Cu}_2\text{S} + 2\text{O}_2 = 2\text{Cu}^+ + \text{SO}_4^{2-}$	92	En este estudio
Sp	Esfalerita ZnS $\text{ZnS} + 2\text{O}_2 = \text{Zn}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$	93	Dold, 2010
Gtn	Gratonita $\text{PbS}_2\text{As}_2\text{S}_3$ $\text{PbS}_2\text{As}_2\text{S}_3 + 13\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{AsO}_4^{2-} + 5\text{SO}_4^{2-}$	94	En este estudio
Py	Pirita FeS_2 $\text{FeS}_2 + 3.5\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{Fe}^{2+} + 2\text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$ $\text{FeS}_2 + 1.5\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{Fe}^{2+} + \text{S} + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$	95 96	Dold, 2010 This study
Rlg	Rejalgar As_4S_4 $\text{As}_4\text{S}_4 + 13.75\text{O}_2 + 4.5\text{H}_2\text{O} = \text{H}^+ + 4\text{H}_2\text{AsO}_4^{2-} + 4\text{SO}_4^{2-}$	97	Blanc <i>et al.</i> , 2012
Orp	Oprimite As_2S_3 $\text{As}_2\text{S}_3 + 8.75\text{O}_2 + 2.5\text{H}_2\text{O} = \text{H}^+ + 2\text{H}_2\text{AsO}_4^{2-} + 3\text{SO}_4^{2-}$	98	Blanc <i>et al.</i> , 2012
Reacciones de precipitación (p) y disolución (d) de fases minerales secundarias			
Gth	Goethita FeO(OH) $\text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{FeO(OH)} + 3\text{H}^+$ $\text{FeO(OH)} + 3\text{H}^+ = \text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$	p 99 d 100	Dold, 2010 Blowes <i>et al.</i> , 2014
He	Hematita Fe_2O_3 $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ = 2\text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$ $2\text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+$ $\text{Fe}_{1.8}\text{H}_{0.66}\text{O}_3 + 5.34\text{H}^+ = 1.8\text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$	101 p 102 d 102	Blowes <i>et al.</i> , 2014 Dold, 2010 En este estudio
Lpd	Lepidocrocita FeO(OH) $\text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{FeO(OH)} + 3\text{H}^+$ $\text{FeO(OH)} + 3\text{H}^+ = \text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$	p 104 d 105	Blanc <i>et al.</i> , 2012 Blanc <i>et al.</i> , 2012
Fhy	Ferrihidrita Fe(OH)_3 $\text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Fe(OH)}_3 + 3\text{H}^+$ $\text{Fe(OH)}_3 + 3\text{H}^+ = \text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$	p 106 d 107	En este estudio Blowes <i>et al.</i> , 2014
Cal	Calcita CaCO_3 $\text{Ca}^{2+} + \text{HCO}_3^- = \text{CaCO}_3 + \text{H}^+$ $\text{CaCO}_3 + \text{H}^+ = \text{Ca}^{2+} + \text{HCO}_3^-$ $\text{Ca}^{2+} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{CaCO}_3 + 2\text{H}^+$ $\text{CaCO}_3 + 2\text{H}^+ = \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	p 108 d 109 p 110 d 111	En este estudio Blowes <i>et al.</i> , 2014 En este estudio Blowes <i>et al.</i> , 2014
Gy	Yeso $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		

	$\text{Ca}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{CaSO}_4 \bullet 2\text{H}_2\text{O}$	p	112	En este estudio
	$\text{CaSO}_4 \bullet 2\text{H}_2\text{O} = \text{Ca}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$	d	113	Blowes <i>et al.</i> , 2014
Scr	Escorodita $\text{FeAsO}_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$			
	$\text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{AsO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{FeAsO}_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2 + 4\text{H}^+$	p	114	En este estudio
	$\text{FeAsO}_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2 + 4\text{H}^+ = \text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{AsO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$	d	115	Blanc <i>et al.</i> , 2012
Bdt	Beudantita $\text{Pb}(\text{Fe}_{2.5}\text{Al}_{0.5})(\text{AsO}_4)\text{SO}_4(\text{OH})_6$			
	$\text{Pb}^{2+} + 2.5\text{Fe}^{3+} + 0.5\text{Al}^{3+} + \text{H}_2\text{AsO}_4^- + \text{SO}_4^{2-} + 6\text{H}_2\text{O} = \text{Pb}(\text{Fe}_{2.5}\text{Al}_{0.5})(\text{AsO}_4)\text{SO}_4(\text{OH})_6 + 8\text{H}^+$	p	116	Roussel <i>et al.</i> , 2000
	$\text{Pb}(\text{Fe}_{2.5}\text{Al}_{0.5})(\text{AsO}_4)\text{SO}_4(\text{OH})_6 + 8\text{H}^+ = \text{Pb}^{2+} + 2.5\text{Fe}^{3+} + 0.5\text{Al}^{3+} + \text{H}_2\text{AsO}_4^- + \text{SO}_4^{2-} + 6\text{H}_2\text{O}$	d	117	Blanc <i>et al.</i> , 2012
Pb-Jrs	Plumbojarosita $(\text{Pb}_{0.43}\text{K}_{0.14})\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$			
	$0.43\text{Pb}^{2+} + 0.14\text{K}^+ + 3\text{Fe}^{3+} + 2\text{SO}_4^{2-} + 6\text{H}_2\text{O} = \text{Pb}_{0.43}\text{K}_{0.14}\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 + 6\text{H}^+$	p	118	En este estudio
	$\text{Pb}_{0.43}\text{K}_{0.14}\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 + 6\text{H}^+ = 0.43\text{Pb}^{2+} + 0.14\text{K}^+ + 3\text{Fe}^{3+} + 2\text{SO}_4^{2-} + 6\text{H}_2\text{O}$	d	119	En este estudio
K-Jrs	K-Jarosita $\text{K}_{0.86}(\text{H}_3\text{O})_{0.14}\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$			
	$3\text{Fe}^{3+} + \text{K}^+ + 2\text{SO}_4^{2-} + 6\text{H}_2\text{O} = \text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 + 6\text{H}^+$	p	120	Dold, 2010
	$\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 + 6\text{H}^+ = 3\text{Fe}^{3+} + \text{K}^+ + 0.14\text{H}_2\text{O} + 2\text{SO}_4^{2-} + 6\text{H}_2\text{O}$	d	121	Blanc <i>et al.</i> , 2012
Mel	Melanterita $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$			
	$\text{Fe}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 7\text{H}_2\text{O} = \text{FeSO}_4 \bullet 7\text{H}_2\text{O}$	p	122	En este estudio
	$\text{FeSO}_4 \bullet 7\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 7\text{H}_2\text{O}$	d	123	Blanc <i>et al.</i> , 2012
Adm	Adamita $\text{Zn}_2(\text{AsO}_4)(\text{OH})$			
	$2\text{Zn}^{2+} + \text{H}_2\text{AsO}_4^- + \text{H}_2\text{O} = \text{Zn}_2(\text{AsO}_4)(\text{OH}) + 3\text{H}^+$	p	124	En este estudio
	$\text{Zn}_2(\text{AsO}_4)(\text{OH}) + 3\text{H}^+ = 2\text{Zn}^{2+} + \text{H}_2\text{AsO}_4^- + \text{H}_2\text{O}$	d	125	Blanc <i>et al.</i> , 2012
Lnk	Lanarkita $\text{Pb}_2(\text{SO}_4)\text{O}$			
	$2\text{Pb}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 0.5\text{O}_2 = \text{Pb}_2(\text{SO}_4)\text{O}$	p	126	En este estudio
	$\text{Pb}_2(\text{SO}_4)\text{O} = 2\text{Pb}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 0.5\text{O}_2$	d	127	Blanc <i>et al.</i> , 2012
Bch	Brochantite $\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$			
	$4\text{Cu}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 6\text{H}_2\text{O} = \text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6 + 6\text{H}^+$	p	128	En este estudio
	$\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6 + 6\text{H}^+ = 4\text{Cu}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 6\text{H}_2\text{O}$	d	129	Blanc <i>et al.</i> , 2012
Cld	Claudetita As_2O_3			
	$\text{As}_4\text{S}_4 + 11\text{O}_2 = 2\text{As}_2\text{O}_3 + 4\text{SO}_4^{2-}$	p	130	En este estudio
	$2\text{As}_2\text{O}_3 + 4\text{SO}_4^{2-} = \text{As}_4\text{S}_4 + 11\text{O}_2$	d	131	Blanc <i>et al.</i> , 2012
Sgn	Segnitita $\text{PbFe}_3(\text{AsO}_4)(\text{AsO}_3\text{OH})(\text{OH})_6$			
	$\text{Pb}^{2+} + 3\text{Fe}^{3+} + \text{AsO}_4^{3-} + \text{HAsO}_4^{2-} + 6\text{H}_2\text{O} = \text{PbFe}_3(\text{AsO}_4)(\text{AsO}_3\text{OH})(\text{OH})_6 + 6\text{H}^+$	p	132	En este estudio
	$\text{PbFe}_3(\text{AsO}_4)(\text{AsO}_3\text{OH})(\text{OH})_6 + 6\text{H}^+ = \text{Pb}^{2+} + 3\text{Fe}^{3+} + \text{AsO}_4^{3-} + \text{HAsO}_4^{2-} + 6\text{H}_2\text{O}$	d	133	En este estudio
Cqm	Coquimbita $\text{Fe}_{1.54}\text{Al}_{0.46}(\text{SO}_4)_3 \bullet 9\text{H}_2\text{O}$			
	$1.54\text{Fe}^{3+} + 0.46\text{Al}^{3+} + 3\text{SO}_4^{2-} + 9\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}_{1.54}\text{Al}_{0.46}(\text{SO}_4)_3 \bullet 9\text{H}_2\text{O}$	p	134	En este estudio
	$\text{Fe}_{1.54}\text{Al}_{0.46}(\text{SO}_4)_3 \bullet 9\text{H}_2\text{O} = 1.54\text{Fe}^{3+} + 0.46\text{Al}^{3+} + 3\text{SO}_4^{2-} + 9\text{H}_2\text{O}$	d	135	Blanc <i>et al.</i> , 2012
Grn	Guerinita $\text{Ca}_5(\text{AsO}_4)_2(\text{AsO}_3(\text{OH})) \bullet 4\text{H}_2\text{O}$			
	$5\text{Ca}^{2+} + 2\text{AsO}_4^{3-} + \text{HAsO}_4 + 4\text{H}_2\text{O} = \text{Ca}_5(\text{AsO}_4)_2(\text{AsO}_3(\text{OH})) \bullet 4\text{H}_2\text{O}$	p	136	En este estudio
	$\text{Ca}_5(\text{AsO}_4)_2(\text{AsO}_3(\text{OH})) \bullet 4\text{H}_2\text{O} = 5\text{Ca}^{2+} + 2\text{AsO}_4^{3-} + \text{HAsO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$	d	137	Blanc <i>et al.</i> , 2012
Skn	Sarkinita $\text{Mn}_2\text{AsO}_4(\text{OH})$			
	$2\text{Mn}^{2+} + \text{AsO}_4^{3-} + \text{H}_2\text{O} = \text{Mn}_2\text{AsO}_4(\text{OH}) + \text{H}^+$	p	138	En este estudio
	$\text{Mn}_2\text{AsO}_4(\text{OH}) + \text{H}^+ = 2\text{Mn}^{2+} + \text{AsO}_4^{3-} + \text{H}_2\text{O}$	d	139	En este estudio
Fcpp	Ferricopiapita $\text{Fe}_{4.67}(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2 \bullet 20\text{H}_2\text{O}$			
	$4.67\text{Fe}^{3+} + 6\text{SO}_4^{2-} + 22\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}_{4.67}(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2 \bullet 20\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+$	p	140	En este estudio
	$\text{Fe}_{4.67}(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2 \bullet 20\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+ = 4.67\text{Fe}^{3+} + 6\text{SO}_4^{2-} + 22\text{H}_2\text{O}$	d	141	Blanc <i>et al.</i> , 2012

Anexo 17. Análisis EDS de las fotomicrografías de MEB presentadas en la figura 40.

