



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

**EVALUACIÓN GEOQUÍMICA Y PROPUESTA DE MANEJO DE
RESIDUOS MINEROS ABANDONADOS PARA PREVENIR LA
CONTAMINACIÓN DEL AGUA SUPERFICIAL EN LA MINA LA
CANDELARIA, MUNICIPIO DE CATORCE, SAN LUIS POTOSÍ**

TESIS

Que para obtener el grado de:

Maestra en Tecnología y Gestión del Agua

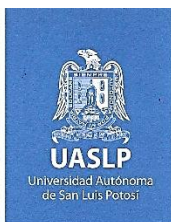
Presenta:

Lic. Karla Verónica Ortiz Zamora

Asesor:

Dr. Israel Razo Soto





FACULTAD DE
INGENIERÍA

18 de junio de 2026

**LIC. KARLA VERÓNICA ORTIZ ZAMORA
P R E S E N T E.**

En atención a su solicitud de Temario, presentada por el **Dr. Israel Razo Soto**, Asesor de la Tesis que desarrollará Usted, con el objeto de obtener el Grado de **Maestra en Tecnología y Gestión del Agua**. Me es grato comunicarle que en la sesión del H. Consejo Técnico Consultivo celebrada el día 18 de junio del presente, fue aprobado el Temario propuesto:

TEMARIO:

"EVALUACIÓN GEOQUÍMICA Y PROPUESTA DE MANEJO DE RESIDUOS MINEROS ABANDONADOS PARA PREVENIR LA CONTAMINACIÓN DEL AGUA SUPERFICIAL EN LA MINA LA CANDELARIA, MUNICIPIO DE CATORCE, SAN LUIS POTOSÍ"

1. Introducción.
 2. Marco teórico y contexto de la gestión ambiental de los residuos mineros.
 3. Metodología de caracterización y evaluación de transporte hídrico de residuos mineros.
 4. Resultados de la geoquímica de residuos mineros y riesgo de contaminación hídrica.
 5. Propuesta técnica de manejo ambiental de los residuos mineros abandonados en la mina La Candelaria.
 6. Conclusiones y recomendaciones.
- Referencias.

"MODOS ET CUNCTARUM RERUM MENSURAS AUDEBO"

ATENTAMENTE

DR. EMILIO JORGE GONZÁLEZ GALVÁN
DIRECTOR



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA
DE SAN LUIS POTOSÍ
FACULTAD DE INGENIERÍA
DIRECCIÓN

www.uaslp.mx

Ccp. Archivo.

Av. Manuel Nava 8
Zona Universitaria • CP 78290
San Luis Potosí, S.L.P.
tel. (444) 826 2330 al39
fax (444) 826 2336

-bvlg.



FACULTAD DE
INGENIERÍA



CENTRO DE
INVESTIGACIÓN
Y ESTUDIOS
DE POSGRADO

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ
FACULTAD DE INGENIERÍA
Área de Investigación y Estudios de Posgrado

DECLARACIÓN

El presente trabajo que lleva por título:

EVALUACIÓN GEOQUÍMICA Y PROPUESTA DE MANEJO DE RESIDUOS MINEROS
ABANDONADOS PARA PREVENIR LA CONTAMINACIÓN DEL AGUA SUPERFICIAL EN LA
MINA LA CANDELARIA, MUNICIPIO DE CATORCE, SAN LUIS POTOSÍ

se realizó en el periodo septiembre de 2024 a septiembre de 2026 bajo la dirección del Dr. Israel Razo Soto.

Originalidad

Por este medio aseguro que he realizado el trabajo reportado, y la escritura de 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 trabajo escrito y asume la responsabilidad total del mismo.

Este trabajo no ha sido sometido como tesis o trabajo terminal a ninguna otra institución nacional o internacional en forma parcial o total, exceptuando el caso cuando existe un convenio específico de doble titulación celebrado entre ambas instituciones.

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

El autor del trabajo escrito, Karla Verónica Ortiz Zamora.

DECLARACIÓN SOBRE EL USO DE HERRAMIENTAS DE INTELIGENCIA ARTIFICIAL

Durante la elaboración de esta tesis se utilizaron herramientas de inteligencia artificial generativa como apoyo en tareas de corrección de estilo, traducción y generación o edición de algunas representaciones gráficas.

En el caso del texto, estas herramientas se emplearon para mejorar la claridad de la redacción, revisar aspectos gramaticales y de estilo, y apoyar la traducción de algunos contenidos. Su uso no sustituyó la revisión bibliográfica, el análisis e interpretación de los resultados ni la formulación de las conclusiones. La selección de la información, la verificación de las fuentes y referencias, así como las decisiones metodológicas y la interpretación científica del trabajo fueron realizadas y revisadas por la autora.

Para las imágenes generadas mediante inteligencia artificial, el contenido y la estructura conceptual fueron definidos previamente por la autora. Estas figuras se identifican expresamente en sus respectivos pies de figura.

La autora asume la responsabilidad por el contenido, exactitud, interpretación y presentación de la información incluida en esta tesis.

Este trabajo se llevó a cabo en la antigua mina La Candelaria, a 2 km de la localidad El Potrero, municipio de Catorce, San Luis Potosí, México. Las pruebas granulométricas, así como la preparación de muestras fueron realizadas en el Laboratorio de Geoquímica de Suelos del Área de Ciencias de la Tierra de la Facultad de Ingeniería. Las actividades correspondientes a los análisis fueron realizadas en el Laboratorio Químico, en el Laboratorio de Procesamiento de Minerales, en el Laboratorio de Difracción de Rayos X, y en el Laboratorio de Remediación Ambiental, todos estos ubicados dentro del Instituto de Metalurgia, pertenecientes a la Universidad Autónoma de San Luis Potosí.

ESTUDIANTE BECADA POR:

La Secretaría de Ciencia, Humanidades, Tecnología e Innovación (SECIHTI) No. de Beca
2042939.

Descargo

La información, los resultados, las interpretaciones y las propuestas presentadas en esta tesis se elaboraron con fines académicos. Las conclusiones corresponden a las condiciones observadas en el área de estudio de la mina La Candelaria durante el periodo de evaluación. La autora de esta tesis y su director no se hacen responsables del uso o de la interpretación que se le dé al contenido de este documento.

Dedicatoria

A mis hijos, Santiago y Natalia, con la esperanza de que, cuando sean mayores, encuentren en él un ejemplo de que, con esfuerzo, paciencia y perseverancia, es posible alcanzar las metas, aun cuando el camino parezca difícil. Deseo que siempre crean en ustedes mismos, que nunca dejen de aprender y que persigan con valentía cada uno de sus sueños y propósitos académicos.

Agradecimientos institucionales

Al Centro de Investigación y Estudios de Posgrado de la Facultad de Ingeniería, especialmente a los profesores que contribuyeron a mi formación académica.

A la Universidad Autónoma de San Luis Potosí y a la Secretaría de Ciencia, Humanidades, Tecnología e Innovación (SECIHTI), por el apoyo para el desarrollo de este proyecto.

A la Facultad de Ingeniería, por facilitar sus instalaciones y los recursos necesarios.

Al Instituto de Metalurgia, por abrirme sus puertas y permitirme llevar a cabo la preparación de las muestras y gran parte de las actividades analíticas.

Al Instituto de Geología, por las facilidades en la realización de los análisis mediante espectrometría de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES) y espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS).

Con respeto y admiración, a mi director de tesis, el Dr. Israel Razo Soto, por su dedicación, tiempo, orientación y, especialmente, por la paciencia que me brindó durante el desarrollo de esta investigación. Su acompañamiento fue fundamental para la conclusión de este trabajo.

Al Dr. Antonio Cardona Benavides, al Dr. Cristóbal Aldama Aguilera y al Dr. Alfredo Ávila Galarza, por su tiempo y disposición para revisar y retroalimentar este trabajo, así como por sus valiosas aportaciones y acertados consejos, los cuales contribuyeron significativamente a mejorar esta investigación.

Al Dr. Roel Cruz Gaona, director del Instituto de Metalurgia, por otorgarme el acceso a sus instalaciones.

Al Dr. Roberto Briones Gallardo, por facilitarme el acceso al Laboratorio de Remediación Ambiental para efectuar la caracterización elemental mediante fluorescencia de rayos X.

A la Q. Izanami López Acosta, responsable del Laboratorio Químico, por facilitarme el uso de sus instalaciones, por su disposición y por asistirme siempre que lo necesité.

Al Ing. Carlos Moisés Ortega de la Rosa y a la Ing. Ana Laura Andrade Castro, por su valioso apoyo durante la realización de los análisis en el Laboratorio de Análisis Químicos.

Al M.M.I.M. José Manuel Martínez Gutiérrez, por su apoyo y por permitirme el acceso a la Planta Piloto para el desarrollo de las actividades experimentales de esta investigación.

A la M.M.I.M. Rosa Lina Tovar Tovar, por su disposición y apoyo en los análisis de caracterización mineralógica mediante difracción de rayos X.

Al L.Q. Miguel Ángel Cortina Rangel, por su disposición, colaboración y apoyo durante la realización de los análisis mediante ICP, los cuales fueron fundamentales para el desarrollo de este trabajo.

A Nohemí Baltazar Loyola, por los “tips” compartidos en campo y en las áreas de análisis, por su carisma y compañerismo.

A Elismar Silvani Tejada García, por el apoyo y por los retos a los que nos tuvimos que enfrentar con la “caprichosa” celda 2.

Finalmente, expreso mi sincero agradecimiento a todas aquellas personas que, de manera directa o indirecta, contribuyeron al desarrollo y conclusión de esta investigación.

Agradecimientos personales

Primeramente, a Dios, por permitirme llegar hasta este momento de mi vida y poner en mí la fortaleza necesaria para continuar.

A mis padres, por sus visitas, los momentos que pasamos juntos fueron carga de energía para mí.

A mis hermanos, Tania y Roberto, quienes, aun en la distancia, siempre han estado presente con sus mensajes de reconocimiento y apoyo.

A mi compañero de vida, José Alberto, por su apoyo, sus consejos y por acompañarme a las áreas de muestreo, eres parte de este resultado.

Muy especialmente, agradezco a la señora Martha, por su invaluable ayuda y apoyo, sin los cuales este camino habría sido mucho más arduo.

A mis compañeros de maestría, Anzhony, Eli e Isaí, por compartir conmigo sus experiencias, conocimientos y desafíos durante esta etapa académica; gracias por su compañerismo, apoyo y por hacer más llevadero este camino.

Resumen

Los residuos mineros abandonados representan una fuente potencial de contaminación ambiental debido a la liberación de metales y metaloides hacia el suelo y los sistemas hídricos. En distritos mineros históricos como Real de Catorce, San Luis Potosí, donde gran parte de las actividades extractivas se desarrollaron antes del establecimiento de regulaciones ambientales, permanecen depósitos de residuos expuestos a procesos de meteorización, oxidación de sulfuros y erosión hídrica. Estos procesos pueden favorecer la dispersión de contaminantes. La explotación histórica de plata, acompañada por minerales de plomo, zinc, cobre y antimonio, ocasionó la generación y disposición de residuos mineros en laderas y en las proximidades de cauces intermitentes.