Muestra	Figura	Spot	Elemento	Wt (%)	At (%)	Fases minerales asociadas
PD4.2	a	P1	O	14.9	38.5	Escorodita
			Fe	41.5	30.7	
			As	36	19.9	
			Si	6.8	9.9	
			K	0.9	0.9	
	b	P2	O	26	47.2	Arsenopirita OHF Aluminosilicatos Cuarzo
			Si	23.2	24	
			Fe	23.5	12.2	
			S	6.7	6.1	
			As	15.8	6.1	
			Al	2.6	2.8	
			K	2.2	1.6	
	c	P3	O	28.3	52.5	Ferricopiapita Escorodita Pirita
			Fe	35.9	19.1	
			S	15.5	14.4	
			K	4.6	3.5	
			Si	3.2	3.4	
			Ca	4.5	3.3	
			As	7.1	2.8	
		P4	Al	1	1.1	Yeso
			O	37.8	57.7	
			Ca	34.6	21.1	
			S	26.4	20.1	
			Si	1.3	1.1	
			O	43.5	71	
			Fe	27.7	13	
		P5	As	16.9	5.9	Escorodita OHF Ferricopiapita
			S	4.9	4	
			Si	3.6	3.3	
			P	3.4	2.9	
			O	27.5	52.6	
	d	P6	Fe	24.9	13.6	Escorodita Arsenopirita
			S	11.2	10.6	
			As	24.2	9.9	
			Si	6.6	7.2	
			Al	4.8	5.4	
			K	0.9	0.7	
			O	44.8	67.3	
		P7	S	22.6	16.9	Ferricopiapita Escorodita
			Fe	23.6	10.1	
			Al	3.8	3.4	
			As	4	1.3	
			Si	1.2	1.1	
			O	55	78.3	
			S	12.8	9.1	
			Fe	13.7	5.6	
PD4.3	e	P8	Si	2.5	2	Fcpp Bdt K-Jrs Als Lnk
			Al	2.1	1.8	
			Zn	3.5	1.2	
			Pb	7.4	0.8	
			As	2.2	0.7	
			K	0.8	0.5	
			O	48.7	79.6	
		P9	S	8.6	7.0	Lanarkita OHF Ferricopiapita Beudantita Cuarzo Adamita
			Fe	10.7	5.0	
			Si	4.0	3.7	
			Pb	24.6	3.1	
			As	1.8	0.6	
			Al	0.5	0.5	
			Zn	1.1	0.5	
	f	P10	O	56.1	76.0	Coquimbita
			S	20.9	14.1	
			Fe	17.6	6.8	
			Al	2.9	2.4	
		P11	As	2.4	0.7	Lanarkita Beudantita Ferricopiapita
			O	40.4	79.2	
			S	11.5	11.3	
			Pb	44.2	6.7	
			Fe	2.6	1.5	
			Al	1.1	1.3	
	g	P12	As	0.2	0.1	Lanarkita
			O	24.7	68.8	
			S	12.7	17.6	
			Pb	62.3	13.4	
	h	P13	As	0.4	0.2	OHF Aluminosilicatos Calcita Cuarzo
			O	38.0	64.5	
			Fe	51.2	25.6	
			Si	7.7	7.0	
			Mg	1.5	1.5	
			Al	1.2	1.2	
			Ca	0.5	0.3	

Anexo 18. Análisis EDS de las fotomicrografías de MEB presentadas en la figura 41.

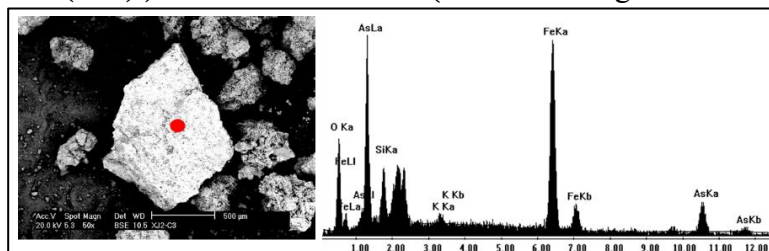
Muestra	Figura	Spot	Elemento	Wt%	At%	Fases minerales asociadas
SD4	a	P1	O	18.4	41.6	OHF portadores de-As Pirita
			Al	2.1	2.8	
			Si	2.4	3.1	
			S	6.3	7.1	
			Fe	67.3	43.6	
			As	3.6	1.7	
		P2	O	26.8	40.4	Aluminosilicatos
			Si	44.9	38.5	
			Al	12.8	11.4	
			K	15.4	9.5	
		P3	O	38.5	58.5	Yeso
			S	27.7	21	
			Ca	33.7	20.4	
		P4	O	28.2	40.9	Cuarzo
			Si	71.7	59.1	
	b	P5	O	25.1	51.7	OHF portadores de As Ferricopiapita Adamita Escorodita
			Fe	59.5	35.2	
			As	3.1	1.4	
			Zn	3.6	1.8	
			Si	4.7	5.5	
			S	2.4	2.5	
			Al	1.6	1.9	
			O	31	44.1	
		P6	Si	69	55.9	Cuarzo
			O	27.2	55.7	
	c	P7	Fe	30.6	17.9	Escorodita K-jarosita Adamita Arsenopirita
			As	25.9	11.3	
			S	7.8	7.9	
			Si	3.7	4.4	
			Zn	3.8	1.9	
			K	1.1	1.0	
			O	21	45.2	
	d	P8	Fe	57.9	35.7	OHF portadores de As Arsenopirita
			S	7.3	7.9	
			Al	3.8	4.8	
			Si	1.9	2.4	
			As	4.6	2.1	
			Zn	3.6	1.9	
			O	34.2	49.6	
		P9	Si	49.4	40.8	Cuarzo Aluminosilicatos
			S	7.5	5.4	
			Fe	4.4	1.8	
			Al	1.8	1.5	
	e	P10	Zn	2.8	1	S
			S	100	100	
S4	f	P11	O	52.1	75.5	Beudantita Ferricopiapita OHF Calcita Cuarzo Aluminosilicatos
			Si	10.6	8.7	
			Fe	16.2	6.7	
			Al	3.9	3.3	
			S	4.1	3.0	
			Pb	8.7	1.0	
			As	2.8	0.9	
			Ca	0.8	0.5	
		P12	K	0.7	0.4	OHF Escorodita Calcita Cuarzo Aluminosilicatos
			O	36.5	64.1	
			Fe	52.9	26.6	
			Si	5.3	5.3	
			Al	1.9	1.9	
			Ca	0.9	0.6	
	g	P13	S	0.7	0.6	Beudantita Ferricopiapita OHF Cuarzo
			As	1.5	0.6	
			K	0.4	0.3	
			O	48.8	78.32	
			Fe	20.17	9.27	
			S	7.34	5.88	
			Pb	15.69	1.94	
			Si	1.73	1.58	
			As	4.16	1.43	
			K	1.5	0.99	
	h	P14	Al	0.62	0.59	Beudantita Ferricopiapita OHF Cuarzo
			O	41.19	73.86	
			Fe	19.35	9.94	
			Si	4.78	4.88	
			S	3.81	3.41	
			As	8.51	3.26	
			Pb	20.47	2.83	
			Al	1.28	1.36	
			K	0.62	0.45	

Anexo 19. Análisis EDS de las fotomicrografías de MEB presentadas en la figura 42.

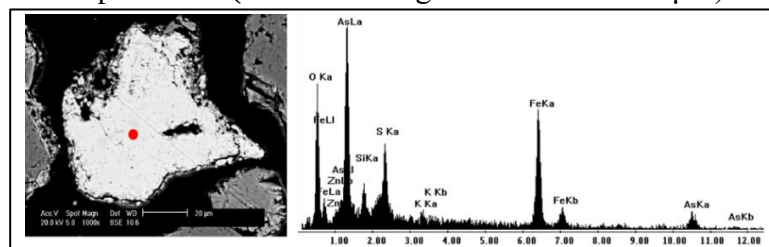
Muestra	Figura	Spot	Elemento	Wt%	At%	Fases minerales asociadas
CS9	a	P1	O	54.89	80.40	Beudantita Ferricopiapita OHF Aluminosilicatos
			Fe	14.30	6.00	
			Si	4.96	4.14	
			S	4.04	2.95	
			Al	3.16	2.75	
			Pb	13.19	1.49	
		P2	As	3.45	1.08	OHF Escorodita K-jarosita
			K	1.36	0.82	
			Ca	0.64	0.37	
			O	51.73	75.88	
			Fe	30.88	12.97	
			Si	4.8	4.01	
	b	P3	Al	4.02	3.49	OHF Escorodita Adamita Calcita
			As	5.41	1.69	
			Ca	2.11	1.23	
			S	0.64	0.47	
			K	0.42	0.25	
			O	33.8	59.4	
		P4	Fe	37.2	18.7	Ferricopiapita Beudantita OHF Pb-Jarosita Calcita
			Si	8.5	8.5	
			Al	6.1	6.4	
			As	7.7	2.9	
			Ca	3.4	2.4	
			Zn	2.7	1.2	
CS11	d	P5	K	0.8	0.5	Ferricopiapita Lanarkita Beudantita OHF Calcita
			O	52.7	77.2	
			Al	2.5	2.2	
			Si	4.4	3.7	
			S	7.3	5.4	
			K	2.0	1.2	
	e	P6	Ca	0.6	0.4	Beudantita Ferricopiapita Aluminosilicatos
			Fe	20.2	8.5	
			As	2.1	0.7	
			Pb	8.2	0.9	
			O	46.4	75.2	
			Fe	21.0	9.6	
S17	f	P7	S	9.0	7.3	OHF portadores As Cuarzo Calcita
			Si	2.7	2.5	
			Pb	16.4	2.1	
			Al	2.0	1.9	
			K	0.7	0.5	
			Ca	0.6	0.4	
	g	P8	As	1.2	0.4	Cuarzo Aluminosilicatos
			O	47.5	74.5	
			Fe	14.2	6.4	
			Si	7.1	6.3	
			S	4.5	3.6	
			Al	2.7	2.5	
	h	P9	As	5.1	1.7	OHF portadores As Cuarzo Calcita
			Pb	13.2	1.6	
			Na	1.4	1.5	
			Zn	3.2	1.2	
			Ca	0.6	0.4	
			K	0.6	0.4	
	i	P10	O	39.2	65.1	Aluminosilicatos Cuarzo
			Fe	45.3	21.6	
			Si	7.1	6.7	
			S	5.3	4.4	
			Ca	1.6	1.1	
			Al	0.9	0.9	
	j	P11	As	0.6	0.2	OHF Cuarzo Calcita
			O	60.1	72.6	
			Si	38.8	26.7	
			Al	0.6	0.5	
			K	0.5	0.3	
			O	50.3	73.5	
	k	P12	Fe	35.3	14.8	OHF portadores As Ferricopiapita Cuarzo Calcita
			Si	9.1	7.6	
			Al	3.7	3.2	
			K	0.8	0.5	
			Ca	0.6	0.4	
			As	0.2	0.1	
S17	l	P13	O	53.1	66.8	Aluminosilicatos Cuarzo
			Si	28.1	20.2	
			Al	9.0	6.7	
			K	6.6	3.4	
			Na	3.3	2.9	
			O	45.3	70.1	
	m	P14	Fe	39.7	17.6	OHF Cuarzo Calcita
			Si	9.3	8.2	
			Ca	4.1	2.5	
			Al	1.0	0.9	
			Mg	0.6	0.7	
			O	54.2	76.3	
	n	P15	Fe	28.9	11.7	OHF portadores As Ferricopiapita Cuarzo Calcita
			Si	8.4	6.7	
			S	2.6	1.8	
			Al	2.0	1.7	
			Ca	2.5	1.4	
			As	1.3	0.4	

Anexo 20. Catálogo de espectros EDS como ejemplos de fases secundarias portadoras de As y Pb presentes o relacionadas a los residuos mineros de la mina La Aurora.

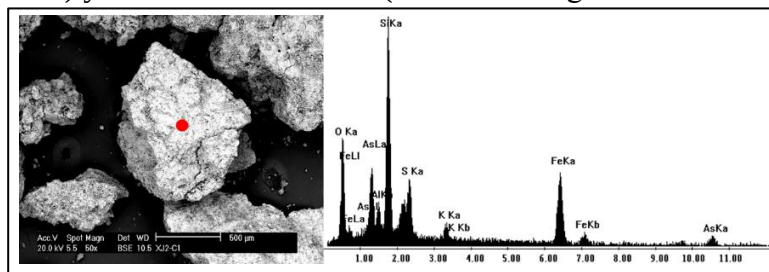
1.- Escorodita ($\text{FeAsO}_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$) en la muestra PD4.3 (unidad de longitud de la barra 500 μm).



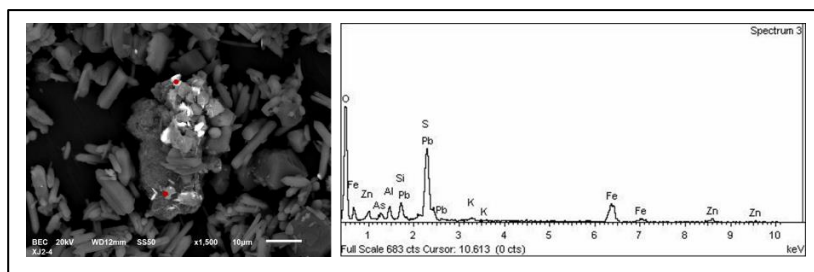
2.- Escorodita modificada por DAM (unidad de longitud de la barra 20 μm).



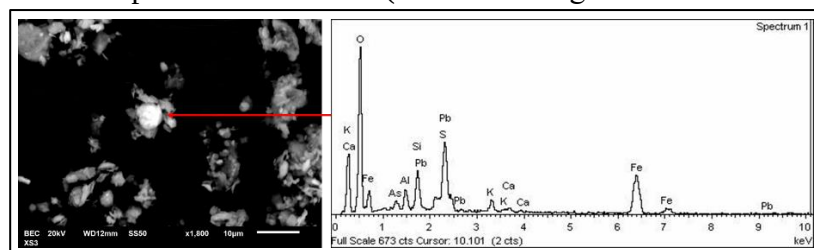
3.- Arsenopirita (FeAsS) y oxi-hidróxidos de Fe (unidad de longitud de la barra 500 μm).



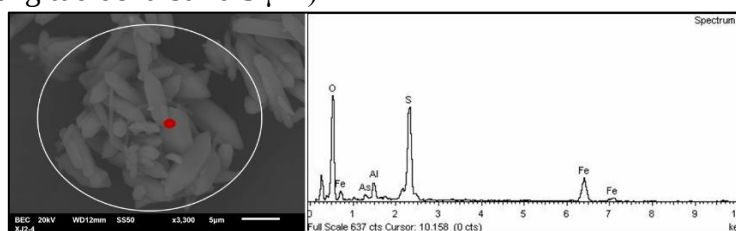
4.- Beudantita ($\text{Pb}(\text{Fe}_{2.5}\text{Al}_{0.46})(\text{As}_{1.07}\text{O}_4)\text{SO}_4(\text{OH})_6$) en la muestra PD4.3 (unidad de longitud de la barra 10 μm).



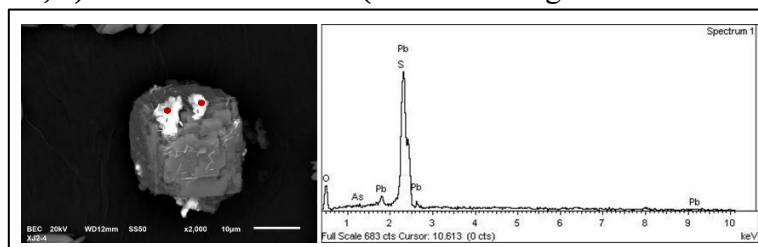
5.- Beudantita modificada por arrastre hídrico (unidad de longitud de la barra 10 μm).



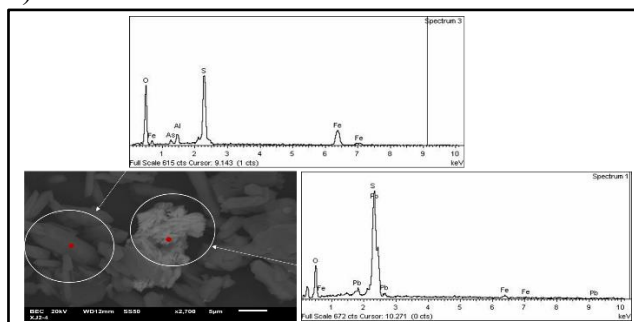
6.-Ferricopiapita ($\text{Fe}_{4.67}(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$) y coquimbita ($\text{Fe}_{1.54}\text{Al}_{0.46}(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) en la muestra PD4.3 (unidad de longitud de la barra 5 μm).



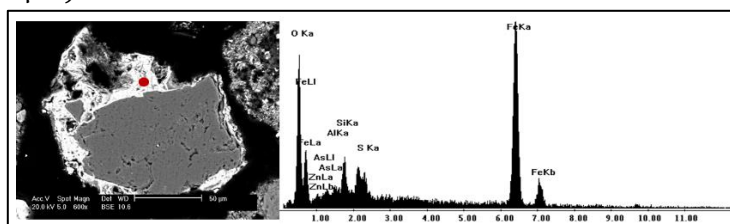
7.- Lanarkita ($\text{Pb}_2(\text{SO}_4)\text{O}$) en la muestra PD4.3 (unidad de longitud de la barra 10 μm).



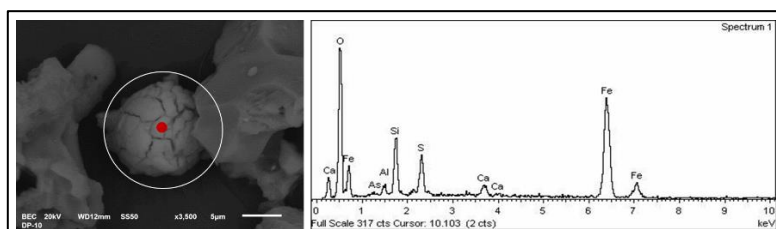
8.-Presencia de Lanarkita en forma acicular y ferricopiapita en la pared del AMWD4 (Unidad de longitud de la barra 5 μm).



9.- Oxi-hidróxidos de Fe portadores de As en la muestra SD4 cerca del AMWD4 (Unidad de longitud de la barra 50 μm).



10.- Oxi-hidróxidos de Fe portadores de As con presencia de yeso después de arrastre hídrico y procesos de desecación (unidad de longitud de la barra 5 μm).



Anexo 21. Composición isotópica de $\delta^{34}\text{S}$ para las muestras sólidas recolectadas en el área de estudio.

Muestra	$\delta^{34}\text{S}_{\text{sulfato}}$	S [mg/kg]	As [mg/kg]
PD4.3	0.6	38,375±2,578	5,341±488
N1-HA	-0.7	32,385±749	9,806±187
SD4	1.3	13,707±1,785	4,167±205
S4	Sin señal	377±70	870±60
CS9	-3.6	3,433±59	1,970±488
S18	1.9	1,443±722	63±55

Anexo 22. Parámetros fisicoquímicos de los SAM en muestras de la terraza de AMWD4.

Parámetros fisicoquímicos y determinaciones de $\text{H}_2\text{S}_{\text{biog}}$, Fe(II) y Fe total para las muestras superficiales de la terraza del AMWD. Las determinaciones se hicieron al inicio y al final de la alteración microbiana realizada en las muestras con las distintas actividades metabólicas evaluadas (Fe-Red, As-Red y SO_4^{2-} -Red).

Conso rcio	Mues tra	Actividad	pH		E _H (mV)		CE (uS/cm)		H ₂ S _{biog}	Fe(II)	Fe total
			Inicial	Final	Inicial	Final	Inicial	Final	(mM)	(mg/L)	(mg/L)
CD1	N1- HA	Fe-Red	6.9±0.1	3.0±0.3	314±7	385±9	2,498±81	>10,000	1.15±0.63	34.3±5.4	67.7±3.6
		As-Red	6.7±0.2	3.1±0.1	310±11	561±15	2,498±30	>10,000	<1	11.8±2	29.5±2.5
		SO ₄ ²⁻ -Red	6.7±0.3	4.3±0.2	301±13	408±12	2,121±54	9,409±16	8.24±0.96	25.4±2.7	32.6±7.3
	N2- HA	Fe-Red	7.1±0.3	3.5±0.3	295±15	543±19	2,950±31	7,899±24	1.19±0.42	166.9±11.5	252.4±19.3
		As-Red	7.10.1	4.6±0.2	310±5	509±10	2,950±43	8,034±17	<1	17.8±2	21.5±2.6
		SO ₄ ²⁻ -Red	6.7±0.4	3.2±0.2	290±9	579±8	2,321±25	6,754±13	9.87±1.47	46.3±6.9	129.1±15.9
	N3- HA	Fe-Red	7.3±0.1	4.8±0.2	285±9	336±16	2,820±33	>10,000	1.25±0.38	31.3±6	78.7±5.7
		As-Red	7.3±0.3	4.5±0.1	293±17	308±11	2,820±38	3,721±14	1.35±0.18	11.8±1.7	24.5±1.6
		SO ₄ ²⁻ -Red	6.9±0.2	3.8±0.3	316±21	510±12	2,010±24	5,721±20	8.24±0.64	16.5±2.2	29.6±3.2
CD2	N1- HA	Fe-Red	6.9±0.3	3.2±0.3	314±5	276±5	2,495±31	>10,000	<1	91.9±9.4	245±12.4
		As-Red	6.9±0.2	3.1±0.2	301±11	526±20	2,498±14	>10,000	1.02±0.38	11.1±3.2	23.2±3.6
		SO ₄ ²⁻ -Red	6.7±0.2	4.5±0.2	311±21	505±8	2,121±22	8,931±27	10.48±0.66	32.7±4.2	83.4±2.5
	N2- HA	Fe-Red	7.1±0.2	3.9±0.2	292±12	523±14	2,950±14	7,651±23	1.45±0.26	102.9±5.2	247±14.7
		As-Red	7.1±0.1	4.3±0.1	285±14	540±21	2,950±10	7,161±20	<1	52.1±1.6	290.2±12.2
		SO ₄ ²⁻ -Red	6.7±0.3	2.9±0.3	326±2	612±12	2,321±30	6,054±21	14.91±0.51	39.4±2.1	85.2±4.3
	N3- HA	Fe-Red	7.3±0.3	4.6±0.2	302±20	366±21	2,820±25	>10,000	1.27±0.29	71.9±2.1	210±12.2
		As-Red	7.3±0.1	4.1±0.3	295±19	345±18	2,820±31	2,321±19	1.66±0.41	70.1±2.7	235.2±10.6
		SO ₄ ²⁻ -Red	7±0.4	3.7±0.4	316±7	520±14	2,010±29	6,321±15	10.48±0.54	22.7±2.8	63.4±1.5
Control abiótico			6.3±0.2	3.8±0.1	317±2	341±5	87±8	5,310±21	<1	<4	28.1±1.6
Control endógeno			6.4±0.1	4.5±0.1	316±21	316±21	257±49	7,877±18	<1	<4	37±2.5

Anexo 23. Parámetros fisicoquímicos de los SAM en muestras de la pared del AMWD4.

Parámetros fisicoquímicos y determinaciones de $\text{H}_2\text{S}_{\text{biog}}$, Fe(II) y Fe total para las muestras de la pared del AMWD4. Las determinaciones se hicieron al inicio y al final de la alteración microbiana realizada en las muestras con las distintas actividades metabólicas evaluadas (Fe-Red, As-Red y SO_4^{2-} -Red).

Consortio	Muestra	Actividad	pH		E _H (mV)		CE (uS/cm)		H ₂ S _{biog}	Fe(II)	Fe total
			Inicial	Final	Inicial	Final	Inicial	Final	(mM)	(mg/L)	(mg/L)
CD1	PD4.1	Fe-Red	7.1±0.1	2.2±0.2	361±14	>1 000	2,950±13	>10,000	1.11±0.52	106.5±14	417.9±19.7
		As-Red	7.1±0.1	2.7±0.3	361±6	711±11	2,950±24	>10,000	<1	104.6±11	508.7±21.9
		SO ₄ ²⁻ -Red	6.7±0.3	1.9±0.4	326±19	>1 000	2,321±21	>10,000	8.01±0.85	102.1±20	305.5±15.3
	PD4.2	Fe-Red	7.30.3	2.9±0.1	353±12	625±12	2,820±31	>10,000	1.21±0.36	23.6±3	301.1±12.5
		As-Red	7.3±0.2	2.5±0.2	353±15	526±5	2,820±27	>10,000	1.01±0.21	96.6±7	410±11.2
		SO ₄ ²⁻ -Red	6.9±0.2	2.1±0.3	406±8	669±9	2,010±18	>10,000	6.34±0.13	50.1±8	203.3±16.2
	PD4.3	Fe-Red	6.8±0.2	1.8±0.3	314±10	>1 000	2,498±32	>10,000	<1	53.6±2	533.1±21.2
		As-Red	6.9±0.1	1.5±0.1	314±5	>1 000	2,498±25	>10,000	<1	75.6±1.6	230±15.5
		SO ₄ ²⁻ -Red	6.7±0.3	1.7±0.4	321±9	>1 000	2,121±19	>10,000	7.34±0.55	70.1±4	297.3±15.5
CD2	PD4.1	Fe-Red	7.1±0.1	2.1±0.3	361±5	>1 000	2,950±36	>10,000	1.51±0.33	107.2±5.9	490±25.1
		As-Red	7.1±0.3	2.6±0.2	361±8	796±24	2,950±21	>10,000	<1	103.8±6.2	467.5±28.6
		SO ₄ ²⁻ -Red	6.7±0.2	2.1±0.2	326±21	>1 000	2,321±33	>10,000	12.79±0.27	93.3±4.6	335.8±21.4
	PD4.2	Fe-Red	7.3±0.1	2.8±0.2	353±9	631±16	2,820±15	>10,000	1.15±0.21	58.7±3.2	340.8±16.5
		As-Red	7.3±0.1	2.2±0.1	353±12	556±19	2,820±32	>10,000	1.76±0.36	95.8±3.5	403.5±21.2
		SO ₄ ²⁻ -Red	7±0.3	2.2±0.3	406±11	676±22	2,010±16	>10,000	8.3±0.19	40.2±5.4	209.6±10.1
	PD4.3	Fe-Red	6.9±0.3	1.6±0.3	314±10	>1 000	2,498±27	>10,000	<1	158.7±7.4	240.8±9.4
		As-Red	6.9±0.2	1.4±0.1	314±4	>1 000	2,498±19	>10,000	<1	85.8±5.5	405.5±15.7
		SO ₄ ²⁻ -Red	6.7±0.2	1.6±0.1	321±5	>1 000	2,121±40	>10,000	8.3±0.63	51.2±2.5	207.9±10.7
Control abiótico			6.1±0.2	3.9±.0.1	301±5	390±5	105±8	3,498±11	<1	<4	132.1±7.6
Control endógeno			6.4±0.1	4.5±0.1	316±21	316±21	189±11	6,307±28	<1	<4	191±2.5

Anexo 24. Parámetros fisicoquímicos de los SAM en muestras de sedimentos.