El objetivo de esta investigación fue evaluar el comportamiento geoquímico y el potencial de contaminación del agua superficial asociado con los residuos mineros abandonados de la mina La Candelaria, mediante su caracterización física, mineralógica y química, con el propósito de establecer criterios técnicos de manejo para mitigar sus posibles impactos. La metodología incluyó el reconocimiento de campo, el diseño de un muestreo dirigido de residuos mineros y sedimentos del arroyo, la recolección y preparación de muestras y la separación de fracciones granulométricas mediante tamizado en seco. La caracterización geoquímica y mineralógica se realizó mediante fluorescencia de rayos X (FRX), difracción de rayos X (DRX), y espectrometría de absorción atómica. Asimismo, se evaluó el potencial de generación de drenaje ácido mediante pruebas estáticas de balance ácido-base y la movilidad de metales a través del tiempo mediante pruebas cinéticas en celdas húmedas, además del análisis a los lixiviados mediante espectrometría de emisión óptica y espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES e ICP-MS, respectivamente).

Los resultados mostraron una granulometría heterogénea en los residuos mineros. Los análisis geoquímicos registraron concentraciones elevadas de Pb, Sb, Cd y As en los terreros, mientras que la caracterización mineralógica identificó sulfuros, como la pirita, y minerales secundarios, como jarosita, anglesita y yeso. Esta asociación mineralógica evidencia la ocurrencia de procesos de oxidación y meteorización de los residuos. Las pruebas de balance ácido-base clasificaron algunas áreas de los depósitos como potencialmente generadoras de drenaje ácido, condición que puede incrementar la movilidad de metales y metaloides hacia el sistema hidrológico. Además, la proximidad de los residuos a cauces intermitentes favorece el transporte de partículas y sedimentos contaminados durante los eventos de precipitación y escorrentía superficial.

En conjunto, los resultados indican que los terreros abandonados de la mina La Candelaria son una fuente potencial de contaminación difusa en la microcuenca, particularmente durante los

episodios de escorrentía superficial. La caracterización integral proporciona bases técnicas para diseñar estrategias de manejo orientadas a la estabilización de los residuos, el control de la erosión y la prevención de la transferencia de contaminantes hacia el agua superficial.

Palabras clave: residuos mineros abandonados; contaminación difusa; drenaje ácido; movilidad de metales; geoquímica ambiental; Real de Catorce.

Abstract

Abandoned mine wastes represent a potential source of environmental contamination due to the release of metals and metalloids into soil and water systems. In historic mining districts such as Real de Catorce, San Luis Potosí, where most extractive activities took place before environmental regulations were established, waste deposits remain exposed to weathering, sulfide oxidation, and water erosion. These processes may promote the dispersion of contaminants. The historical exploitation of silver, accompanied by lead, zinc, copper, and antimony minerals, led to the generation and disposal of mine wastes on hillslopes and near intermittent streams.

The objective of this research was to evaluate the geochemical behavior and the surface water contamination potential associated with the abandoned mine wastes of the La Candelaria mine, through their physical, mineralogical, and chemical characterization, in order to establish technical management criteria to mitigate their possible impacts. The methodology included field reconnaissance, the design of a targeted sampling of mine wastes and stream sediments, sample collection and preparation, and the separation of grain-size fractions by dry sieving. Geochemical and mineralogical characterization was performed by X-ray fluorescence (XRF), X-ray diffraction (XRD), and atomic absorption spectrometry. In addition, the acid drainage generation potential was assessed through static acid-base accounting tests, and metal mobility over time through kinetic humidity cell tests, with leachates analyzed by inductively coupled plasma optical emission spectrometry and inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-OES and ICP-MS, respectively).

The results showed a heterogeneous grain-size distribution in the mine wastes. Geochemical analyses recorded elevated concentrations of Pb, Sb, Cd, and As in the waste rock dumps, while mineralogical characterization identified sulfides, such as pyrite, and secondary minerals, such as jarosite, anglesite, and gypsum. This mineral assemblage provides evidence of oxidation and weathering processes in the wastes. Acid-base accounting tests classified some areas of the deposits as potentially acid-generating, a condition that may increase the mobility of metals and metalloids toward the hydrological system. Furthermore, the proximity of the wastes to intermittent streams favors the transport of contaminated particles and sediments during precipitation and surface runoff events.

Overall, the results indicate that the abandoned waste rock dumps of the La Candelaria mine are a potential source of diffuse contamination in the micro-watershed, particularly during surface runoff episodes. The comprehensive characterization provides a technical basis for designing management strategies aimed at waste stabilization, erosion control, and the prevention of contaminant transfer to surface water.

Keywords: abandoned mine wastes; diffuse contamination; acid drainage; metal mobility; environmental geochemistry; Real de Catorce.

ÍNDICE GENERAL

1. Introducción	1
1.1 Justificación	3
1.2 Objetivos	4
1.2.1 Objetivo general	4
1.2.2 Objetivos específicos	4
2. Marco teórico y contexto de la gestión ambiental de los residuos mineros	5
2.1. Minería y residuos mineros	5
2.2.2. Formación de minerales secundarios	15
2.2.3. Movilidad de elementos potencialmente tóxicos	17
2.3. Transporte de contaminantes hacia el agua superficial	19
2.4. Marco normativo y gestión de residuos	21
3. Metodología de caracterización y evaluación de transporte hídrico de residuos mineros	25
3.1. Descripción del área de estudio	25
3.1.1. Localización y vías de acceso	25
3.1.2. Fisiografía y geomorfología	27
3.1.5. Hidrología e hidrografía	31
3.1.6. Uso de suelo y vegetación	32
3.2. Diseño y método de muestreo	33
3.3. Preparación de muestras	38
3.4. Caracterización física	41
3.4.2. Parámetros físicoquímicos básicos	42
3.5. Caracterización química y mineralógica	43
3.5.1. Análisis por Fluorescencia de Rayos X (FRX)	44
3.5.3. Espectrometría de absorción atómica	46
3.6. Pruebas de predicción de generación de drenaje ácido	47
3.6.2. Pruebas cinéticas en celdas húmedas	50

4. Resultados de la geoquímica de residuos mineros y riesgo de contaminación hídrica	55
4.1. Composición geoquímica de los residuos mineros	55
4.1.4. pH y conductividad eléctrica	67
4.2. Resultados de las pruebas estáticas para la evaluación del potencial de Generación de Drenaje Ácido	69
4.2.1. Potencial de Generación de drenaje ácido mediante pruebas cinéticas	71
4.2.2. Lixiviación de los Elementos Potencialmente Tóxicos	81
4.3. Riesgo de contaminación hídrica	86
5. Propuesta técnica de manejo ambiental de los residuos mineros abandonados en la mina La Candelaria.	106
5.1. Marco normativo y conceptual para el manejo de los residuos mineros abandonados.	106
6. Conclusiones y recomendaciones	126

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Residuos mineros generados en cada etapa operativa (Esquema conceptual de elaboración propia; representación gráfica generada con apoyo de inteligencia artificial)	6
Figura 2. Clasificación de los residuos mineros establecidos en la NOM-157-SEMARNAT-2009 (Elaboración propia)	8
Figura 3 Mapa de ubicación del área de estudio.....	25
Figura 4. Área de estudio con curvas de nivel y perfil topográfico del cauce del arroyo Ogarrio.	27
Figura 5 Distribución de los tipos de clima en el área de estudio.....	29
Figura 6. Climograma, corresponde a la estación climatológica 24165 San José de Coronado (SMN-CONAGUA), la más cercana al área de estudio.	29
Figura 7. Mapa de la Geología del área de estudio.	30
Figura 8. Límite de la subcuenca hidrológica del área de estudio (INEGI)	32
Figura 9. Tipo de vegetación y uso del suelo en el área de estudio	33
Figura 10. Distribución de puntos de muestreo en el depósito de RMA de la mina La Candelaria	35
Figura 11. Actividades de muestreo en campo.....	35
Figura 12. Aspecto del área de escurrimientos superficiales colindante al terrero de la mina La Candelaria.	36
Figura 13. Ubicación de muestras de sedimentos del área de escurrimiento superficial.....	37
Figura 14. Ubicación de muestras de sedimentos en cauce del arroyo Ogarrio.	38
Figura 15. Secado de muestras a temperatura ambiente para pruebas granulométricas.....	39
Figura 16. Mallas de tamizado utilizadas en las actividades de separación granulométrica.....	39
Figura 17. Actividades de homogenización y trituración de material grueso para su posterior molienda.....	40
Figura 18. Medición de parámetros fisicoquímicos: pH y Conductividad eléctrica en muestras de residuos mineros.	43
Figura 19. Análisis por fluorescencia de Rayos X en el laboratorio de remediación ambiental del Instituto de Metalurgia UASLP.	44
Figura 20. Determinación de fases mineralógicas mediante Difracción de Rayos X.	45
Figura 21. Análisis con espectrofotómetro de absorción atómica.	46
Figura 22. Determinación de PA y PN en pruebas estáticas en el Laboratorio Químico del Instituto de Metalurgia UASLP.	49

Figura 23. Ilustración de celda húmeda, partes que la componen y diagrama operativo. (Representación gráfica generada con apoyo de inteligencia artificial).	50
Figura 24. Operación de las celdas húmedas mientras drenan el lixiviado para las mediciones posteriores.	52
Figura 25. Análisis por medio de espectrometría de emisión óptica (ICP-OES)	53
Figura 26. Análisis mediante espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS).	54
Figura 27. Concentraciones de elementos potencialmente tóxicos en relación con la distribución granulométrica	60
<i>Figura 28. Concentraciones de otros elementos involucrados en el objetivo de estudio (Zn, Fe, y Cu).</i>	61
Figura 29. Coeficiente de correlación de Spearman para los Elementos Potencialmente Tóxicos y otros elementos asociados	62
Figura 31. Relación entre el Potencial de Neutralización (PN) y el Potencial de Acidez (PA) de los residuos mineros abandonados de la mina La Candelaria, con la línea de clasificación RPN = 3 establecida en la NOM-157-SEMARNAT-2009.	70
Figura 32. Evolución del pH en las celdas de humedad de las muestras CAT-TRR-ZB, CAT-TRR-ZD y CAT-TRR-ZH durante los ciclos de intemperización.	73
Figura 33. Evolución del potencial de óxido-reducción (Eh) en las celdas de humedad de las muestras CAT-TRR-ZB, CAT-TRR-ZD y CAT-TRR-ZH.	74
Figura 34. Evolución de la conductividad eléctrica en los lixiviados de las celdas de humedad de las muestras CAT-TRR-ZB, CAT-TRR-ZD y CAT-TRR-ZH.	75
Figura 35. Evolución de la tasa de producción (a) y producción acumulada (b) de sulfato en las celdas de humedad de las muestras CAT-TRR-ZB, CAT-TRR-ZD y CAT-TRR-ZH.	76
Figura 36. Tasa de producción (a) y producción acumulada (b) de Fe en las celdas de humedad de las muestras CAT-TRR-ZB, CAT-TRR-ZD y CAT-TRR-ZH.	78
Figura 37. Tasa de producción (a) y producción acumulada (b) de Ca en las celdas de humedad de las muestras CAT-TRR-ZB, CAT-TRR-ZD y CAT-TRR-ZH.	80
Figura 38. Gráfico en escala logarítmica de las concentraciones de EPT y su comportamiento durante 20 semanas, analizados por ICP-MS, correspondiente a la celda con la muestra CAT-TRR-ZB.	82
Figura 39. Gráfico en escala logarítmica de las concentraciones de EPT y su comportamiento durante 20 semanas, analizados por ICP-MS, correspondiente a la celda con la muestra CAT-TRR-ZD.	83