Parámetros fisicoquímicos y determinaciones de $\text{H}_2\text{S}_{\text{biog}}$, Fe(II) y Fe total para las muestras de los sedimentos recolectados cerca de los AMWD. Las determinaciones se hicieron al inicio y al final de la alteración microbiana realizada en las muestras con las distintas actividades metabólicas evaluadas (Fe-Red, As-Red y SO_4^{2-} -Red).

Consortorio	Muestra	Actividad	pH		E _H (mV)		CE (uS/cm)		H ₂ S _{biog}	Fe(II)	Fe total
			Inicial	Final	Inicial	Final	Inicial	Final	(mM)	(mg/L)	(mg/L)
CD1	SD3	Fe-Red	7.0±0.3	4.8±0.1	350±19	419±8	2,950±37	6,282±9	1.15±0.99	12.7±1.1	16.3±2.3
		As-Red	7.1±0.1	5.9±0.2	381±10	445±6	2,540±21	5,492±31	0.74±0.42	21.3±4.1	29.4±6.5
		SO ₄ ²⁻ -Red	6.7±0.1	4.3±0.3	326±8	456±12	2,321±18	5,256±13	6.85±0.64	11.4±1.8	44.1±3.7
	SD4	Fe-Red	7.3±0.3	5.3±0.1	353±18	388±5	2,310±11	>10,000	1.19±0.42	34.2±4.2	41.7±10.9
		As-Red	7.3±0.2	5±0.2	353±15	398±10	2,820±33	5,851±29	1.24±0.66	10.3±2.1	19.4±4.3
		SO ₄ ²⁻ -Red	6.9±0.1	3.1±0.2	406±20	505±14	2,010±34	6,851±26	6.36±0.64	52.6±7.3	235.5±21.1
	S2.6	Fe-Red	6.4±0.3	7.3±0.3	314±10	350±11	2,458±17	>10,000	0.99±0.27	34.2±8.2	41.7±2.4
		As-Red	6.9±0.2	7.2±0.2	314±21	307±9	2,498±29	>10,000	0.75±0.2	15.3±1.1	22.4±4.1
		SO ₄ ²⁻ -Red	6.7±0.2	7.1±0.1	321±19	68±7	2,121±38	6,921±19	6.36±0.85	62.6±6.8	125.5±8.8
CD2	SD3	Fe-Red	7.1±0.2	4.9±0.1	361±15	394±20	2,950±12	7,741±23	1.11±0.73	20.4±2.5	33.4±3.7
		As-Red	7±0.1	5.6±0.3	361±8	426±12	2,540±32	7,204±28	0.58±0.16	62.1±3.5	80.2±4.2
		SO ₄ ²⁻ -Red	6.7±0.3	4.2±0.2	326±9	436±11	2,321±11	5,591±21	10.97±0.9	10.4±1.1	33±2.3
	SD4	Fe-Red	7.3±0.2	5±0.1	353±10	395±9	2,820±55	>10,000	1.03±0.16	23.4±2.6	31.4±5.6
		As-Red	7.3±0.3	5.5±0.1	353±12	372±20	2,800±11	7,171±33	1.36±0.43	22.1±2.1	94.2±8.3
		SO ₄ ²⁻ -Red	7±0.4	3.6±0.3	406±19	537±14	2,010±21	6,712±31	7.4±0.34	44±4.1	161.5±10.1
	S2.6	Fe-Red	6.9±0.1	7.4±0.3	314±21	344±16	2,498±18	>10,000	0.67±0.32	29.4±5.2	36.4±5.6
		As-Red	6.7±0.3	7±0.2	314±19	326±12	2,458±22	>10,000	0.1±0.11	26.1±3.1	74.2±9.7
		SO ₄ ²⁻ -Red	6.5±0.1	7.2±0.2	321±15	85±19	2,121±31	6,332±15	7.4±0.67	143±4.9	261.5±13.1
Control abiótico			6.5±0.1	3.7±0.8	325±7	387±16	91±8	5,310±21	<1	<4	22.1±2.6
Control endógeno			6.4±0.1	4.2±0.7	316±21	316±21	77±11	7,371±18	<1	<4	19±1.4

Anexo 25. Modificaciones de la actividad microbiana sobre la caracterización mineralógica y el fraccionamiento de As en muestras de la terraza del AMWD4.

Anexo 25A.- Efecto de la actividad microbiana de CD1 y CD2 sobre el fraccionamiento de As en la muestra N1-HA

% de fases minerales identificadas en SAM para el CD1																					
		DRX inicial	Sin alteración microbiana				Actividad hierro reductora					Actividad arseniato reductora					Actividad sulfato reductora				
Fórmula	Fase mineral	N1-HA	Sol	Int-A	OHF-Am	OHF-Cr	SAM	Sol	Int-A	OHF-Am	OHF-Cr	SAM	Sol	Int-A	OHF-Am	OHF-Cr	SAM	Sol	Int-A	OHF-Am	OHF-Cr
SiO ₂	Cuarzo	28	↓ 15	↑ 21	↑ 22	↓ 18	↓ 17	↑ 28	↑ 30	↓ 26	↓ 23	↓ 21	↑ 22	↑ 28	↓ 27	↓ 25	↓ 23	↑ 37	↓ 35	↓ 28	↑ 32
CaSO ₄ · 2H ₂ O	Yeso	19					↑ 41					↑ 22					↓ 18				
K (Al Si ₃ O ₈)	Aluminosilicatos	14	↑ 27	↓ 20	↑ 27	↑ 44	14	↑ 19	↑ 23	↑ 30	↑ 30	↑ 15	↑ 40	↓ 22	↓ 20	↑ 44	↑ 15	↑ 16	↑ 20	↑ 25	↓ 20
(K _{0.86} (H ₃ O) _{0.14})Fe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	Jarosita	29	↓ 25	↑ 27	27	↓ 20	↓ 28	↑ 45	↓ 35	↓ 33	↑ 38	↑ 38	↑ 33	↑ 35	↑ 41	↓ 23	↑ 39	↓ 24	↑ 33	↑ 35	↑ 40
Pb (Fe _{2.5} Al _{0.46})(AsO ₄)SO ₄ (OH) ₆	Beudantita	10	↑ 21	↓ 20	↑ 24	↓ 18			↑ 5	↑ 6	↓ 5				↑ 8	↓ 6			↑ 5	↑ 7	↓ 2
(Pb _{0.34} K _{0.19}) Fe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	Beaverita			↑ 6																	
S	Azufre																		↑ 10		
Fe _{1.8} H _{0.66} O ₃	Hematita			↑ 2																	
Pb Mn ₃ ⁺⁴ O ₇ H ₂ O	Cesarolita			↑ 4																	
FeAsO ₄ (H ₂ O) ₂	Escorodita							↑ 8	↓ 7	↓ 5	↓ 4	↑ 4	↑ 5	↑ 7	↓ 6	↓ 4	↑ 5	↑ 8	↓ 7	↓ 5	↑ 6
CuAsS	Lautita		↑ 12																		
[As] mg/kg iniciales			9,806± 187				9,361± 223					9,361± 223					9,361± 223				
[As] mg/kg liberados por etapa		0	2,181	81	3,324	515	251	282	367	1,088	134	289	761	675	467	449	577	342	137	1,648	
% de liberación		0	22.2	0.8	33.9	5.5	2.7	3	3.9	11.6	1.4	3.2	8.1	7.2	5	4.8	6.2	3.6	1.5	17.6	
% de liberación acumulado		0	22.2	22.3	56.2	5.5	8.2	11.2	15.1	26.7	1.4	4.6	12.7	19.9	24.9	4.8	11	14.6	16.1	33.7	

% de fases minerales identificadas en SAM para el CD2																					
		DRX inicial	Sin alteración microbiana				Actividad hierro reductora					Actividad arseniato reductora					Actividad sulfato reductora				
Fórmula	Fase	N1-HA	Sol	Int-A	OHF-Am	OHF-Cr	SAM	Sol	Int-A	OHF-Am	OHF-Cr	SAM	Sol	Int-A	OHF-Am	OHF-Cr	SAM	Sol	Int-A	OHF-Am	OHF-Cr
SiO ₂	Cuarzo	28	↓ 15	↑ 21	↑ 22	↓ 18	↓ 24	↑ 28	↑ 31	↑ 32	↑ 41	↓ 21	↑ 23	↑ 39	↓ 31	↓ 26	↓ 26	↑ 36	↓ 34	↓ 28	↑ 32
CaSO ₄ · 2H ₂ O	Yeso	19					↑ 24					↓ 16					↑ 20				
K (Al Si ₃ O ₈)	Aluminosilicatos	14	↑ 27	↓ 20	↑ 27	↑ 44	↑ 19	↑ 27	↓ 22	↑ 24	↑ 27	↑ 17	↑ 29	↓ 18	↓ 16	↑ 24	↑ 32	↓ 29	↓ 23	↑ 29	↓ 18
(K _{0.86} (H ₃ O) _{0.14})Fe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	Jarosita	29	↓ 25	↑ 27	↓ 26	↓ 20	↑ 33	↓ 27	↑ 32	↑ 33	↓ 25	↑ 42	↓ 41	↓ 28	↑ 40	↓ 31	↓ 22	↑ 28	↑ 29	↑ 32	↓ 30
Pb (Fe _{2.5} Al _{0.46})(AsO ₄)SO ₄ (OH) ₆	Beudantita	10	↑ 21	↓ 20	↑ 25	↓ 18			↑ 8	↓ 6	↓ 3				↑ 9	↓ 8	↓ 4		↑ 6	6	↓ 4
(Pb _{0.34} K _{0.19}) Fe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	Beaverita			↑ 6																	
S	Azufre							↑ 12													
Fe _{1.8} H _{0.66} O ₃	Hematita			↑ 2																	
Pb Mn ₃ ⁺⁴ O ₇ H ₂ O	Cesarolita			↑ 4																	
FeAsO ₄ (H ₂ O) ₂	Escorodita							↑ 6	↑ 7	↓ 5	↓ 4	↑ 4	↓ 7	↓ 6	↓ 5	5	↑ 7	↑ 8	↓ 5	↑ 16	
CuAsS	Lautita		↑ 12																		
[As] mg/kg iniciales			9,806± 187				9,361± 223					9,361± 223					9,361± 223				
[As] mg/kg movilizados		0	2,181	81	3,324	773	183	164	1,394	2,441	807	179	443	328	1,813	359	764	0	920	1,497	
% de movilidad		0	22.2	0.8	33.9	8.3	2	1.8	14.9	26.1	8.6	1.9	4.7	3.5	19.4	3.8	8.2	0	9.8	16	
% de movilidad acumulado		0	22.2	22.3	56.2	8.3	10.3	12.1	27	53.1	8.6	10.5	15.2	18.7	38.1	3.8	12	12	21.8	37.8	

Anexo 25B.- Efecto de la actividad microbiana de CD1 y CD2 sobre el fraccionamiento de As en la muestra N2-HA