Figura 40. Gráfico en escala logarítmica de las concentraciones de EPT y su comportamiento durante 20 semanas, analizados por ICP-MS, correspondiente a la celda con la muestra CAT-TRR-ZH.	85
Figura 41. Distribución granulométrica de 11 muestras colectadas en el área de escurrimiento superficial.	87
Figura 42. Distribución granulométrica de 25 muestras de sedimento colectadas en el cauce del arroyo Ogarrio.	88
Figura 43. Distribución espacial de las concentraciones de plomo en la fracción fina de los sedimentos del arroyo Ogarrio y su relación con el depósito de residuos mineros abandonados.	93
Figura 44. Distribución espacial de las concentraciones de cadmio en la fracción fina de los sedimentos del arroyo Ogarrio y su relación con el depósito de residuos mineros abandonados.	95
Figura 45. Distribución espacial de las concentraciones de vanadio en la fracción fina de los sedimentos del arroyo Ogarrio y su relación con el depósito de residuos mineros abandonados.	96
Figura 46. Distribución espacial de las concentraciones de antimonio en la fracción fina de los sedimentos del arroyo Ogarrio y su relación con el depósito de residuos mineros abandonados.	97
Figura 47. Localización del acuífero administrativo Vanegas-Catorce 2401 (Fuente: CONAGUA).	101
Figura 48. Actividad pecuaria en las inmediaciones de El Potrero (Fuente: Díaz Barriga Yáñez, 2020).	103
Figura 49. Modelo hidrológico conceptual del área de estudio (Elaboración propia con apoyo de herramientas de inteligencia artificial)	105
Figura 50. Ilustración de la celda con las muestras: CAT-TRR-ZB y CAT-TRR-ZH.	114
Figura 51. Resultados de pH en la celda de encapsulamiento (muestras CAT-TRR-ZB y CAT-TRR-ZH).	116
Figura 52. Evolución del Eh en los lixiviados de la celda de encapsulamiento (muestras CAT-TRR-ZB y CAT-TRR-ZH).	117
Figura 53. Tasa de producción de Fe en los lixiviados de la celda de encapsulamiento (muestras CAT-TRR-ZB y CAT-TRR-ZH).	118
Figura 54. Tasa de producción acumulada de Fe en los lixiviados de la celda de encapsulamiento (muestras CAT-TRR-ZB y CAT-TRR-ZH).	119
Figura 55. Evolución la tasa de producción semanal de Sulfato en los lixiviados de la celda de encapsulamiento (muestras CAT-TRR-ZB y CAT-TRR-ZH).	120

Figura 56. Tasa de producción acumulada de Sulfato en los lixiviados de la celda de encapsulamiento (muestras CAT-TRR-ZB y CAT-TRR-ZH).	121
Figura 57. Evolución de la Conductividad Eléctrica de los lixiviados de la celda de encapsulamiento (muestras CAT-TRR-ZB y CAT-TRR-ZH).	122
Figura 58. Evolución la tasa de producción semanal de Calcio en los lixiviados de la celda de encapsulamiento (muestras CAT-TRR-ZB y CAT-TRR-ZH).	123
Figura 59. Tasa de producción acumulada de Calcio en los lixiviados de la celda de encapsulamiento (muestras CAT-TRR-ZB y CAT-TRR-ZH).	124

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Límites máximos permisibles de las normas NOM-157 y NOM-147.....	56
Tabla 2. Resultados de las concentraciones de elementos potencialmente tóxicos presentes en residuos mineros abandonados determinados mediante Fluorescencia de RX.....	57
Tabla 3. Concentraciones de Fe, Cu y Zn en los residuos mineros tipo terreros abandonados en la mina La Candelaria.	58
Tabla 4. Resultados de la caracterización mineralógica mediante la técnica de DRX en muestras de los residuos mineros de la mina La Candelaria.	66
Tabla 5. Valores de conductividad eléctrica y pH de los residuos mineros abandonados de la mina La Candelaria.....	67
Tabla 6. Cálculo y relación entre el potencial de acidez y neutralización	70
Tabla 7. Estadística descriptiva de concentraciones por fracción en el área de escurrimiento superficial proveniente de la fuente generadora [mg/kg].....	89
Tabla 8. Estadística descriptiva de concentraciones por fracción en el cauce del arroyo intermitente Ogarrío adyacente a la fuente generadora [mg/kg].....	92
Tabla 9. Estadística descriptiva de las concentraciones de elementos potencialmente tóxicos (EPT) en los lixiviados de las celdas húmedas (CAT-TRR-ZB, ZD y ZH), y su comparación con los límites máximos permisibles de las normas NOM-001-SEMARNAT-2021, NOM-127-SSA1-2021, NOM-157-SEMARNAT-2009 y NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004 [mg/L].	99
Tabla 10. Resultados del análisis realizado por Espectrometría de Absorción Atómica, en el Laboratorio Químico del Instituto de Metalurgia de la UASLP.....	109
Tabla 11. Resultados del análisis realizado por el laboratorio externo ACTLABS por las técnicas ICP-OES (TD-ICP), ICP-MS (TD-MS) y (ICP-OES/ICP-MS) y la activación neutrónica (INAA).	110
Tabla 12. Comparación de las leyes metálicas de los residuos mineros de la mina La Candelaria con proyectos mineros en operación en México.....	112
Tabla 13. Coordenadas en formato UTM de muestreo en terreros.	133
Tabla 14. Coordenadas en formato UTM de las muestras de sedimentos.	134
Tabla 15. Coordenadas en formato UTM de las muestras de sedimentos del cauce del arroyo Ogarrío.....	134
Tabla 16. Concentraciones de EPT correspondiente al tamaño de partícula.....	135

Notación

ABA: Balance ácido-base (Acid-Base Accounting)

ACTLABS: Activation Laboratories (laboratorio de análisis, Canadá)

ASTM: American Society for Testing and Materials

CAT-TRR: Clave de identificación de las muestras (Catorce-Terrero), seguida de la zona de muestreo (ZA a ZJ)

CCME: Canadian Council of Ministers of the Environment

CE: Conductividad eléctrica

DA: Drenaje ácido

DRX: Difracción de rayos X

EAA: Espectrometría de absorción atómica

Eh: Potencial de redox

EPA: Environmental Protection Agency (Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos)

EPSG: European Petroleum Survey Group (código del sistema de referencia espacial)

EPT: Elementos potencialmente tóxicos

FRX: Fluorescencia de rayos X

ICP-MS: Espectrometría de masa con plasma acoplado inductivamente

ICP-OES: Espectrometría de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente

INAA: Análisis por activación neutrónica instrumental

INEGI: Instituto Nacional de Estadística y Geografía

LD: Límite de detección

LMP: Límite máximo permisible

mg/kg: Miligramos por kilogramo

mg/L: Miligramos por litro

msnm: Metros sobre el nivel del mar

mV: Milivoltios

ND: No detectado (por debajo del límite de detección del equipo)

NIST: National Institute of Standards and Technology

NMX: Norma mexicana

NOM: Norma oficial mexicana

PA: Potencial de acidez

PAM: Pasivos ambientales mineros

pH: Potencial de hidrógeno

PN: Potencial de neutralización

RMA: Residuos mineros abandonados

RPN: Relación de potencial de neutralización (PN/PA)

SEMARNAT: Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales

SGM: Servicio Geológico Mexicano

SRM: Material estándar de referencia (Standard Reference Material)

TD-ICP: Digestión total con análisis por ICP-OES

TD-MS: Digestión total con análisis por ICP-MS

USGS: United States Geological Survey (Servicio Geológico de Estados Unidos)

UTM: Universal Transversal de Mercator (sistema de coordenadas)

% p/p: Porcentaje en peso

μS/cm: Microsiemens por centímetro

1. Introducción

La minería ha sido una de las actividades económicas más importantes de México desde el periodo colonial, y el estado de San Luis Potosí concentra varios de los distritos históricos más productivos de plata, plomo y zinc del país. Una parte importante de estas explotaciones se realizó antes de que existiera un marco normativo ambiental, por lo que muchos de los residuos generados, como terreros, jales y escorias, fueron depositados sin criterios de estabilidad ni contención y hoy se conceptualizan como pasivos ambientales mineros distribuidos en todo el territorio (Volke-Sepúlveda et al., 2005). El distrito minero de Real de Catorce, en el municipio de Catorce, es un ejemplo de esta situación. Después de más de dos siglos de actividad minera, existen numerosas obras abandonadas y depósitos de residuos expuestos a la intemperie, algunos de ellos localizados en las cabeceras o próximos de los arroyos que drenan hacia las comunidades y áreas agrícolas.

Uno de los principales riesgos asociado a estos residuos es la oxidación de los sulfuros metálicos que contienen. Cuando minerales como la pirita, la galena y la esfalerita quedan expuestos al oxígeno y al agua, se desencadena una serie de reacciones que liberan acidez, sulfatos y metales en solución, y, dependiendo de la capacidad de neutralización del material, generan drenaje ácido (Nordstrom y Alpers, 1999; Blowes et al., 2014). La acidez resultante incrementa la solubilidad de elementos potencialmente tóxicos (EPT) como As, Pb, Sb, Cd y Zn, que pueden ser transportados por el escurrimiento superficial hacia los cuerpos de agua, o bien retenidos temporalmente en minerales secundarios como jarositas, sulfatos y oxihidróxidos de hierro, cuya estabilidad depende, entre otros factores del pH y de las condiciones redox (Lottermoser, 2010; Jamieson, 2011). Por esta razón, en residuos de yacimientos epitermales de Pb-Zn-Ag, la presencia de fases como plumbojarosita, anglesita, beudantita y otras fases asociadas con la alteración de sulfuros es un indicador de los procesos de intemperismo que han ocurrido en los residuos. Por ello, los residuos abandonados son fuentes persistentes de EPT hacia suelos, sedimentos y agua, con efectos documentados sobre la biota y la salud humana (Romero Guadarrama, 2011).

La peligrosidad ambiental de un residuo minero no puede inferirse únicamente de las concentraciones totales de EPT. Romero et al. (2008), a partir del estudio de jales en Sonora, Chihuahua, Hidalgo y Guerrero, señalaron que el factor que más determina el comportamiento de un residuo minero es el geológico, la mineralogía de la mena y de la roca encajonante define tanto el potencial de generación de acidez como la capacidad de neutralización del material. En el

mismo sentido, Guzmán Martínez (2022) mostró que la evaluación de residuos mineros abandonados debe integrar tres aproximaciones complementarias, el potencial de generación de drenaje ácido, los índices de contaminación referidos a niveles de fondo regionales y la movilidad de los EPT en agua mediante pruebas de lixiviación y propuso criterios basados en la prueba de la NOM-141-SEMARNAT-2003 que permiten jerarquizar sitios e identificar residuos susceptibles de reutilización. Esto implica que la caracterización de un pasivo minero requiere combinar el análisis químico con la mineralogía, la granulometría y las pruebas geoquímicas estáticas y cinéticas para predecir su comportamiento a mediano y largo plazo.