% de fases minerales identificadas en SAM para el CD1																						
		DRX inicial	Sin alteración microbiana					Actividad hierro reductora					Actividad arseniato reductora					Actividad sulfato reductora				
Fórmula	Fase	N1-HA	Sol	Int-A	OHF-Am	OHF-Cr	SAM	Sol	Int-A	OHF-Am	OHF-Cr	SAM	Sol	Int-A	OHF-Am	OHF-Cr	SAM	Sol	Int-A	OHF-Am	OHF-Cr	
SiO ₂	Cuarzo	14	↑ 27	27	↓ 20	↑ 24	↓ 10	↑ 19	↑ 20	↑ 27	↓ 21	↓ 10	↑ 25	↑ 26	↑ 33	↓ 32	↓ 11	↑ 19	↑ 20	↓ 19	↓ 17	
CaSO ₄ ·2H ₂ O	Yeso	33					↑ 40					↑ 38					↓ 13					
K (Al Si ₃ O ₈)	Aluminosilicatos	22	↓ 17	↑ 19	↑ 22	↑ 40	↓ 13	↑ 32	↓ 21	↓ 20	↑ 30	↓ 10	↑ 26	↓ 25	↓ 20	↑ 31	↑ 39	↓ 20	↓ 17	↓ 15	↑ 19	
(K _{0.86} (H ₃ O) _{0.14})Fe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	Jarosita	31	↑ 36	↓ 29	↓ 22	↓ 20	↓ 23	↑ 41	↑ 46	↓ 42	↓ 39	↓ 12	↑ 39	↑ 38	↓ 35	↓ 28	↓ 30	↑ 53	↓ 48	↓ 40	↑ 43	
Pb (Fe _{2.5} Al _{0.46})(AsO ₄)SO ₄ (OH) ₆	Beudantita		20	↓ 15	↓ 15	↑ 16	7	↑ 8	↑ 10	↑ 11	↓ 6	4	↑ 5	↑ 7	7	↓ 5	7	↑ 8	↑ 11	↓ 9	↓ 7	
(Pb _{0.34} K _{0.19})Fe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	Beaverita											6										
S	Azufre																			12	↓ 9	
Fe ₂ O ₃ H ₂ O	Goethita			9																		
Cu ₃ AsO ₄ (OH) ₃	Clinoclasa					14																
Pb Fe ₃ (AsO ₄)(AsO ₃ OH)(OH) ₆	Segnitita					7																
(Fe, Mg, Ca) CO ₃	Carbonatos											8										
FeAsO ₄ (H ₂ O) ₂	Escorodita								3		↑ 4		5	↓ 4	↑ 5	↓ 4			4	↑ 5	5	
Ca ₅ (AsO ₄) ₂ (AsO ₃ (OH))(H ₂ O) ₄	Guerinita			9																		
CuAsS	Lautita						7					12					3					
Mg ₄ Al ₂ (OH) ₁₂ (CO ₃)(H ₂ O) ₃) _{0.5}	Hidrotalcita																					
[As] mg/kg iniciales			7,515± 346					7,884± 152					7,884± 152					7,884± 152				
[As] mg/kg liberados por etapa			2,705	0	2,555	2,255	1,122	336	2,881	0	967	788	1,261	428	1,447	802	708	1 063	756	100	1 385	
% de liberación			36	0	34	30	14.2	4.3	36.5	0	12.3	10	16	5.4	18.4	10.2	9	13.5	9.6	1.3	17.6	
% de liberación acumulado			36	36	70	100	14.2	18.5	55	55	67.3	10	26	31.4	49.8	68	9	22.5	32.1	33.1	50.7	

% de fases minerales identificadas en SAM para el CD2																						
		DRX inicial	Sin alteración microbiana					Actividad hierro reductora					Actividad arseniato reductora					Actividad sulfato reductora				
Fórmula	Fase	N1-HA	Sol	Int-A	OHF-Am	OHF-Cr	SAM	Sol	Int-A	OHF-Am	OHF-Cr	SAM	Sol	Int-A	OHF-Am	OHF-Cr	SAM	Sol	Int-A	OHF-Am	OHF-Cr	
SiO ₂	Cuarzo	14	↑ 27	27	↓ 20	↑ 24	↓ 10	↑ 16	↑ 23	↓ 20	↑ 21	↓ 10	↑ 22	↑ 23	↓ 19	↓ 17	↓ 7	↑ 16	↑ 22	↑ 45	↓ 25	
CaSO ₄ ·2H ₂ O	Yeso	33					↑ 50					↑ 36					↓ 28					
K (Al Si ₃ O ₈)	Aluminosilicatos	22	↓ 17	↑ 19	↑ 22	↑ 40	↑ 25	25	↓ 22	↓ 18	↑ 25	↓ 19	↓ 17	17	↓ 14	↑ 17	↓ 11	↑ 24	↓ 20	20	↑ 22	
(K _{0.86} (H ₃ O) _{0.14})Fe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	Jarosita	31	↑ 36	↓ 29	↓ 22	↓ 20	↓ 11	↑ 47	↓ 44	↑ 48	↓ 43	↓ 23	↑ 44	↑ 46	↑ 51	↑ 52	↓ 15	↑ 49	↓ 44	↓ 22	↑ 41	
Pb (Fe _{2.5} Al _{0.46})(AsO ₄)SO ₄ (OH) ₆	Beudantita		20	↓ 15	15	↑ 16	4	↑ 7	7	↑ 9	↓ 7	7	7	↑ 9	↑ 11	↓ 9	3	3	↑ 9	↓ 8	↓ 7	
(Pb _{0.34} K _{0.19})Fe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	Beaverita											6										
S	Azufre															5						
Fe ₂ O ₃ H ₂ O	Goethita			9																		
Cu ₃ AsO ₄ (OH) ₃	Clinoclasa					14																
Pb Fe ₃ (AsO ₄)(AsO ₃ OH)(OH) ₆	Segnitita					7																
(Fe, Mg, Ca) CO ₃	Carbonatos							5					10									
FeAsO ₄ (H ₂ O) ₂	Escorodita								4	↑ 5	↓ 4			5	↑ 6	↓ 5		8	↓ 5	5	5	
Ca ₅ (AsO ₄) ₂ (AsO ₃ (OH))(H ₂ O) ₄	Guerinita			9																		
CuAsS	Lautita																					
Mg ₄ Al ₂ (OH) ₁₂ (CO ₃)(H ₂ O) ₃) _{0.5}	Hidrotalcita																17					
																	19					
[As] mg/kg iniciales			7,515± 346					7,884± 152					7,884± 152					7,884± 152				
[As] mg/kg liberados por etapa			2,705	0	2,555	2,255	936	0	514	771	1,428	106	95	495	1,432	844	1,025	988	369	641	0	
% de liberación			36	0	34	30	11.9	0	6.5	9.8	18.1	1.3	1.2	6.3	18.2	10.7	13	12.5	4.7	8.1	0	
% de liberación acumulado			36	35	70	100	11.9	11.9	18.4	28.2	46.3	1.3	2.5	8.8	27	37.7	13	25.5	30.2	38.3	38.3	

Anexo 25C.- Efecto de la actividad microbiana de CD1 y CD2 sobre el fraccionamiento de As en la muestra N3-HA.

% de fases minerales identificadas en SAM para el CD1																					
Fórmula	Fase	DRX inicial	Sin alteración microbiana				Actividad hierro reductora					Actividad arseniato reductora					Actividad sulfato reductora				
		N3-HA	Sol	Int-A	OHF-Am	OHF-Cr	SAM	Sol	Int-A	OHF-Am	OHF-Cr	SAM	Sol	Int-A	OHF-Am	OHF-Cr	SAM	Sol	Int-A	OHF-Am	OHF-Cr
SiO ₂	Cuarzo	27	↓ 25	25	↓ 20	↑ 31	↓ 18	↑ 19	↑ 23	↓ 19	↑ 22	↓ 10	↑ 40	↓ 35	↓ 26	↑ 31	↓ 20	↑ 21	↑ 33	↓ 21	↓ 19
CaSO ₄ •2H ₂ O	Yeso	13					↑ 31					↓ 10					↓ 11				
K (Al Si ₃ O ₈)	Aluminosilicatos	14	↑ 18	↓ 16	↑ 19	↑ 40	↓ 11	↑ 29	↓ 21	↓ 16	↓ 14	↑ 18	↑ 15	↓ 12	↑ 13	13	↑ 25	↑ 27	↓ 25	↑ 26	↑ 35
(K _{0.86} (H ₃ O) _{0.14})Fe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	Jarosita	21	↓ 17	↓ 14	↑ 22	↓ 15	↓ 14	↑ 35	↑ 40	↑ 48	↑ 50	↑ 55	↓ 32	↑ 37	↑ 45	↓ 41	↑ 24	↑ 39	↓ 31	↑ 36	↓ 34
Pb (Fe _{2.5} Al _{0.46})(AsO ₄)SO ₄ (OH) ₆	Beudantita	25	↑ 37	↓ 30	↑ 32	↓ 14	↓ 8	↓ 7	7	↑ 9	↓ 7		↓ 5	↑ 9	↑ 10	↓ 6	↑ 10	↓ 9	↓ 6	↑ 11	↓ 7
(Pb _{0.34} K _{0.19})Fe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	Beaverita						5										10				
PbFe ₃ (AsO ₄)(AsO ₃ OH)(OH) ₆	Segnitita	3			↑ 7																
FeAsO ₄ (H ₂ O) ₂	Escorodita							10	↓ 9	↓ 8	↓ 7	7	↑ 8	↓ 7	↓ 6	↑ 9		4	↑ 5	↑ 6	↓ 5
Zn ₂ (AsO ₄)(OH)	Adamita		15				13														
9PbS 2As ₂ S ₃	Gratonita																				
[As] mg/kg iniciales			13,254±1 491				14,150±989					14,150±989					14,150±989				
[As] mg/kg liberados por etapa			3,645	3 529	0	4 039	898	0	0	1,871	4 812	820	2,459	1 238	0	2,650	0	1,359	2,758	1,416	2,474
% de liberación			27.5	26.6	0	30.5	6.3	0	0	13.2	34	5.8	17.4	8.8	0	18.7	0	9.6	19.5	10	17.5
% de liberación acumulado			27.5	54.1	54.1	84.6	6.3	6.3	6.3	19.5	53.5	5.8	23.2	32	32	50.7	0	9.6	29.1	39.1	56.6

% de fases minerales identificadas en SAM para el CD2																					
Fórmula	Fase	DRX inicial	Sin alteración microbiana				Actividad hierro reductora					Actividad arseniato reductora					Actividad sulfato reductora				
		N1-HA	Sol	Int-A	OHF-Am	OHF-Cr	SAM	Sol	Int-A	OHF-Am	OHF-Cr	SAM	Sol	Int-A	OHF-Am	OHF-Cr	SAM	Sol	Int-A	OHF-Am	OHF-Cr
SiO ₂	Cuarzo	27	↓ 25	25	↓ 20	↑ 31	↓ 7	↑ 28	↑ 42	↓ 27	↓ 20	↓ 19	↑ 29	↓ 27	↓ 21	21	↑ 32	↑ 28	↓ 23	21	↑ 45
CaSO ₄ •2H ₂ O	Yeso	13					↑ 34					↓ 9					↓ 12				
K (Al Si ₃ O ₈)	Aluminosilicatos	14	↑ 18	↓ 16	↑ 19	↑ 40	↓ 11	↑ 20	19	↑ 20	↑ 23	↑ 29	↓ 13	↑ 20	↓ 15	↑ 24	↑ 19	↓ 11	↑ 20	↑ 21	↓ 20
(K _{0.86} (H ₃ O) _{0.14})Fe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	Jarosita	21	↓ 17	↓ 14	↑ 22	↓ 15	↑ 35	↑ 38	26	↑ 42	↑ 44	↑ 40	↑ 50	↓ 44	↑ 50	↓ 43	↓ 17	↑ 43	40	↑ 41	↓ 24
Pb (Fe _{2.5} Al _{0.46})(AsO ₄)SO ₄ (OH) ₆	Beudantita	25	↑ 37	↓ 30	↑ 32	↓ 14	↑ 10	↓ 7	7	↓ 6	↑ 7				↓ 7	↓ 5	↓ 5	↑ 6	↑ 8	↑ 9	↓ 5
(Pb _{0.34} K _{0.19})Fe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	Beaverita																7				
PbFe ₃ (AsO ₄)(AsO ₃ OH)(OH) ₆	Segnitita	3			↓ 7		3														
FeAsO ₄ (H ₂ O) ₂	Escorodita							7	↓ 6	↓ 5	↑ 6	3	↑ 8	↑ 9	↓ 7	7		12	↓ 9	↓ 8	↓ 6
Zn ₂ (AsO ₄)(OH)	Adamita		15																		
9PbS 2As ₂ S ₃	Gratonita																8				
[As] mg/kg iniciales			13,254±1 491				14,150±989					14,150±989					14,150±989				
[As] mg/kg liberados por etapa			3,645	3,529	0	4,039	2,369	0	0	2,323	1,897	1,527	3,999	0	1,338	2,643	723	44	1,167	1,543	357
% de liberación			27.5	26.6	0	30.5	16.7	0	0	16.4	13.4	10.8	28.3	0	9.5	18.7	5.1	0.3	8.2	10.9	28
% de liberación acumulado			27.5	54.1	54.1	84.6	16.7	16.7	16.7	31.1	44.5	10.8	39.1	39.1	48.6	67.3	5.1	5.4	13.6	24.5	52.5

Anexo 26. Modificaciones de la actividad microbiana sobre la caracterización mineralógica y el fraccionamiento de As en muestras de la pared del AMWD4

Anexo 26A.- Efecto de la actividad microbiana de CD1 y CD2 sobre el fraccionamiento de As en la muestra de pared PD4.1

% de fases minerales identificadas en SAM para el CD1																					
		DRX inicial	Sin alteración microbiana				Actividad hierro reductora				Actividad arseniato reductora				Actividad sulfato reductora						
Fórmula	Fase	PD4.1	Sol	Int-A	OHF-Am	OHF-Cr	SAM	Sol	Int-A	OHF-Am	OHF-Cr	SAM	Sol	Int-A	OHF-Am	OHF-Cr	SAM	Sol	Int-A	OHF-Am	OHF-Cr
SiO ₂	Cuarzo	4	4	↑ 7	↑ 9	↑ 15	↑ 9	↑ 10	↑ 11	↓ 9	↑ 11	↑ 20	↓ 15	↓ 14	↓ 10	↓ 9	↑ 9	↑ 14	↑ 15	↓ 12	↑ 16
CaSO ₄ •2H ₂ O	Yeso	19					↑ 43					↑ 25					↓ 18				
K (AlSi ₃ O ₈)	Aluminosilicatos			7	↑ 24	↓ 13			13	↓ 7	↑ 29		14	↓ 13	↓ 5	↑ 16	22	↓ 10	↑ 13	↓ 11	↑ 19
(K _{0.86} (H ₃ O) _{0.14})Fe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	Jarosita	51	↓ 27	↓ 24	↓ 15	↓ 11	↓ 22	↑ 32	↓ 31	↑ 35	↓ 24	↓ 24	↑ 29	↑ 32	↑ 38	↓ 26	↓ 17	↑ 35	↑ 30	↓ 32	↑ 27
Pb (Fe _{2.5} Al _{0.46}) (AsO ₄) SO ₄ (OH) ₆	Beudantita		25	↓ 19	↓ 16	↑ 19	7	↓ 6	↑ 7	↑ 8	↓ 4	9	↓ 7	7	↓ 6	6	24	↓ 15	↓ 8	↓ 6	↓ 4
Fe _{4.67} (SO ₄) ₆ (OH) ₂ •20H ₂ O	Ferricopiatita	11																			
Cu ₄ (SO ₄)(OH) ₆	Brochanita		7																		
S	Azufre	15	↑ 22	↑ 23	↓ 22	↑ 23	↑ 19	↑ 34	↓ 19	↑ 23	↑ 24	↓ 12	↑ 23	↓ 19	↑ 28	28	↓ 10	↑ 16	↑ 22	↑ 27	↓ 17
FeS ₂	Pirita		6	↓ 3	3	↑ 7															
Fe _{1.78} H _{0.66} O ₃	Hematita			9	↓ 5			10	10	↓ 6	↓ 4		5	↑ 7	↑ 8	↑ 9		3	↑ 7	↓ 4	↑ 5
Fe ₂ O ₃ H ₂ O	Goethita		9	↓ 8	↓ 6			8	↑ 9	↑ 12	↓ 4		7	↑ 8	↓ 5	↑ 6		7	↓ 5	↑ 8	8
AsS	Rejalgar											10									
FeAsO ₄ (H ₂ O) ₂	Escorodita																			4	
CuAsS	Lautita					12															
[As] mg/kg iniciales			3,651±366					4,054±233					4,054±233					4,054±233			
[As] mg/kg liberados por etapa			1,293	0	870	995	1,443	0	181	0	616	1,046	0	119	330	957	1,272	0	189	182	1,192
% de liberación			35.2	0	23.8	27.2	35.6	0	4.5	0	15.2	25.8	0	2.9	8.1	23.6	31.4	0	4.7	4.5	29.4
% de liberación acumulado			35.4	35.4	59.2	86.4	35.6	35.6	40.1	40.1	55.3	25.8	25.8	28.7	36.8	60.4	31.4	31.4	36.1	40.6	70

% de fases minerales identificadas en SAM para el CD2																					
		DRX inicial	Sin alteración microbiana				Actividad hierro reductora				Actividad arseniato reductora				Actividad sulfato reductora						
Fórmula	Fase	PD4.1	Sol	Int-A	OHF-Am	OHF-Cr	SAM	Sol	Int-A	OHF-Am	OHF-Cr	SAM	Sol	Int-A	OHF-Am	OHF-Cr	SAM	Sol	Int-A	OHF-Am	OHF-Cr
SiO ₂	Cuarzo	4	4	↑ 7	↑ 9	↑ 15	↑ 8	↑ 17	↑ 20	↓ 10	15	↑ 24	24	↓ 17	↑ 21	↓ 15	↑ 19	↑ 14	↑ 25	↓ 17	↑ 35
CaSO ₄ •2H ₂ O	Yeso	19					↑ 31					↑ 23					↓ 16				
K (Al Si ₃ O ₈)	Aluminosilicatos			7	↑ 24	↓ 13	17	↓ 9	↓ 7	↑ 10	22	8	↑ 10	10	↓ 6	↑ 15	25	↓ 14	↓ 12	12	↑ 35
(K _{0.86} (H ₃ O) _{0.14})Fe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	Jarosita	51	↓ 27	↓ 24	↓ 15	↓ 11	↓ 18	↑ 32	↑ 39	↑ 40	↓ 34	↓ 17	↑ 26	↑ 32	↓ 30	↑ 41	↓ 14	↑ 27	↓ 24	↑ 31	↓ 10
Pb (Fe _{2.5} Al _{0.46}) (AsO ₄) SO ₄ (OH) ₆	Beudantita		25	↓ 19	↓ 16	19	6	↑ 7	↓ 6	↑ 9	↓ 4	6	6	↓ 5	7	↓ 4	8	8	↓ 6	↓ 5	
Fe _{4.67} (SO ₄) ₆ (OH) ₂ •20H ₂ O	Ferricopiatita	11																			
Cu ₄ (SO ₄)(OH) ₆	Brochanita		7																		
S	Azufre	15	↑ 22	↑ 23	↓ 22	↑ 23	↑ 20	↑ 21	↓ 13	↑ 15	15	↓ 7	↑ 21	↑ 22	↓ 18	↓ 15	↑ 18	↑ 25	↓ 16	↑ 23	↓ 20
FeS ₂	Pirita		6	↓ 3	3	↑ 7															
Fe _{1.8} H _{0.66} O ₃	Hematita			9	↓ 5		8	↑ 9	↓ 6	↓ 4			6	↓ 5	↑ 10	↓ 4		3	↑ 6	↓ 3	
Fe ₂ O ₃ H ₂ O	Goethita		9	↓ 8	↓ 6		6	6	↑ 10	↓ 6			9	↑ 9	↓ 8	↓ 6			7	↑ 9	
AsS	Rejalgar																9				
FeAsO ₄ (H ₂ O) ₂	Escorodita																		4		
CuAsS	Lautita					12						15									
[As] mg/kg iniciales			3,651±366					4,054±233					4,054±233					4,054±233			
[As] mg/kg liberados por etapa			1,293	0	870	995	1,436	0	178	0	416	1,011	0	424	236	753	1,028	0	149	0	854
% de liberación			35.2	0	23.8	27.2	35.4	0	4.4	0	10.2	24.9	0	10.5	5.8	18.6	25.4	0	3.7	0	21.1
% de liberación acumulado			35.4	35.4	59.2	86.4	35.4	35.4	39.8	39.8	50	24.9	24.9	35.4	41.2	59.8	25.4	25.4	29.1	29.1	50.2

Anexo 26B.- Efecto de la actividad microbiana de CD1 y CD2 sobre el fraccionamiento de As en la muestra de pared PD4.2.

% de fases minerales identificadas en SAM para el CD1																						
Fórmula	Fase	DRX inicial	Sin alteración microbiana				Actividad hierro reductora					Actividad arseniato reductora					Actividad sulfato reductora					
		PD4.2	Sol	Int-A	OHF-Am	OHF-Cr	SAM	Sol	Int-A	OHF-Am	OHF-Cr	SAM	Sol	Int-A	OHF-Am	OHF-Cr	SAM	Sol	Int-A	OHF-Am	OHF-Cr	
SiO ₂	Cuarzo	13	↑ 15	↓ 10	↑ 19	↑ 21	↓ 4	↑ 22	↑ 38	↓ 31	↓ 26	↑ 15	↑ 36	↓ 32	↓ 19	↑ 32	↑ 25	↑ 28	↓ 20	↑ 22	↑ 30	
CaSO ₄ • 2H ₂ O	Yeso	22					↑ 35					↑ 60					↓ 10					
K (Al Si ₃ O ₈)	Aluminosilicatos			17	↑ 24	↑ 30	22	↓ 9	↑ 20	↓ 13	↑ 14	5	↑ 15	↓ 11	↑ 18	↑ 16		12	↑ 21	↓ 17	↓ 15	
(K _{0.86} (H ₃ O) _{0.14})Fe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	Jarosita	42	↓ 31	↓ 15	↑ 22	↓ 9	↓ 13	↑ 38	↓ 25	↑ 35	↑ 40	↓ 17	↑ 34	↑ 40	↓ 40	↓ 31	↓ 20	↑ 39	↓ 37	↑ 38	↓ 34	
Pb (Fe _{2.5} Al _{0.46})(AsO ₄)SO ₄ (OH) ₆	Beudantita		↑ 28	↓ 18	↓ 4	↑ 19	↓ 3	3	↑ 4	↑ 5	↑ 6				5	↓ 3	4	4	↑ 6	↑ 7	↓ 6	
(Pb _{0.34} K _{0.19})Fe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	Beaverita						2										7					
S	Azufre							19														
FeS ₂	Pirita	18	↑ 11	↓ 4		4	↑ 6															
PbFe ₃ (AsO ₄)(AsO ₃ OH)(OH) ₆	Segnitita					5																
Fe ₂ O ₃ • H ₂ O	Goethita	5																4				
Pb ₄ Zn ₂ ((SO ₄)(SiO ₄)(Si ₂ O ₇))	Quetita			4																		
FeAsO ₄ (H ₂ O) ₂	Escorodita		6	↓ 3	↑ 6			9	↑ 13	↑ 16	↓ 14	3	↑ 15	↑ 17	↑ 18	18	10	↑ 17	↓ 16	16	↓ 15	
Zn ₂ (AsO ₄)(OH)	Adamita			6																		
Ca ₅ (AsO ₄) ₂ (AsO ₃ (OH)))(H ₂ O) ₄	Guerinita			8																		
CuAsS	Lautita		9	↑ 15	↑ 16	↓ 15	6										20					
Mg ₄ Al ₂ (OH) ₁₂ (CO ₃)(H ₂ O) ₃ 0.5	Hidrotalcita						15															
[As] mg/kg iniciales			27,382±1 732					29,952±1 133					29,952±1 133					29,952±1 133				
[As] mg/kg liberados por etapa			13,554	0	6,572	7,256	1,336	0	3,148	0	3,026	0	603	2,648	0	1,929	299	0	1,183	2,831	0	
% de liberación			49.5	0	24	26.5	4.3	0	10.2	0	9.8	0	1.9	8.6	0	6.2	1	0	3.8	9.1	0	
% de liberación acumulado			49.5	49.5	73.5	100	4.3	4.3	14.5	14.5	24.2	0	1.9	10.5	10.5	16.7	1	0	4.8	13.9	13.9	

% de fases minerales identificadas en SAM para el CD2																						
Fórmula	Fase	DRX inicial	sin alteración microbiana				Actividad hierro reductora					Actividad arseniato reductora					Actividad sulfato reductora					
		PD4.2	Sol	Int-A	OHF-Am	OHF-Cr	SAM	Sol	Int-A	OHF-Am	OHF-Cr	SAM	Sol	Int-A	OHF-Am	OHF-Cr	SAM	Sol	Int-A	OHF-Am	OHF-Cr	
SiO ₂	Cuarzo	13	↑ 15	↓ 10	↑ 19	↑ 21	↑ 8	↑ 33	↑ 38	↓ 27	↓ 19	↑ 19	↑ 25	↑ 32	↓ 25	↓ 20	↑ 33	↑ 20	↑ 30	↓ 28	↑ 37	
CaSO ₄ • 2H ₂ O	Yeso	22					↑ 38					↑ 44					↓ 15					
K (Al Si ₃ O ₈)	Aluminosilicatos			17	↑ 24	↑ 30	6	↑ 9	↑ 10	↓ 8	↑ 23	8	↑ 19	↓ 14	↓ 13	↑ 23		17	17	↓ 10	↓ 12	
(K _{0.86} (H ₃ O) _{0.14})Fe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	Jarosita	42	↓ 31	↓ 15	↑ 22	↓ 9	↓ 20	↑ 29	↑ 30	↑ 43	25	↓ 19	↑ 42	↓ 34	↑ 39	36	↓ 21	↑ 39	↓ 34	↑ 40	↓ 30	
Pb (Fe _{2.5} Al _{0.46})(AsO ₄)SO ₄ (OH) ₆	Beudantita		↑ 28	↓ 18	↓ 4	↑ 19	↑ 20	↑ 16	↓ 8	↓ 6	↓ 5				4		↑ 17	↓ 9	↓ 7	7	↓ 5	
(Pb _{0.34} K _{0.19})Fe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	Beaverita																7					
S	Azufre											10										
PbFe ₆ (SO ₄) ₄ (OH) ₁₂	Plumbojarosita						8															
FeS ₂	Pirita	18	↑ 11	↓ 4		4	↑ 6															
PbFe ₃ (AsO ₄)(AsO ₃ OH)(OH) ₆	Segnitita					5																
Fe ₂ O ₃ • H ₂ O	Goethita	5																				
Pb ₄ Zn ₂ ((SO ₄)(SiO ₄)(Si ₂ O ₇))	Quetita			4																		
FeAsO ₄ (H ₂ O) ₂	Escorodita		6	↓ 3	↑ 6			13	↑ 14	↑ 16	↑ 18	10	↑ 14	↑ 20	↓ 19	↑ 21	7	↑ 15	↓ 12	↑ 15	↑ 16	
Zn ₂ (AsO ₄)(OH)	Adamita			6																		
Ca ₅ (AsO ₄) ₂ (AsO ₃ (OH)))(H ₂ O) ₄	Guerinita			8																		
CuAsS	Lautita		9	↑ 15	↑ 16	↓ 15																
[As] mg/kg iniciales			27,382±1 732					29,952±1 133					29,952±1 133					29,952±1 133				
[As] mg/kg liberados por etapa			13,554	0	6 572	7,256	917	0	3,254	0	3,618	0	351	1,348	4,376	0	1,413	0	671	7,175	0	
% de liberación			49.5	0	24	26.5	3	0	10.5	0	11.7	0	1.1	4.4	14.1	0	4.6	0	2.2	23.2	0	
% de liberación acumulado			49.5	49.5	73.5	100	3	3	13.5	13.5	25.2	0	1.1	5.5	19.6	19.6	4.6	4.6	6.8	30	30	