Para el distrito de Catorce existe información geoquímica de referencia a distintas escalas. Chiprés et al. (2009) establecieron concentraciones de fondo y las anomalías de EPT en suelos de la zona Catorce-Matehuala, distinguiendo las contribuciones naturales de las asociadas a la actividad minera, mientras que Levresse et al. (2012) documentaron en el subdistrito de Wadley concentraciones de Sb, As y Hg en residuos y sedimentos por encima de los criterios de calidad, con fases minerales que controlan su movilidad. A escala local, Díaz Barriga Yáñez (2020) realizó un inventario de sitios mineros del distrito minero de Real de Catorce e identificó al terrero de La Candelaria como uno de los residuos de mayor extensión, con evidencias visibles de generación de drenaje ácido, con un arroyo asociado que descarga en bordos de abastecimiento pecuario y en terrenos de cultivo, y reportó concentraciones elevadas de EPT en suelos y sedimentos circundantes. Sin embargo, estos trabajos son de carácter regional o descriptivo, y se requiere una evaluación que integre la caracterización mineralógica y granulométrica con pruebas geoquímicas estáticas y cinéticas, que permita cuantificar la movilidad de los EPT a lo largo de la ruta de transporte hídrico. Esta información es necesaria para identificar los procesos que controlan la liberación y el transporte de contaminantes y para seleccionar medidas de manejo acordes con las características de los residuos.

En este contexto, la presente investigación tiene como propósito realizar la evaluación geoquímica de los residuos mineros abandonados de la mina La Candelaria, integrando su caracterización química, mineralógica y granulométrica con pruebas estáticas y de celdas húmedas de predicción de generación de drenaje ácido, y evaluar la movilidad de los EPT hacia el agua superficial a lo largo del cauce que conecta los terreros con la zona agrícola de la comunidad El Potrero. Con base en estos resultados se plantea una propuesta de manejo de los residuos que incorpore criterios de viabilidad técnica, ambiental y económica, incluyendo el análisis del potencial de recuperación del material, con el fin de prevenir la contaminación del agua superficial y reducir el riesgo para la población y las actividades productivas de la zona.

1.1 Justificación

En el distrito minero de Catorce, SLP, gran parte de la actividad minera se desarrolló antes del establecimiento de la regulación ambiental actual, por lo que existen depósitos de residuos que fueron dispuestos sin medidas para controlar su estabilidad. Uno de los casos más relevantes es el terrero de la mina La Candelaria, ubicado en las cercanías de la localidad El Potrero. Estos residuos contienen minerales sulfurosos y concentraciones elevadas de algunos elementos potencialmente tóxicos (EPT) como As, Sb, Cd y Zn, por lo que su exposición prolongada a la intemperie puede favorecer procesos de oxidación, generación de drenaje ácido y liberación de contaminantes a los recursos hídricos.

Un estudio previo en el sitio identificó al terrero de La Candelaria como uno de los residuos de mayor extensión del distrito y reportó evidencias de generación de drenaje ácido, así como concentraciones elevadas de EPT en suelos y sedimentos de su área de influencia (Díaz Barriga Yáñez, 2020). Además, un cauce intermitente asociado con los terreros atraviesa zonas donde existen actividades agrícolas y pecuarias. Durante los eventos de lluvia y escorrentía, este cauce puede constituir una vía para el transporte de material proveniente de los residuos hacia zonas ubicadas aguas abajo. Estas condiciones hacen necesario evaluar con mayor detalle el comportamiento geoquímico de los residuos y su posible relación con la presencia de EPT en los sedimentos del sistema de drenaje superficial.

La selección de medidas de manejo requiere información suficiente sobre las características de los residuos y los procesos que controlan su comportamiento ambiental. La concentración total de EPT permite identificar los elementos de mayor interés, mientras que la caracterización mineralógica proporciona información sobre las fases que pueden intervenir en la generación o neutralización de acidez y en la retención o liberación de estos elementos. La distribución granulométrica también es relevante debido a que las partículas finas pueden ser transportadas por la escorrentía y contribuir a la dispersión de los contaminantes asociados. Por su parte, las pruebas estáticas y cinéticas permiten evaluar el potencial de generación de drenaje ácido y estudiar la liberación de elementos durante la intemperización bajo condiciones controladas.

Integrar esta información permite reconocer diferencias en el comportamiento de los residuos y, con ello, sustentar la selección de medidas de manejo acordes con las condiciones del sitio. Dependiendo de sus características, estas medidas pueden orientarse al control de la erosión y la escorrentía, al aislamiento o estabilización de los materiales o, cuando resulte técnica y ambientalmente viable, a su aprovechamiento. Por esta razón, la caracterización física, química y mineralógica de los residuos, junto con la evaluación de su comportamiento geoquímico, constituye la base para proponer alternativas dirigidas a disminuir la liberación y el transporte de contaminantes hacia recursos hídricos superficiales.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo general

Evaluar el comportamiento geoquímico y el potencial de contaminación hídrica asociado con los residuos mineros abandonados de la mina La Candelaria, mediante su caracterización física, mineralógica y química, para establecer criterios técnicos para su manejo.

1.2.2 Objetivos específicos

- Caracterizar las propiedades físicas, mineralógicas y geoquímicas de los residuos mineros mediante análisis granulométrico, fluorescencia de rayos X (FRX), difracción de rayos X (DRX), espectroscopia de absorción atómica (EAA), espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS) y espectrometría de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES).
- Evaluar el potencial de generación de drenaje ácido de los residuos mediante pruebas estáticas de balance ácido-base (ABA) y ensayos cinéticos en celdas húmedas.
- Determinar la concentración de elementos potencialmente tóxicos en los sedimentos del cauce del arroyo intermitente y en áreas de escurrimientos aledaños a los terreros.
- Integrar la información mineralógica y geoquímica para identificar mecanismos de liberación, transporte y atenuación natural de contaminantes en la microcuenca.
- Evaluar el potencial de aprovechamiento de los residuos mineros a partir de sus contenidos de elementos de interés económico.
- Evaluar alternativas de manejo de los residuos mineros y desarrollar experimentalmente una opción de disposición que aproveche las diferencias en su capacidad de generación y neutralización de acidez para atenuar la liberación de contaminantes.

2. Marco teórico y contexto de la gestión ambiental de los residuos mineros

2.1. Minería y residuos mineros

La actividad minera es un proceso secuencial que abarca desde el descubrimiento del yacimiento hasta el cierre del sitio. Hartman y Mutmanský (2002) organizan este ciclo en cinco etapas: prospección y exploración, evaluación del depósito, desarrollo, explotación y beneficio, y restauración o cierre. En varias de ellas se remueve material sin valor económico que debe disponerse en superficie, por lo que la generación de residuos es una condición inherente a la operación y no un evento excepcional.

La actividad minera genera grandes volúmenes de residuos mineros como resultado de las etapas de extracción, trituración y beneficio del mineral. Estos residuos incluyen terreros (estériles), tepetate, jales y escorias, cuya composición depende del tipo de yacimiento y del proceso metalúrgico aplicado (Lottermoser, 2010). En operaciones de minado a cielo abierto es común que se alcancen volúmenes de generación de residuos superiores a 10 veces por unidad de mineral procesado, los que pueden contener elementos potencialmente peligrosos o ser peligrosos, y representar un alto riesgo a la población, al ambiente o a los recursos naturales (NOM-157-SEMARNAT-2009).

Durante el desarrollo y la explotación se extrae roca estéril o de baja ley para acceder al mineral de interés; este material, acumulado en las inmediaciones de las obras, conforma los terreros o tepetates. A diferencia de los jales, que conforman un producto fino y homogéneo derivado del beneficio posterior a etapas de molienda, los terreros presentan una granulometría heterogénea y conservan fragmentos gruesos de roca con contenidos variables de minerales con o sin metales, lo que determina su comportamiento geoquímico posterior.

Cuando estos residuos contienen minerales sulfurosos, su exposición prolongada al oxígeno atmosférico y al agua, desencadena reacciones de oxidación capaces de generar drenaje ácido y de movilizar elementos potencialmente tóxicos hacia el entorno (Darling, 2011). El riesgo se agrava cuando la operación concluye sin una etapa formal de cierre y restauración, situación frecuente en las minas históricas que generaron depósitos que se mantuvieron expuestos a la intemperie durante décadas.

En México, el Servicio Geológico Mexicano documenta la magnitud y distribución de esta actividad a escala nacional y estatal (SGM, 2024; SGM, 2021). En particular, el Distrito Minero de Real de Catorce, en la Sierra de Catorce, se caracteriza por yacimientos hidrotermales de plata y antimonio explotados desde la época colonial (SGM, 2021), cuyo abandono ha dejado numerosos terreros, entre ellos el considerado en el presente estudio.

En distritos mineros históricos como Real de Catorce, la generación y disposición de residuos se realizó sin el conocimiento de planes de manejo ambiental, lo que dio lugar a depósitos expuestos directamente a la intemperie. Estos materiales conservan minerales remanentes, incluyendo sulfuros metálicos, que pueden reaccionar con el oxígeno y el agua, convirtiéndose en fuentes potenciales de contaminación (Blowes et al., 2014).

La Figura 1 muestra las principales etapas de la actividad minera y los residuos generados en cada una de ellas.

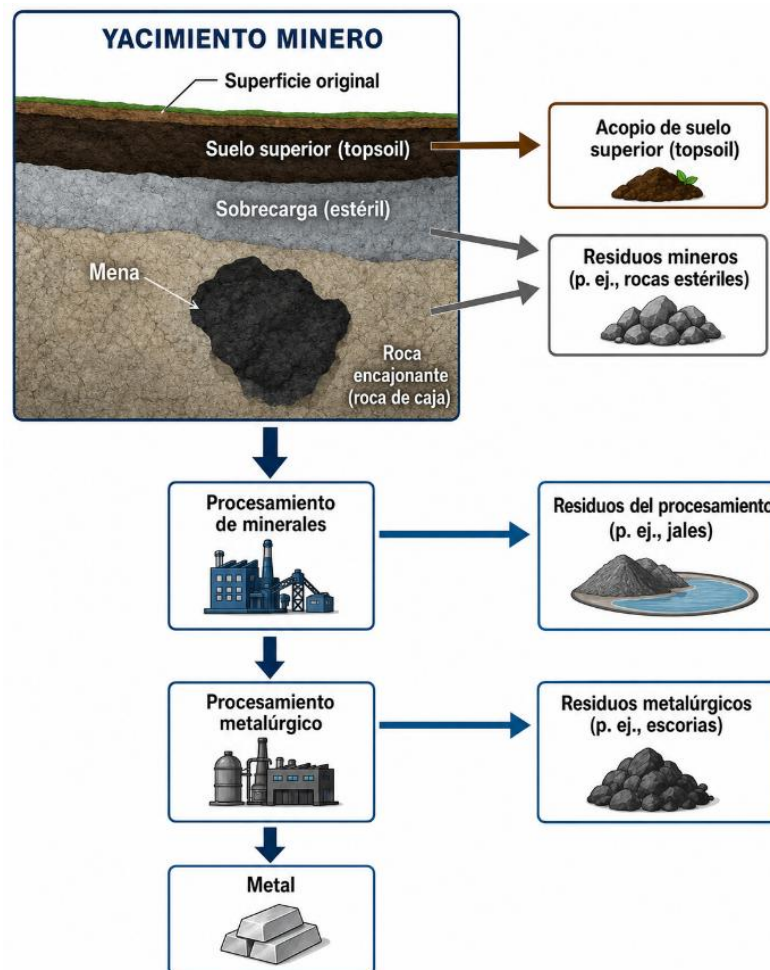


Figura 1. Residuos mineros generados en cada etapa operativa (Esquema conceptual de elaboración propia; representación gráfica generada con apoyo de inteligencia artificial)

2.1.1. Clasificación de residuos mineros

Los residuos mineros se clasifican principalmente en función de su origen en las distintas etapas de la actividad minera, su estado físico y su naturaleza o problemática ambiental específica (Lottermoser, 2010).