Anexo 26C.- Efecto de la actividad microbiana de CD1 y CD2 sobre el fraccionamiento de As en la muestra de pared PD4.3

% de fases minerales identificadas en SAM para el CD1																					
		DRX inicial	sin alteración microbiana				Actividad hierro reductora					Actividad arseniato reductora					Actividad sulfato reductora				
Fórmula	Fase	PD4.3	Sol	Int-A	OHF-Am	OHF-Cr	SAM	Sol	Int-A	OHF-Am	OHF-Cr	SAM	Sol	Int-A	OHF-Am	OHF-Cr	SAM	Sol	Int-A	OHF-Am	OHF-Cr
SiO ₂	Cuarzo	15	↑ 31	↓ 8	↑ 22	↑ 36	↓ 14	↑ 27	↓ 25	↓ 20	↑ 61	↓ 6	↑ 20	↓ 16	↑ 19	↑ 40	↑ 32	↑ 19	↓ 19	19	↑ 60
CaSO ₄ · 2H ₂ O	Yeso						17					18									
K (Al Si ₃ O ₈)	Aluminosilicatos		33	↑ 54	↑ 57	↓ 40	22	↓ 8	↑ 31	↓ 24	↓ 16				21	↑ 40	18	↑ 13	↑ 15	↓ 13	↑ 23
(K _{0.86} (H ₃ O) _{0.14})Fe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	Jarosita	14	↑ 18				↑ 47	↑ 65	↓ 35	↑ 56	23	↑ 76	↑ 80	↓ 61	↓ 50	↓ 20	↑ 50	↑ 62	↓ 55	↑ 62	17
Pb (Fe _{2.5} Al _{0.46})(AsO ₄)SO ₄ (OH) ₆	Beudantita													9	↑ 10			6	↑ 7		
Fe _{4.67} (SO ₄) ₆ (OH) ₂ · 20H ₂ O	Ferricopiatita	57																			
Fe _{1.54} Al _{0.46} (SO ₄) ₃ · 9H ₂ O	Coquimbita	14																			
As ₂ S ₃	Oropimente			9				9						8					4		
Fe ₂ O ₃ · H ₂ O	Goethita																			6	
(Fe, Mg, Ca) CO ₃	Carbonatos																				
Cu ₂ S	Calcocita		18	↓ 12	↑ 17	↑ 21															
Mn ²⁺ ·Mn ⁺⁶ SiO ₃	Braunite			7																	
MgHAsO ₄ ·4H ₂ O	Brassita			6																	
FeAsO ₄ (H ₂ O) ₂	Escorodita													6							
CuAsS	Lautita			4	4	↓ 3															
[As] mg/kg iniciales			3,619±369				5,595±221					5,595±221					5,595±221				
[As] mg/kg liberados por etapa			2,240	1,295	79	0	5,052	543	0	0	0	5,299	296	0	0	0	5,119	176	0	0	0
% de liberación			62	35.8	2.2	0	90.3	9.7	0	0	0	94.7	5.3	0	0	0	91.5	8.5	0	0	0
% de liberación acumulado			62	97.8	100	100	90.3	100	100	100	100	94.7	100	100	100	100	91.5	100	100	100	100

% de fases minerales identificadas en SAM para el CD2																					
		DRX inicial	sin alteración microbiana				Actividad hierro reductora					Actividad arseniato reductora					Actividad sulfato reductora				
Fórmula	Fase	PD4.3	Sol	Int-A	OHF-Am	OHF-Cr	SAM	Sol	Int-A	OHF-Am	OHF-Cr	SAM	Sol	Int-A	OHF-Am	OHF-Cr	SAM	Sol	Int-A	OHF-Am	OHF-Cr
SiO ₂	Cuarzo	15	↑ 31	↓ 8	↑ 22	↑ 36	↓ 9	↑ 48	↓ 14	↑ 34	↑ 52	↓ 10	↑ 11	↑ 15	↓ 13	↑ 31	↑ 32	32	↓ 27	↓ 23	↑ 68
CaSO ₄ · 2H ₂ O	Yeso						20					10									
K (Al Si ₃ O ₈)	Aluminosilicatos		33	↑ 55	↑ 57	↓ 40	11	↑ 12	↑ 18	↑ 20	↑ 27	6	↓ 3			↑ 25	20	↓ 12	↑ 15	↓ 10	↑ 16
(K _{0.86} (H ₃ O) _{0.14})Fe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	Jarosita	14	↑ 18				↑ 60	↓ 40	↑ 50	↓ 35	↓ 21	↑ 74	↑ 81	↓ 67	↑ 74	40	↑ 48	↑ 56	↓ 49	↑ 67	↓ 16
Pb (Fe _{2.5} Al _{0.46})(AsO ₄)SO ₄ (OH) ₆	Beudantita								10	↓ 6				8	↓ 6	↓ 4					
Fe _{4.67} (SO ₄) ₆ (OH) ₂ · 20H ₂ O	Ferricopiatita	57																			
Fe _{1.54} Al _{0.46} (SO ₄) ₃ · 9H ₂ O	Coquimbita	14																			
As ₂ S ₃	Oropimente			7				8						6					9		
Fe _{1.8} H _{0.66} O ₃	Hematita												5		↑ 7						
Fe ₂ O ₃ · H ₂ O	Goethita																				
(Fe, Mg, Ca) CO ₃	Carbonatos									5											
Cu ₂ S	Calcocita		18	↓ 12	↑ 17	↑ 21															
Mn ²⁺ ·Mn ⁺⁶ SiO ₃	Braunite			7																	
MgHAsO ₄ ·4H ₂ O	Brassita			6																	
FeAsO ₄ (H ₂ O) ₂	Escorodita																				
CuAsS	Lautita			4	4	↓ 3															
[As] mg/kg iniciales			3,619±369				5,595±221					5,595±221					5,595±221				
[As] mg/kg liberados por etapa			2,240	1,295	79	0	5,041	554	0	0	0	5,259	336	0	0	0	4,979	0	616	0	0
% de liberación			62	35.8	2.2	0	90.1	9.9	0	0	0	94	6	0	0	0	89	0	11	0	0
% de liberación acumulado			62	97.8	100	100	90.1	100	100	100	100	94	100	100	100	100	89	89	100	100	100

Anexo 27. Modificaciones de la actividad microbiana sobre la caracterización mineralógica y el fraccionamiento de As en muestras de la pared del AMWD4.

Anexo 27A.- Efecto de la actividad microbiana de CD1 y CD2 sobre el fraccionamiento de As en la muestra de sedimentos SD3.

% de fases minerales identificadas en SAM para el CD1																					
		DRX inicial		sin alteración microbiana			Actividad hierro reductora				Actividad arseniato reductora				Actividad sulfato reductora						
Fórmula	Fase	SD3	Sol	Int-A	OHF-Am	OHF-Cr	SAM	Sol	Int-A	OHF-Am	OHF-Cr	SAM	Sol	Int-An	OHF-Am	OHF-Cr	SAM	Sol	Int-A	OHF-Am	OHF-Cr
SiO ₂	Cuarzo	24	↑ 26	↑ 35	↓ 24	↑ 34	↑ 26	↑ 45	↓ 42	38	↑ 40	↑ 36	↑ 48	↓ 47	↓ 31	↑ 40	↑ 26	↑ 37	↑ 42	↓ 40	↑ 43
CaSO ₄ ·2H ₂ O	Yeso	21					↑ 32					21					↑ 22				
K (Al Si ₃ O ₆)	Aluminosilicatos	17	↑ 37	↓ 20	↑ 38	↑ 50	↓ 14	↑ 41	↓ 36	↑ 40	↑ 53	↑ 23	↑ 41	↑ 45	↑ 51	51	25	↑ 55	↓ 46	45	↑ 48
(K _{0.86} (H ₃ O) _{0.14})Fe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	Jarosita	11	↓ 7	↓ 5	↑ 9	↓ 7	↓ 9	9	↑ 16	10	↓ 7	↑ 13	↓ 11	↓ 8	↑ 10	↓ 9	↓ 9	↓ 8	↓ 6	↑ 9	9
Pb (Fe _{2.5} Al _{0.46})(AsO ₄)SO ₄ (OH) ₆	Beudantita	24	↓ 20	↓ 13	↑ 15		↓ 19	↓ 5	↑ 6	↑ 7		↓ 7			↓ 4		↓ 7			↓ 2	
(Pb _{0.34} K _{0.19})Fe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	Beaverita		7																		
S	Azufre																				
Fe _{1.8} H _{0.66} O ₃	Hematita									5					4					4	
CaCO ₃	Calcita																		4		
Pb ₂ Mn ²⁺ Fe ₁₆ O ₂₇	Lindqvistita	3																			
MgHAsO ₄ 4H ₂ O	Brassita			5																	
Ca ₅ (AsO ₄) ₂ (AsO ₃ (OH))(H ₂ O) ₄	Guerinita				14	↓ 4															
CuAsS	Lautita		8	↑ 10		↓ 5															
PbZnAsO ₄ (OH)	Arsenocloizita		3	↑ 5													11		↓ 2		
[As] mg/kg iniciales			4,245±188				4,071±134				4,071±134				4,071±134						
[As] mg/kg liberados por etapa			109	0	2 201	959	351	55	566	0	982	605	0	172	399	750	450	97	242	267	422
% de liberación			2.6	0	51.9	22.6	8.6	1.4	13.9	0	26.9	25.6	0	6.1	0	18.9	11.3	2.4	6	6.6	10.4
% de liberación acumulado			2.6	2.6	54.5	77.1	8.6	10.0	23.9	23.9	50.8	25.6	25.6	31.7	31.7	50.6	11.3	13.7	19.7	26.3	36.7

% de fases minerales identificadas en SAM para el CD2																					
		DRX inicial		sin alteración microbiana			Actividad hierro reductora				Actividad arseniato reductora				Actividad sulfato reductora						
Fórmula	Fase	SD3	Sol	Int-A	OHF-Am	OHF-Cr	SAM	Sol	Int-A	OHF-Am	OHF-Cr	SAM	Sol	Int-A	OHF-Am	OHF-Cr	SAM	Sol	Int-A	OHF-Am	OHF-Cr
SiO ₂	Cuarzo	24	↑ 26	↑ 35	↓ 24	↑ 34	↓ 22	↑ 35	↑ 44	↑ 50	↓ 39	↑ 29	↑ 50	↑ 61	↓ 52	↑ 56	33	↑ 56	↓ 55	↓ 32	↑ 38
CaSO ₄ ·2H ₂ O	Yeso	21					↑ 30					↑ 23					↓ 20				
K (Al Si ₃ O ₆)	Aluminosilicato	17	↑ 37	↓ 20	↑ 38	↑ 50	↑ 21	↑ 39	26	↑ 28	↑ 35	↓ 12	↓ 38	↓ 30	↑ 35	↑ 36	↑ 35	↓ 27	↑ 31	↑ 51	↑ 52
(K _{0.86} (H ₃ O) _{0.14})Fe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	Jarosita	11	↓ 7	↓ 5	↑ 9	↓ 7	↓ 6	↑ 16	↓ 12	↓ 8	↓ 6	↓ 10	↑ 12	↓ 9	↑ 10	↓ 8	↓ 8	↓ 13	↓ 10	↓ 9	↑ 10
Pb (Fe _{2.5} Al _{0.46})(AsO ₄)SO ₄ (OH) ₆	Beudantita	24	↓ 20	↓ 13	↑ 15		↓ 12	↓ 10	↓ 8	↓ 6		↓ 6			↓ 3		↓ 4	↓ 4	4	↓ 3	
(Pb _{0.34} K _{0.19})Fe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	Beaverita		7																		
S	Azufre									8	↑ 20										
Fe ₂ O ₃ ·H ₂ O	Goethita																			5	
CaCO ₃	Calcita						9		↑ 10			20									
Pb ₂ Mn ²⁺ Fe ₁₆ O ₂₇	Lindqvistita	3																			
MgHAsO ₄ 4H ₂ O	Brassita			5																	
Ca ₅ (AsO ₄) ₂ (HAsO ₄) 4(H ₂ O)	Guerinita				14	↓ 4															
CuAsS	Lautita		8	↑ 10		↓ 5															
PbZnAsO ₄ (OH)	Arsenocloizita		3	↑ 5																	
[As] mg/kg iniciales			4,245±188				4,071±134				4,071±134				4,071±134						
[As] mg/kg liberados por etapa			109	0	2 201	959	355	0	365	182	1115	519	65	178	0	1 154	391	42	0	719	526
% de liberación			2.6	0	51.9	22.6	8.7	0	9	4.5	27.4	12.8	1.6	4.4	0	28.3	9.6	1	0	17.7	12.9
% de liberación acumulado			2.6	2.6	54.5	77.1	8.7	8.7	17.7	22.5	49.6	12.8	14.4	18.8	18.8	47.1	9.6	10.6	10.6	28.3	41.2

Anexo 27B.- Efecto de la actividad microbiana de CD1 y CD2 sobre el fraccionamiento de As en la muestra de sedimentos SD4.