- **Residuos de minado o roca estéril (Mining wastes/Waste rock):** Incluyen la sobrecarga (material removido para acceder al yacimiento) y las rocas excavadas que tienen una concentración mineral subeconómica (Lottermoser, 2010). En la minería del carbón, estos materiales se denominan comúnmente escombros. Según la normativa mexicana, se distinguen entre terreros (apilamiento de material de baja ley) y tepetates (material sin valor económico) (NOM-157-SEMARNAT-2009).
- **Residuos de procesamiento o beneficio (Processing wastes/Tailings):** Son los desechos generados tras extraer los metales o minerales de interés en plantas de molienda, lavado o concentración (Lottermoser, 2010). Se conocen habitualmente como relaves o jales y suelen presentarse como una suspensión de partículas finas (lodos) en agua (NOM-157-SEMARNAT-2009).
- **Residuos metalúrgicos:** Proviene de la extracción química de metales mediante procesos como la hidrometalurgia, pirometalurgia o electrometalurgia. Incluyen materiales como escorias, polvos de chimenea, cenizas, minerales lixiviados y lodos de purga (Lottermoser, 2010).
- **Aguas de mina:** Término genérico que engloba cualquier agua presente en una explotación minera que ha modificado su composición por el contacto con las obras mineras, instalaciones o residuos. Un tipo crítico es el drenaje ácido (DA), caracterizado por un bajo pH y alta carga de metales debido a la oxidación de sulfuros (Lottermoser, 2010).

Actualmente, en México, la NOM-157-SEMARNAT-2009, que establece los elementos y procedimientos para instrumentar planes de manejo de residuos mineros, dispone que las personas físicas o morales generadoras de estos residuos deben presentar ante la Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT) un plan de manejo. Este instrumento debe considerar las etapas de generación y caracterización de los residuos, así como las estrategias para su valorización, aprovechamiento o disposición final. En la Figura 2 se presenta la clasificación de los residuos mineros considerada en dicha norma.

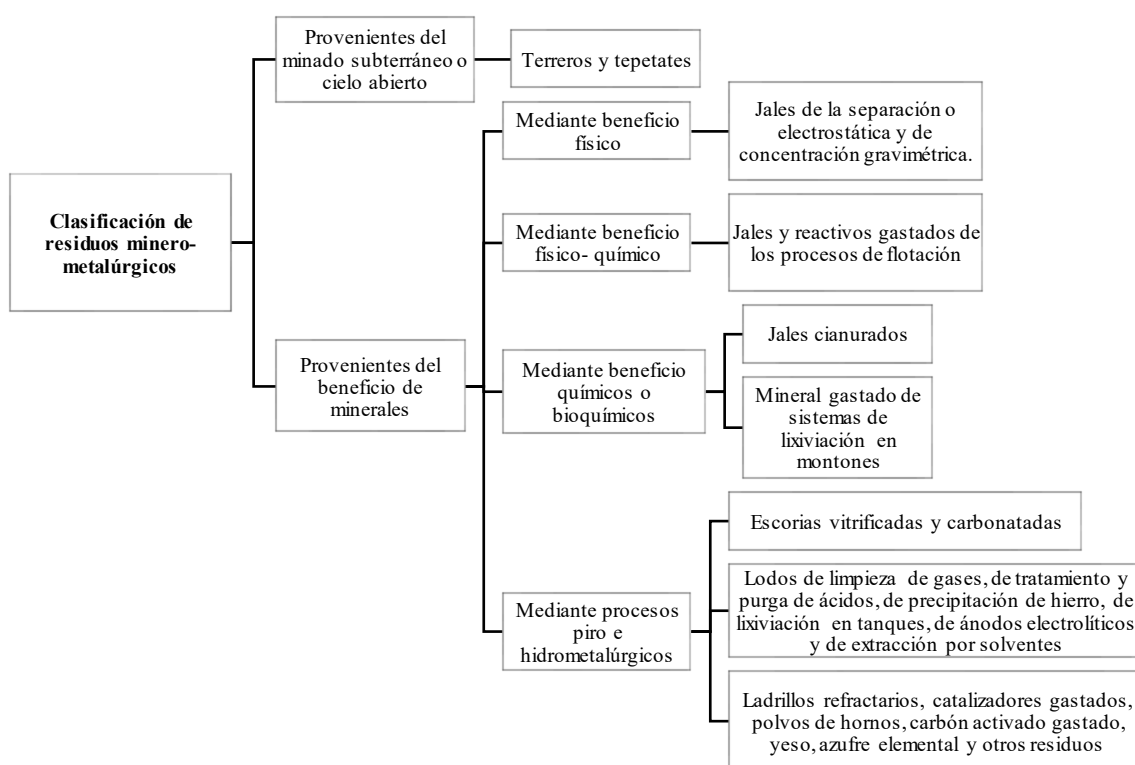


Figura 2. Clasificación de los residuos mineros establecidos en la NOM-157-SEMARNAT-2009 (Elaboración propia)

2.1.2. Minas abandonadas y su problemática ambiental

El cierre de una operación minera sin medidas formales de restauración da origen a los pasivos ambientales mineros (PAM), entendidos como áreas donde persiste la necesidad de restauración, mitigación o compensación por un daño no gestionado, derivado de actividades mineras inactivas o abandonadas, que pone en riesgo la salud y el ambiente (Oblasser y Chaparro, 2008). En América Latina, países como Bolivia, México, Perú y Chile han avanzado en su definición y manejo, primero por vía legislativa y después mediante inventarios de sitios contaminados; sin embargo, la magnitud del problema supera con frecuencia la capacidad de gestión (NRGI, 2024).

En México, la minería histórica ha dejado numerosos depósitos de residuos expuestos durante décadas, cuya intemperización moviliza elementos potencialmente tóxicos hacia suelos, sedimentos y cuerpos de agua. El caso mejor documentado en San Luis Potosí es la zona de Villa de la Paz–Matehuala, donde dos siglos de actividad minera y metalúrgica generaron contaminación por arsénico y metales pesados (Castro-Larragoitia et al., 1997). Diversos estudios en esa región han evidenciado concentraciones elevadas de arsénico, plomo y zinc en suelos, sedimentos y aguas de almacenamiento pluvial, con un patrón de dispersión que disminuye al aumentar la distancia a las fuentes, controlado por la escorrentía y el transporte de sedimentos (Razo et al., 2004).

Estudios previos en la región de Catorce (Matehuala) establecieron niveles de fondo geoquímico y anomalías de elementos potencialmente tóxicos, permitiendo distinguir la señal natural del aporte antropogénico (Chiprés et al., 2009). Esta problemática regional, próxima geográfica y geológicamente al área de estudio, sustenta la necesidad de caracterizar los terreros abandonados de la mina La Candelaria y de evaluar su riesgo sobre el agua superficial.

En la Sierra de Catorce se han identificado más de 160 obras mineras, de las cuales al menos 50 se localizan en el distrito argentífero y presentan residuos asociados. La falta de medidas de cierre, estabilización y control ambiental favorece la exposición de estos materiales a procesos de meteorización, erosión hídrica y dispersión eólica, lo que puede provocar la movilización de elementos potencialmente tóxicos hacia los suelos, sedimentos y cuerpos de agua superficial (Díaz Barriga Yáñez, 2020).

Mediante recorridos de campo, análisis de percepción remota y caracterización de residuos, suelos superficiales y sedimentos fluviales, Díaz Barriga Yáñez (2020) identificó 20 depósitos de residuos, agrupados en ocho sitios mineros: La Luz, El Potrero, Pueblo Fantasma, Real de Catorce, El Espolón, Ogarrío, San Agustín y Milagros. En estos sitios se registraron concentraciones relevantes de plomo (Pb), zinc (Zn), antimonio (Sb) y arsénico (As).

Otros estudios realizados en el Distrito Minero de Real de Catorce, indican la presencia de minas antiguas que presentan la problemática de generación de drenaje ácido (DA). Sandoval Ortiz (2025), identificó y comparó dos tipos de residuos con comportamientos opuestos frente a la generación de ácido, en un residuo de tepetate que identificó como R1, encontró pH de 8.4 – 8.6, por lo que le atribuye a este residuo, una alta capacidad de neutralización y no lo clasifica como potencial generador de DA. Sin embargo, el residuo de terreros que identifica como Residuos 2, mostró que es potencial generador de acidez, rico en sulfuros metálicos y cuarzo, por consiguiente, presentó altas concentraciones de EPT (especialmente plomo y antimonio) que superan los límites normativos hasta 165 y 85 veces, respectivamente

Estos resultados muestran que las minas abandonadas en el Distrito Minero de Real de Catorce representan una problemática ambiental compleja, debido a que los residuos permanecen expuestos y sin medidas adecuadas de manejo. Su ubicación cercana a localidades, áreas de cultivo y cauces incrementa la posibilidad de exposición humana y de dispersión de contaminantes. Por ello, es indispensable caracterizar estos depósitos, evaluar sus mecanismos de transporte y establecer acciones de manejo diferenciadas, orientadas al control de la erosión, la generación de polvos, el drenaje minero y la movilización de elementos potencialmente tóxicos hacia los sistemas hídricos superficiales.

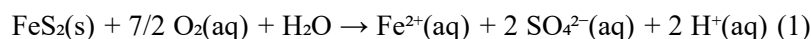
2.2. Procesos geoquímicos en residuos mineros

La caracterización geoquímica de residuos mineros es necesaria para determinar la composición elemental, las fases minerales y el comportamiento reactivo frente a los agentes de intemperismo, con el propósito de anticipar la capacidad de generar drenaje ácido y/o liberar elementos potencialmente tóxicos (EPT) al entorno (Blowes et al., 2014; Nordstrom, 2011). En depósitos mineros abandonados como los terreros de la mina La Candelaria, esta caracterización es de gran importancia, ya que la exposición prolongada de grandes superficies de material sulfuroso a la intemperie los convierte en fuentes difusas de contaminación capaces de afectar el suelo, el sedimento y el agua superficial circundantes.

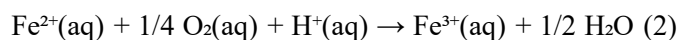
2.2.1. Procesos geoquímicos de generación de drenaje ácido en residuos mineros

Los residuos mineros derivados de la explotación y el beneficio de yacimientos sulfurosos contienen una asociación mineralógica en la que los sulfuros metálicos son fuente primaria de acidez y de elementos potencialmente tóxicos. Entre ellos, la pirita (FeS_2) es el sulfuro más abundante y el principal responsable de la generación de acidez, acompañado con frecuencia por pirrotita [$\text{Fe}_{(1-x)}\text{S}$], esfalerita (ZnS), galena (PbS), arsenopirita (FeAsS), estibnita (Sb_2S_3) y calcopirita (CuFeS_2), cuya oxidación libera al medio Fe , SO_4^{2-} y los EPT asociados (Blowes et al., 2014; Lindsay et al., 2015). La abundancia relativa de estas fases condiciona directamente la magnitud del potencial contaminante de cada depósito, por lo que su identificación es una etapa esencial de la caracterización geoquímica.

La oxidación de la pirita es uno de los principales procesos que inicia la generación de acidez en residuos mineros. Cuando el mineral queda expuesto al oxígeno atmosférico y al agua, se oxida de acuerdo con la reacción global (1).



El Fe^{2+} liberado se oxida a Fe^{3+} en presencia de oxígeno (2).

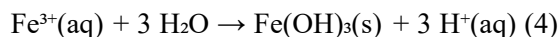


Esta reacción es la etapa limitante del proceso, a pH ácido su cinética abiótica es muy lenta, pero bacterias acidófilas como *Acidithiobacillus ferrooxidans* la catalizan y aceleran varios órdenes de magnitud (Evangelou, 1995; Blowes et al., 2014).

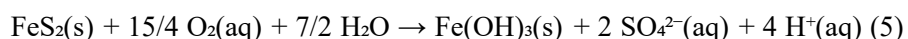
El comportamiento del Fe^{3+} depende del pH. A valores inferiores a ~ 3.5 permanece en solución y se convierte en el principal agente oxidante de la propia pirita, con una producción de acidez mucho mayor que la oxidación por oxígeno (3).



El Fe^{2+} generado en (3) vuelve a oxidarse mediante (2), lo que establece un ciclo autocatalítico que explica por qué la generación de drenaje ácido tiende a acelerarse con el tiempo en lugar de agotarse. A pH superiores a ~ 3.5 , en cambio, el Fe^{3+} se hidroliza y precipita como (hidr)óxidos férricos, ferrihidrita, goethita, schwertmannita, liberando acidez adicional (4).



La suma de (1), (2) y (4) representa la oxidación completa de la pirita en condiciones oxidantes (5).



De acuerdo con (5), cada mol de pirita oxidada genera 4 moles de iones hidrógeno, relación que fundamenta el cálculo del potencial de acidez (PA) a partir del azufre como sulfuro en la prueba de balance ácido-base (NOM-141-SEMARNAT-2003).

Las reacciones (2) y (3) establecen un ciclo autocatalítico en el que el hierro se recicla continuamente entre sus estados ferroso y férrico. En este esquema, el paso limitante de la velocidad global es la oxidación del Fe^{2+} a Fe^{3+} , dado que el Fe^{3+} es el único agente oxidante significativo en el rango de pH ácido (Singer y Stumm, 1970). En efecto, el ion férrico se ha confirmado como un oxidante más eficaz que el oxígeno para todos los valores de pH, y la oxidación de la pirita se incrementa al aumentar la concentración de Fe^{3+} (Moses et al., 1987). Análisis cinéticos posteriores precisaron que es la oxidación de la pirita (ya sea por oxígeno o por Fe^{3+}), y no la oxidación del Fe^{2+} , la que determina la velocidad tanto en la etapa inicial como en la propagación del drenaje ácido (Williamson y Rimstidt, 1994).

Este ciclo abiótico se ve acelerado por la actividad microbiana. Bacterias ferrooxidantes como *Acidithiobacillus ferrooxidans* catalizan la regeneración de Fe^{3+} (reacción 2), sosteniendo la oxidación de la pirita. La velocidad de oxidación de la pirita por Fe^{3+} mediada por bacterias es de dos a tres órdenes de magnitud mayor que la oxidación abiótica por O_2 a pH 2 (Nordstrom et al., 2015). De este modo, una vez que las condiciones ácidas favorecen a las poblaciones acidófilas, la generación de acidez puede mantenerse mientras persistan las condiciones favorables para la oxidación de los sulfuros.

La oxidación no se limita a la pirita. Los demás sulfuros presentes se alteran de manera análoga, liberando directamente los EPT de interés para este estudio, la esfalerita aporta Zn, la galena Pb, la arsenopirita As y la estibnita Sb. Resulta particularmente relevante que la esfalerita admite en su estructura impurezas de Cd, Mn y Hg, de modo que su oxidación libera Cd junto con el Zn;

además, tanto la esfalerita como la pirrotita son solubles en medio ácido, y sus tasas de oxidación y disolución tienden a incrementarse con el contenido de hierro (Lindsay et al., 2015).

Finalmente, la velocidad de oxidación depende de un conjunto de factores que conviene considerar en la interpretación de los resultados de caracterización, la disponibilidad de oxígeno y de agua, el pH del medio, la temperatura, la presencia de microorganismos ferrooxidantes y la superficie específica del mineral expuesta a la reacción. Dado que la superficie reactiva aumenta al disminuir el tamaño de grano, las fracciones más finas de los residuos concentran una mayor proporción del potencial de oxidación, aspecto directamente vinculado con el análisis por fracción granulométrica desarrollado en este trabajo.

De esta manera, la composición mineralógica de los residuos mineros es uno de los principales factores que controlan su comportamiento geoquímico y su capacidad para liberar contaminantes. Los minerales sulfurosos, como pirita (FeS_2), pirrotita (Fe_{1-x}S), esfalerita (ZnS), galena (PbS), calcopirita (CuFeS_2) y arsenopirita (FeAsS), pueden experimentar procesos de oxidación cuando son expuestos al oxígeno y al agua. Estas reacciones producen sulfatos, liberan metales y metaloides y, particularmente en el caso de la pirita, pueden generar acidez (Rimstidt & Vaughan, 2003; Blowes et al., 2014).

La intensidad de estos procesos depende de la abundancia y reactividad de los sulfuros, el tamaño de partícula, la superficie específica, la disponibilidad de oxígeno y agua, la actividad microbiana y la presencia de minerales neutralizantes. Los carbonatos, especialmente calcita y dolomita, pueden consumir la acidez generada y mantener temporalmente condiciones cercanas a la neutralidad; sin embargo, esto no necesariamente impide la movilización de elementos potencialmente tóxicos (Lottermoser, 2010; Nordstrom, 2011). Por ello, la identificación de fases primarias y secundarias aporta información fundamental para interpretar la estabilidad y el potencial contaminante de los residuos mineros.

De acuerdo con lo anterior, el drenaje ácido es la manifestación hidrogeoquímica de los procesos de oxidación de sulfuros descritos anteriormente. Se define como el efluente ácido, rico en sulfato y metales disueltos, que se origina a partir de la meteorización de minerales sulfurosos expuestos al aire, el agua y la actividad microbiana en contextos de extracción y procesamiento mineral (Nordstrom y Alpers, 1999).

La generación del DA no es una consecuencia inevitable de la presencia de sulfuros, sino el resultado de un balance entre dos procesos opuestos, la generación de acidez, gobernada por la oxidación de la pirita y otros sulfuros, y su consumo, aportado por la disolución de minerales con capacidad neutralizante. Los minerales carbonatados (principalmente la calcita) son la primera línea de atenuación, seguida por la disolución de (hidr)óxidos y, más lentamente, de silicatos

(Blowes et al., 2014). Mientras la capacidad neutralizante del material sea suficiente para amortiguar la acidez producida, el drenaje se mantiene en condiciones de pH neutral; el medio evoluciona hacia condiciones ácidas únicamente cuando dicha capacidad se agota o resulta cinéticamente insuficiente frente a la tasa de generación de acidez. Este balance es precisamente el fundamento de las pruebas estáticas de predicción de generación de DA mediante balance ácido-base (ABA), que contrastan el potencial de generación de acidez teórico con el potencial de neutralización del residuo.

Como consecuencia de este balance, el drenaje de aguas de mina no se limita al caso de los efluentes ácidos, sino que abarca un espectro amplio de composiciones. Las aguas afectadas por la minería pueden ser ácidas, neutrales, básicas, diluidas, mineralizadas o salinas (Nordstrom et al., 2015). Un aspecto de particular importancia para la evaluación temporal del riesgo es que la acidificación puede no ser inmediata, el periodo de pH neutro previo al inicio de la generación de acidez se denomina periodo de retardo (*lag period*) y puede extenderse desde unos pocos meses hasta muchos años (Nordstrom et al., 2015). Durante este intervalo, el consumo de acidez por carbonatos supera a su generación, y las condiciones neutras se mantienen hasta que el contenido de carbonatos se agota lo suficiente. Este concepto es central para interpretar los resultados de las pruebas cinéticas de predicción de DA, que buscan reproducir de forma acelerada la evolución temporal de la calidad del lixiviado y anticipar si un residuo actualmente no ácido podría acidificarse en el futuro.

Una vez generado, el DA se caracteriza por valores de pH bajos (rango común de 2.0 a 4.5) y concentraciones elevadas de Fe, SO_4^{2-} y los metales que comúnmente se movilizan durante este proceso son: arsénico (As), plomo (Pb), cadmio (Cd), zinc (Zn) y cobre (Cu). Estos elementos pueden incorporarse al agua superficial y generar impactos negativos en los ecosistemas acuáticos y en la calidad del agua destinada a consumo humano o uso agrícola (Younger, Banwart & Hedin, 2002). Las aguas superficiales más ácidas reportadas, en la mina Richmond de Iron Mountain (California), presentaron valores de pH negativos (-3.6) y concentraciones metálicas del orden de gramos por litro (Nordstrom y Alpers, 1999). Aunque tales extremos son poco frecuentes, ilustran el potencial contaminante de estos sistemas cuando la generación de acidez no es amortiguada.

Finalmente, la evolución del DA no implica únicamente la liberación de contaminantes, sino también procesos de atenuación natural. A medida que el efluente ácido migra y su pH varía, el hierro y otros metales pueden precipitar como minerales secundarios, (hidr)óxidos, hidroxisulfatos como la jarosita, entre otros que retienen temporalmente los EPT y confieren a las aguas y sedimentos afectados sus característicos tonos ocre y rojizos (Blowes et al., 2014; Nordstrom, 2011). La estabilidad de estas fases secundarias depende fuertemente del pH y del potencial redox, de modo que un cambio en las condiciones geoquímicas puede revertir la

retención y volver a movilizar los elementos previamente inmovilizados. Este vínculo entre el origen del DA y la formación de fases secundarias conecta directamente con la movilidad de los elementos potencialmente tóxicos, abordada en el siguiente apartado.

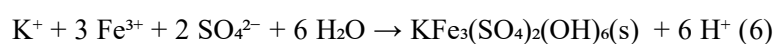
En regiones semiáridas, como muchas zonas mineras del norte y centro de México, el comportamiento del drenaje ácido presenta características particulares asociadas a las condiciones climáticas. Estas regiones se caracterizan por bajas precipitaciones anuales, alta evaporación y periodos prolongados de sequía, seguidos ocasionalmente por eventos de lluvias intensas.

Durante los periodos secos, los residuos mineros permanecen expuestos a procesos de oxidación que favorecen la acumulación de sales solubles y compuestos metálicos en la superficie de los terreros o jales. En estas condiciones, la generación de drenaje ácido puede ser limitada debido a la escasez de agua, pero los productos de oxidación continúan formándose y acumulándose en los residuos mineros (Lottermoser, 2010).

2.2.2. Formación de minerales secundarios

Los procesos de oxidación de sulfuros y de neutralización descritos en los apartados anteriores no solo liberan acidez, sulfato y elementos potencialmente tóxicos a la solución, sino que también dan lugar a la precipitación de un conjunto de minerales secundarios. Las aguas ácidas sulfatadas generan una serie de minerales de hidroxisulfato y oxihidróxido que precipitan durante la oxidación, la hidrólisis y la neutralización (Bigham y Nordstrom, 2000). Estas fases resultan determinantes en el balance geoquímico del residuo, ya que actúan como sumideros que retienen temporalmente a los EPT, ya que su estabilidad depende de las condiciones de pH y potencial redox, de modo que pueden volver a liberarlos ante un cambio en dichas condiciones. Su identificación en la caracterización de residuos mineros puede ser un indicador directo de los procesos de intemperismo que ocurren en los terreros.