% de fases minerales identificadas en SAM para el CD1																						
		DRX inicial	sin alteración microbiana					Actividad hierro reductora					Actividad arseniato reductora					Actividad sulfato reductora				
Fórmula	Fase	SD4	Sol	Int-A	OHF-Am	OHF-Cr	SAM	Sol	Int-A	OHF-Am	OHF-Cr	SAM	Sol	Int-A	OHF-Am	OHF-Cr	SAM	Sol	Int-A	OHF-Am	OHF-Cr	
SiO ₂	Cuarzo	16	↑ 30	↓ 27	↑ 38	↓ 34	↑ 19	↑ 61	↓ 52	↑ 54	↑ 63	↑ 60	↑ 70	↓ 65	↑ 70	↑ 74	↑ 24	↑ 48	↑ 51	51	↑ 59	
CaSO ₄ ·2H ₂ O	Yeso	30					↑ 44					↓ 14					30					
K (Al Si ₃ O ₈)	Aluminosilicatos	41	↓ 36	↓ 35	↓ 33	↑ 42	↓ 21	↓ 20	↑ 35	32	↓ 29	↓ 14	↑ 19	↑ 21	↓ 19	↑ 23	↓ 22	↑ 29	↓ 13	↑ 30	↑ 32	
(K _{0.86} (H ₃ O) _{0.14})Fe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	Jarosita	13	↓ 12	↑ 13	↓ 10	↓ 6	↓ 12	↓ 10	↓ 7	↑ 10	↓ 8	↓ 12	↓ 11	↓ 10	↓ 7	↓ 3	↓ 8	↑ 11	↓ 9	↑ 11	↓ 5	
Pb (Fe _{2.5} Al _{0.46})(AsO ₄)SO ₄ (OH) ₆	Beudantita		12	↓ 5	↑ 15	↓ 12	4			4							16	↓ 12	↓ 10	↓ 8	↓ 4	
S	Azufre							9	↓ 6					4						10		
PbFe ₆ (SO ₄) ₄ (OH) ₁₂	Plumbojarosita																					
As ₄ S ₄	Rejalgar																			3		
Fe ₂ O ₃ ·H ₂ O	Goethita	6																		4		
Pb ₄ Zn ₂ ((SO ₄)(SiO ₄)(Si ₂ O ₇))	Quetita			4																		
FeAsO ₄ (H ₂ O) ₂	Escorodita				4	↑ 6									4							
Ca ₅ (AsO ₄) ₂ (AsO ₃ (OH))(H ₂ O)	Guerinita			12																		
CuAsS	Lautita	4	4																			
[As] mg/kg iniciales			5,267±125					5,090±91					5,090±91					5,090±91				
[As] mg/kg liberados por etapa			776	0	790	0	1,732	274	15	0	1,371	1,301	0	308	0	961	1,051	0	784	0	1,028	
% de liberación			14.7	0	15	0	34	5.4	0.3	0	26.9	25.6	0	6.1	0	18.9	20.7	0	15.4	0	20.2	
% de liberación acumulado			14.7	14.7	29.7	29.7	34	39.4	39.7	39.7	66.6	25.6	25.6	31.7	31.7	50.6	20.7	20.7	36.1	36.1	56.3	

% de fases minerales identificadas en SAM para el CD2																						
		DRX inicial	sin alteración microbiana					Actividad hierro reductora					Actividad arseniato reductora					Actividad sulfato reductora				
Fórmula	Fase	SD4	Sol	Int-A	OHF-Am	OHF-Cr	SAM	Sol	Int-A	OHF-Am	OHF-Cr	SAM	Sol	Int-A	OHF-Am	OHF-Cr	SAM	Sol	Int-A	OHF-Am	OHF-Cr	
SiO ₂	Cuarzo	16	↑ 30	↓ 27	↑ 38	↓ 34	↑ 19	↑ 64	↓ 57	↑ 66	↓ 64	↑ 35	↑ 60	↓ 47	↓ 45	↑ 64	↑ 29	↑ 65	↑ 67	↑ 68	↓ 74	
CaSO ₄ ·2H ₂ O	Yeso	30					↑ 33					↑ 39					↓ 28					
K (Al Si ₃ O ₈)	Aluminosilicatos	41	↓ 36	↓ 35	↓ 33	↑ 42	↓ 28	↓ 26	↑ 30	↓ 22	↑ 24	↓ 15	↑ 30	↑ 45	↓ 36	↓ 31	↓ 30	↓ 27	↓ 26	↓ 20	22	
(K _{0.86} (H ₃ O) _{0.14})Fe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	Jarosita	13	↓ 12	↑ 13	↓ 10	↓ 6	↓ 8	↑ 10	↑ 13	↓ 12	12	↓ 11	↓ 10	↓ 8	↑ 10	↓ 5	↓ 9	↓ 8	↓ 7	↓ 5	↓ 4	
Pb (Fe _{2.5} Al _{0.46})(AsO ₄)SO ₄ (OH) ₆	Beudantita		12	↓ 5	↑ 15	↓ 12	6										4					
S	Azufre																			7		
PbFe ₆ (SO ₄) ₄ (OH) ₁₂	Plumbojarosita						6															
As ₄ S ₄	Rejalgar														9							
Fe ₂ O ₃ ·H ₂ O	Goethita	6																				
Pb ₄ Zn ₂ ((SO ₄)(SiO ₄)(Si ₂ O ₇))	Quetita			4								6										
FeAsO ₄ (H ₂ O) ₂	Escorodita			4	6																	
Ca ₅ (AsO ₄) ₂ (AsO ₃ (OH))(H ₂ O)	Guerinita			12																		
CuAsS	Lautita	4	4																			
[As] mg/kg iniciales			5,267±125					5,090±91					5,090±91					5,090±91				
[As] mg/kg liberados por etapa			776	0	790	0	1 324	249	0	193	1 030	1 141	787	317	0	681	1 359	0	0	378	1 242	
% de liberación			14.7	0	15	0	26	4.9	0	3.8	20.2	22.4	15.5	6.2	0	13.4	26.7	0	0	7.4	24.4	
% de liberación acumulado			14.7	14.7	29.7	29.7	26	30.9	30.9	34.7	54.9	22.4	37.9	44.1	44.1	57.5	26.7	26.7	26.7	34.1	58.5	

Anexo 27C.- Efecto de la actividad microbiana de CD1 y CD2 sobre el fraccionamiento de As en la muestra de sedimentos S2.6.

% de fases minerales identificadas en SAM para el CD1																					
Fórmula	Fase	DRX inicial	sin alteración microbiana				Actividad hierro reductora				Actividad arseniato reductora				Actividad sulfato reductora						
		S-2.6	Sol	Int-A	OHF-Am	OHF-Cr	SAM	Sol	Int-A	OHF-Am	OHF-Cr	SAM	Sol	Int-A	OHF-Am	OHF-Cr	SAM	Sol	Int-A	OHF-Am	OHF-Cr
SiO ₂	Cuarzo	22	↑ 24	↑ 39	↓ 34	↑ 36	↑ 35	↓ 33	↑ 34	↓ 15	↑ 17	↑ 31	↑ 38	↑ 45	↓ 28	↑ 30	↑ 31	↑ 33	↓ 27	↓ 22	↑ 30
K (Al Si ₃ O ₈)	Aluminosilicatos	51	51	↓ 39	↑ 50	↑ 52	↑ 65	↑ 27	↑ 29	↑ 59	↑ 77	↑ 69	↓ 30	↑ 45	↑ 61	↑ 65	↑ 60	↓ 31	↑ 45	↑ 61	↑ 66
(K _{0.86} (H ₃ O) _{0.14})Fe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	Jarosita		5					4	↑ 12	10			5								
S	Azufre							9	7				5					7			
Fe _{1.8} H _{0.66} O ₃	Hematita																				
CaCO ₃	Calcita	24	↓ 16	↓ 7			↑ 27	↓ 18	↓ 16	↓ 6		↓ 22	↓ 10	↑ 11	↓ 5		↑ 29	↓ 28	↓ 17	↓ 4	
Mn ₂ AsO ₄ (OH)	Sarkinita	3	↑ 4	↑ 5																	
CuAsS	Lautita		10	↑ 16	↓ 12												9				
[As] mg/kg iniciales			870±30				883±44				883±44								883±44		
[As] mg/kg liberados por etapa			183	169	246	113	203	265	250	0	166	241	243	198	116	47	150	98	338	150	144
% de liberación			21.1	19.4	28.3	13	23	39	28	0	10	27.2	27.6	22.4	13.1	5.3	17	11	38.2	17	16.3
% de liberación acumulado			21.1	40.5	68.8	81.8	23	62	90	90	100	27.2	54.8	77.2	90.3	95.6	17	28	66.2	83.2	99.5

% de fases minerales identificadas en SAM para el CD2																					
Fórmula	Fase	DRX inicial	sin alteración microbiana				Actividad hierro reductora				Actividad arseniato reductora				Actividad sulfato reductora						
		S-2.6	Sol	Int-A	OHF-Am	OHF-Cr	SAM	Sol	Int-A	OHF-Am	OHF-Cr	SAM	Sol	Int-A	OHF-Am	OHF-Cr	SAM	Sol	Int-A	OHF-Am	OHF-Cr
SiO ₂	Cuarzo	22	↑ 24	↑ 39	↓ 34	↑ 36	↑ 35	↓ 31	↓ 27	↓ 26	↓ 22	↑ 28	↑ 47	↓ 25	↓ 19	↑ 25	↑ 31	↓ 34	↓ 30	↓ 29	↓ 25
K (Al Si ₃ O ₈)	Aluminosilicatos	51	51	↓ 39	↑ 50	↑ 52	↑ 65	↓ 29	↑ 41	↑ 62	↑ 73	↑ 72	↓ 20	↑ 42	↑ 66	↑ 71	↑ 69	↓ 28	↑ 40	↑ 54	↑ 71
(K _{0.86} (H ₃ O) _{0.14})Fe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	Jarosita		5																		
S	Azufre							7					5					5	↑ 9	↓ 6	
Fe _{1.8} H _{0.66} O ₃	Hematita							2					6								
CaCO ₃	Calcita	24	↓ 16	↓ 7			↑ 31	↑ 32	↓ 12	↓ 5		↑ 27	↑ 28	↓ 15	↓ 4		↑ 33	↓ 21	↓ 11	↓ 4	
Mn ₂ AsO ₄ (OH)	Sarkinita	3	↑ 4	↑ 5																	
CuAsS	Lautita		10	↑ 16	↓ 12																
[As] mg/kg iniciales			870±30				883±44				883±44				883±44						
[As] mg/kg liberados por etapa			183	169	246	113	241	233	203	73	133	230	168	353	0	137	133	150	265	194	141
% de liberación			21.1	19.4	28.3	13	27.3	26.4	23	8.3	15	26	19	40	0	15	15	17	30	22	16
% de liberación acumulado			21.1	40.5	68.8	81.8	27.3	53.7	76.7	85	100	26	45	85	85	100	15	32	62	84	100