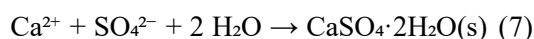
Un primer grupo de minerales secundarios asociados a la producción de DA lo conforman los hidroxisulfatos de hierro y aluminio, entre los que destacan la jarosita y la plumbojarosita. La jarosita $[\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6]$ precipita a partir de soluciones ricas en Fe^{3+} y sulfato bajo condiciones ácidas y oxidantes, en presencia de cationes como K^+ , según la reacción (6).



Su formación, además de retener hierro y sulfato, incorpora acidez potencial al sistema y puede retener EPT por sustitución o adsorción; la plumbojarosita, es un sumidero de plomo. No obstante, estas fases son metaestables y tienden a transformarse en oxihidróxidos de Fe más estables (goethita) al aumentar el pH, proceso que puede liberar nuevamente los elementos retenidos (Bigham y Nordstrom, 2000).

Un segundo grupo corresponde a las sales de sulfato solubles. A diferencia de los hidroxisulfatos, estas sales eflorescentes son altamente solubles y desempeñan un papel crítico en la dinámica temporal de la contaminación: tras la precipitación de las fases solubles, la evaporación intensa y el secado provocan el ascenso capilar de los fluidos de drenaje ácido, que precipitan sales de sulfato metálico en la superficie del residuo, conocidas como sales eflorescentes o costras (Jambor et al., 2000). Dado que estas sales hiperacumulan EPT en su estructura cristalina y pueden ser muy solubles, su acumulación durante la temporada seca y su redisolución con las primeras lluvias generan pulsos de acidez y metales hacia la escorrentía. Este mecanismo de "acidez almacenada" es especialmente relevante para residuos mineros generadores de DA en sitios con condiciones semiáridas, ya que vincula directamente la mineralogía secundaria cuya formación se favorece por la elevada evaporación con la movilización estacional de EPT hacia el agua superficial en episodios de lluvia.

Finalmente, la neutralización parcial del drenaje ácido por la disolución de carbonatos favorece la precipitación de yeso $[\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$, al combinarse el calcio liberado con el sulfato disuelto (7).



La presencia de yeso, es la evidencia de que en los residuos coexisten procesos de generación de acidez y de neutralización. De manera complementaria, la alteración de la galena da lugar a fases secundarias de plomo poco solubles como la anglesita (PbSO_4) y la cerusita (PbCO_3), mientras que la beudantita $[\text{PbFe}_3(\text{AsO}_4)(\text{SO}_4)(\text{OH})_6]$ actúa como sumidero simultáneo de plomo y arsénico. En conjunto, la asociación de minerales secundarios refleja un sistema en el que la retención y la liberación de EPT se encuentran en equilibrio dinámico, gobernado por las condiciones geoquímicas locales, lo que sustenta la necesidad de evaluar no solo la concentración total de los elementos, sino también su distribución entre fases y su potencial de movilización.

2.2.3. Movilidad de elementos potencialmente tóxicos

Una vez liberados por la oxidación de los sulfuros, los elementos potencialmente tóxicos (EPT) no se transportan de manera uniforme, su movilidad, es decir, su capacidad de transferirse a la fase acuosa y migrar hacia los cuerpos de agua, está gobernada por las condiciones geoquímicas del medio, en particular por el pH y el potencial redox (Eh), y por los procesos de precipitación, disolución y sorción, desorción, que estas condiciones controlan (Blowes et al., 2014; Nordstrom, 2011).

Una clasificación fundamental es el contraste entre los elementos que se comportan como cationes y los que forman oxianiones. Los metales catiónicos como el Pb y el Cd tienden a presentar mayor movilidad bajo las condiciones ácidas propias del drenaje ácido, ya que a pH bajo permanecen en solución y su sorción sobre las superficies minerales se ve inhibida. En cambio, los elementos formadores de (hidr)oxianiones, como el As y el Sb, suelen exhibir mayor movilidad a pH circumneutral, condición asociada al drenaje neutro de mina; estas diferencias derivan precisamente de la dependencia del pH de las reacciones de precipitación, disolución y sorción y, desorción (Lindsay et al., 2015).

En el grupo catiónico, el cadmio es característicamente el más móvil. Suele encontrarse asociado a la esfalerita como impureza isomórfica y, al oxidarse esta, se libera con facilidad y presenta una fuerte tendencia a permanecer disuelto en condiciones ácidas, lo que lo convierte en un contaminante prioritario a pesar de sus concentraciones frecuentemente bajas. El plomo, en contraste, es considerablemente menos móvil, aunque se libera de la galena, tiende a retenerse mediante sorción sobre (hidr)óxidos de Fe y por la formación de fases secundarias poco solubles (como sulfatos y carbonatos de Pb), de modo que su dispersión en fase acuosa suele ser limitada aun cuando su contenido total en el residuo sea elevado (Smith y Huyck, 1999).

En el grupo de los oxianiones, el arsénico es el más estudiado. Se moviliza como oxianiones de As(III) y As(V), cuya adsorción sobre (hidr)óxidos de Fe es marcadamente dependiente del pH y del estado de oxidación; en general, las especies neutras de As(III), como el H_3AsO_3 , tienden a ser más móviles que las de As(V) en aguas naturales (Smedley y Kinniburgh, 2002).

El antimonio comparte con el As la configuración electrónica externa y su carácter de metaloide formador de oxianiones, por lo que con frecuencia se asume que ambos se comportan de manera similar; sin embargo, investigaciones recientes indican que en algunos ambientes el Sb no se comporta como el As y debe considerarse con base en su comportamiento biogeoquímico propio (Radková et al., 2023).

La movilidad de la plata difiere notablemente de la de los demás EPT. En los yacimientos epitermales de tipo Pb-Zn-Ag, la Ag suele presentarse como plata nativa y, sobre todo, como sulfosales de plata (Talavera Mendoza et al., 2005). Bajo la mayoría de las condiciones superficiales, la Ag es un elemento de baja movilidad: se adsorbe fuertemente sobre (hidr)óxidos de Fe y Mn y sobre la materia orgánica, y tiende a permanecer retenida en la fase sólida (Smith y Huyck, 1999). Su movilización es apreciable únicamente bajo condiciones específicas, como medios ácidos, oxidantes y ricos en cloruro, donde puede formar complejos clorurados solubles, por lo que es necesario evaluar su comportamiento bajo las condiciones particulares cada residuo minero y no asumir por defecto una movilidad elevada.

El vanadio pertenece a los oxianiones, junto al As y al Sb, y comparte con ellos el control por pH y potencial redox. Es un elemento sensible al estado redox, con tres estados de oxidación en el ambiente, el vanadio (V) se presenta como el oxianión vanadato (H_2VO_4^- , HVO_4^{2-} , VO_4^{3-}) bajo la mayoría de las condiciones ambientales, el vanadio (IV) se presenta como el ión vanadilo (VO^{2+}) es un oxication estable a pH bajo o en condiciones ligeramente reductoras, y el vanadio (III) aparece solo en condiciones fuertemente reductoras (Gustafsson, 2019). En cuanto a su movilidad, se comporta de manera muy parecida al arsénico; todas las formas de vanadio se enlazan fuertemente a los sorbentes ambientales, el vanadato se fija como complejo bidentado a los (hidr)óxidos de Fe, Al y Ti, con mayor afinidad incluso que el ortofosfato, aunque el vanadio puede movilizarse a la fase acuosa, por ejemplo, bajo condiciones de pH alto (Gustafsson, 2019). En residuos mineros específicamente, su comportamiento está gobernado por la dinámica redox y por las transformaciones de los (hidr)óxidos de Fe (Hudson-Edwards et al., 2019).

Finalmente, es importante subrayar que la movilidad de los EPT no depende únicamente de su liberación, sino del balance con los procesos de retención. Los (hidr)óxidos de Fe, la jarosita, la escorodita (en el caso del As) y otras fases secundarias, junto con los fenómenos de adsorción, actúan como sumideros que inmovilizan temporalmente a estos elementos; sin embargo, su estabilidad depende del pH y del potencial redox, de manera que un cambio en las condiciones geoquímicas puede revertir la retención y removilizar los elementos previamente fijados. Este control ejercido por las fases sólidas sobre la disponibilidad de los EPT ha sido documentado en jales de distritos argentíferos mexicanos análogos al área de estudio, donde la liberación de metales está controlada esencialmente por el pH, y la oxidación de los sulfuros y la generación de DA se acompañan de disolución de otras fases, neutralización por calcita, precipitación de fases secundarias y adsorción (Talavera Mendoza et al., 2005; Romero et al., 2007). Esta interdependencia entre movilidad, retención y condiciones geoquímicas son el fundamento conceptual sobre el que se sustenta la evaluación de riesgo y la propuesta de manejo desarrolladas en los capítulos posteriores.

En la zona que da lugar a los residuos mineros abandonados, objeto de esta investigación, se han realizado evaluaciones de transporte hídrico de elementos potencialmente tóxicos. Estudios realizados por Durán Olmos (2022), se enfocan en evaluar los EPT de la microcuenca del arroyo La Luz, ubicada en el municipio de Catorce, a 2.5km aproximadamente de los depósitos de RMA; en su análisis identificó que el Plomo (Pb), Arsénico (As), Antimonio (Sb) y Vanadio (V) son los elementos críticos, ya que sus concentraciones superan los límites máximos permisibles (LMP) establecidos por la normativa mexicana NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004. Asimismo, determinó que las principales fuentes son los 12 depósitos de residuos históricos no controlados situados principalmente en las partes altas de la zona, también señaló que la mineralización natural del área contribuye a la presencia de estos elementos. Por último, concluye que el transporte por agua durante la temporada de lluvias es un mecanismo de dispersión fundamental que moviliza los contaminantes desde los residuos en las partes altas hacia el resto de la microcuenca.

2.3. Transporte de contaminantes hacia el agua superficial

Una vez que los procesos de movilización descritos en el apartado 2.2 liberan los elementos potencialmente tóxicos (EPT) desde las fases sólidas de los residuos mineros, el riesgo ambiental depende de los mecanismos que transportan esos elementos hasta los cuerpos de agua. En residuos mineros abandonados y sin obras de contención, el agua superficial representa la vía receptora principal, ya sea por el contacto directo de la escorrentía con el material expuesto o por la incorporación de partículas sólidas cargadas de EPT al flujo hídrico (Nordstrom, 2011; Kossoff et al., 2014).

El transporte hacia el agua superficial ocurre a través de dos rutas complementarias que se deben distinguir. La primera es el transporte en solución, en la que los EPT liberados a la solución migran con el agua de escorrentía o de infiltración somera; su intensidad depende del pH, del potencial redox y de los equilibrios de sorción descritos previamente. La segunda es el transporte de partículas, en la que los EPT se desplazan adsorbidos o incorporados a partículas sólidas, principalmente las fracciones más finas del residuo que son arrastradas mecánicamente por el agua y el viento. La importancia relativa de ambas rutas varía con las condiciones geoquímicas y climáticas, pero en residuos mineros expuestos la ruta de transporte en partículas suele ser dominante durante los eventos de lluvia intensa.

Desde la perspectiva de la gestión ambiental, las fuentes de contaminación asociadas a residuos mineros se clasifican en puntuales y difusas, distinción que determina tanto la estrategia de monitoreo como las medidas de control aplicables. La contaminación puntual procede de un

origen discreto e identificable, como la descarga de un socavón, una bocamina o un punto de filtración concentrado, y se caracteriza por un caudal y una localización definidos que facilitan su medición y captación. La contaminación difusa, en cambio, se origina de manera dispersa sobre una superficie amplia y carece de un punto único de descarga, es decir, es el caso de la escorrentía que fluye a través de la totalidad de la superficie de un terrero, de la infiltración distribuida y del arrastre eólico de partículas (Nordstrom, 2011).

En el caso de un depósito de RMA, el aporte de contaminantes puede ocurrir de manera difusa, ya que el material se encuentra distribuido sobre el terreno sin un sistema de colección de lixiviados, de modo que la liberación de EPT puede presentarse principalmente durante los eventos de precipitación y escorrentía. Esta condición es característica de los residuos mineros históricos y su peligrosidad está determinada por factores geológicos y climáticos del sitio, entre ellos la mineralogía del residuo, la pendiente, la cubierta vegetal y el régimen de lluvias (Romero et al., 2008). El carácter difuso del problema tiene implicaciones metodológicas importantes, una de ellas que dificulta la asignación de un único punto de control, obliga a un muestreo espacialmente distribuido de suelos, sedimentos y agua superficial, y orienta las estrategias de manejo hacia el control en la fuente sobre el propio RMA más que hacia el tratamiento de una descarga concentrada.

La escorrentía superficial es el principal agente de movilización de EPT en RMA expuestos. Durante los eventos de precipitación, el agua que fluye sobre el residuo no solo lixivia los elementos solubles, sino que erosiona y transporta partículas sólidas, incorporando al sistema hídrico los EPT asociados a esas partículas. Este arrastre de sedimentos forma una línea de dispersión especialmente relevante en ambientes semiáridos con lluvias concentradas, donde episodios breves de alta intensidad pueden movilizar volúmenes considerables de material fino en poco tiempo (Kossoff et al., 2014).

El comportamiento de los EPT en este proceso depende del tamaño de partícula. Las fracciones más finas del residuo concentran de manera preferente los EPT, debido a su mayor superficie específica y a su mayor contenido de fases reactivas, arcillas, (hidr)óxidos de Fe y Mn y minerales secundarios que retienen los elementos por sorción y coprecipitación. En efecto, la partición de los EPT entre las distintas fases del residuo, y su asociación con minerales secundarios está determinada por condiciones como el pH, el clima y el estado redox (Kossoff et al., 2014). Dado que estas mismas fracciones finas son las más susceptibles de ser dispersadas por el agua y el viento, la fracción fina funciona simultáneamente como el reservorio donde se acumulan los contaminantes y como el vehículo que los transporta.

Por esta razón, la fracción fina se emplea en este estudio como indicador de riesgo, su caracterización química permite estimar tanto la carga de EPT disponible para el transporte como

el potencial de afectación del agua superficial receptora. Evaluar la distribución de los EPT entre fracciones granulométricas, y no solo su concentración total aporta, por tanto, información directamente relevante para la valoración del riesgo y para el diseño de las medidas de manejo propuestas en los capítulos posteriores.

2.4. Marco normativo y gestión de residuos

La evaluación del riesgo asociado a residuos mineros y la definición de medidas de manejo requieren un marco de referencia normativo que establezca los criterios para determinar cuándo las condiciones de los residuos mineros representan un peligro y qué acciones proceden en consecuencia. En México, la gestión de los residuos mineros se enmarca en la Ley General para la Prevención y Gestión Integral de los Residuos (LGPGIR) y su Reglamento, que establecen las bases para la prevención, valorización y gestión integral de los residuos. Este marco se complementa con las Normas Oficiales Mexicanas (NOM) aplicables a los residuos generados por las actividades mineras y metalúrgicas. Asimismo, pueden emplearse criterios y valores de referencia internacionales cuando la normativa nacional no contempla un elemento o una matriz específica. Este apartado describe el marco regulatorio aplicable al presente estudio y las estrategias de prevención, control y manejo que de él se derivan.

2.4.1. Normatividad aplicable

La Norma Oficial Mexicana NOM-157-SEMARNAT-2009 (NOM-157) aborda la gestión de residuos mineros desde una perspectiva preventiva. Establece los elementos y procedimientos que se deben considerar al formular y aplicar los planes de manejo de residuos mineros, con el propósito de promover la prevención de la generación y la valorización de los residuos, así como su manejo integral (SEMARNAT, 2011). Esta norma es especialmente pertinente para el enfoque de la presente tesis, ya que incorpora procedimientos de laboratorio para evaluar la peligrosidad, la movilidad y el potencial generador de drenaje ácido de los residuos, aspectos que enlazan directamente con las pruebas ABA y cinéticas descritas en la metodología.

La Norma Oficial Mexicana NOM-141-SEMARNAT-2003 (NOM-141) regula específicamente los jales. Establece el procedimiento para caracterizar los jales, residuos sólidos generados en las operaciones primarias de separación y concentración de minerales, así como las especificaciones

y criterios para la preparación del sitio, proyecto, construcción, operación y postoperación de presas de jales (SEMARNAT, 2004). Conviene precisar aquí una distinción relevante para este estudio, los residuos de la mina La Candelaria corresponden a terreros (residuos de tipo granular-grueso procedentes de la etapa de minado), y no a jales de flotación; por ello, la NOM-141 se cita como marco de referencia metodológico para la caracterización de residuos mineros, aunque su aplicación directa se circunscribe a las presas de jales.

Por otra parte, se considera como parte de la normativa aplicable en la caracterización de sitios impactados por RMA a la Norma Oficial Mexicana NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004 (NOM-147) que es el instrumento central para la evaluación de suelos contaminados por metales y metaloides ya que establece los criterios para la caracterización y determinación de las concentraciones de remediación de suelos contaminados por arsénico, bario, berilio, cadmio, cromo hexavalente, mercurio, níquel, plata, plomo, selenio, talio, vanadio y sus compuestos inorgánicos (SEMARNAT, 2007). En el presente estudio, los valores de referencia establecidos en la NOM-147 para suelos también se utilizaron como criterio de comparación para los sedimentos del cauce. Esta decisión obedece a la ausencia de criterios normativos específicos para sedimentos en México y a que, en el área de estudio, éstos permanecen secos durante la mayor parte del año, por lo que presentan condiciones de exposición y mecanismos de dispersión similares a los del suelo superficial, especialmente por el contacto directo y el arrastre de partículas durante los eventos de precipitación y escorrentía. En consecuencia, los valores de la NOM-147 se emplean únicamente como referencia para apoyar la interpretación de los resultados y no como un criterio regulatorio aplicable a sedimentos.

En México no existen normas específicas que establezcan criterios de calidad para elementos potencialmente tóxicos en cuerpos de agua superficiales o subterráneos. Por ello, en estudios ambientales es común utilizar como referencia la NOM-001-SEMARNAT-2021 (NOM-001) para contextualizar las concentraciones determinadas en aguas superficiales, ya que establece los límites máximos permisibles para contaminantes en descargas de aguas residuales en cuerpos receptores propiedad de la nación. De manera similar, para aguas subterráneas suele emplearse como referencia la NOM-127-SSA1-2021 (NOM-127), que establece los límites permisibles de calidad del agua destinada a uso y consumo humano. Asimismo, las concentraciones de referencia solubles establecidas en la NOM-147 pueden utilizarse como un criterio complementario para interpretar la fracción potencialmente móvil de los elementos. En todos los casos, estos valores se emplean como criterios de referencia para apoyar la interpretación de los resultados y no como una evaluación de cumplimiento normativo.

Cuando la normativa mexicana no establece criterios específicos para determinados elementos o matrices, se recurre de manera complementaria a valores de referencia extranjeros con fines de

interpretación. Algunos de estos pueden ser los “Regional Screening Levels” (RSL) de la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (US EPA). Asimismo, se pueden considerar las “Soil Quality Guidelines” y las “Water Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life” del “Canadian Council of Ministers of the Environment” (CCME), ampliamente utilizadas para la evaluación de la calidad ambiental de suelos y aguas. Es importante destacar que estos valores se utilizan únicamente como criterios de comparación para apoyar la interpretación de los resultados y contextualizar la posible relevancia ambiental de las concentraciones determinadas, sin que ello implique una evaluación de cumplimiento regulatorio.

2.5. Estrategias de prevención, control y remediación

Las estrategias de gestión de residuos mineros se organizan habitualmente según una jerarquía de intervención que va de la prevención al control y, finalmente, a la remediación, priorizando las acciones que actúan sobre el origen del problema antes que sobre sus consecuencias (Kossoff et al., 2014). Esta jerarquía es coherente con el enfoque preventivo de la NOM-157 y orienta la propuesta de manejo desarrollada en esta tesis.

La prevención busca evitar o minimizar la generación de drenaje ácido y la movilización de EPT interviniendo en las condiciones que las desencadenan. Dado que la oxidación de sulfuros requiere la concurrencia de oxígeno y agua, las medidas preventivas se orientan a limitar el acceso de estos agentes al residuo, por ejemplo, mediante cubiertas secas que reducen la infiltración y la difusión de oxígeno, o mediante la segregación y el reacomodo del material más reactivo. En residuos con capacidad neutralizante insuficiente, la adición de materiales alcalinos (encalado) permite amortiguar la acidez antes de que el sistema evolucione hacia condiciones ácidas.

El control agrupa las medidas destinadas a contener la dispersión una vez que esta se ha iniciado, sin eliminar necesariamente la fuente. Comprende obras de manejo de la escorrentía, canales de desvío, terrazas y estructuras de retención de sedimentos orientadas a reducir el arrastre de la fracción fina, así como la estabilización física y la revegetación de la superficie del terrero para disminuir la erosión hídrica y eólica.

La remediación interviene sobre la contaminación ya presente e incluye tanto tratamientos activos como pasivos. Los tratamientos activos, como la neutralización con reactivos alcalinos y la precipitación de metales, son eficaces pero demandan operación continua; los tratamientos pasivos como humedales construidos, barreras reactivas permeables y sistemas de biorremediación aprovechan procesos naturales de neutralización, sorción y reducción bacteriana

para atenuar los EPT con menor mantenimiento, lo que los hace particularmente adecuados para sitios abandonados (Johnson y Hallberg, 2005; Kossoff et al., 2014). Un principio transversal a estas técnicas es la promoción de la fijación de EPT en fases secundarias estables, la retención de elementos como el Pb y el As en minerales secundarios (sulfatos y fases del grupo de la jarosita) son un mecanismo de atenuación que las estrategias de remediación buscan favorecer y mantener en el tiempo (Kossoff et al., 2014). La selección final de la combinación de medidas debe fundamentarse en la caracterización geoquímica del sitio, cerrando así el vínculo entre el diagnóstico desarrollado en este trabajo y la propuesta de manejo.

2.5.1. Valorización de residuos mineros abandonados

La valorización de residuos se ha consolidado como una estrategia de gestión, alineada con los principios de la economía circular. Su premisa es reconceptualizar el residuo minero a recurso secundario. La NOM-157 respalda explícitamente este enfoque, al promover el aprovechamiento de los residuos como insumos productivos y reservar la disposición final para aquellos cuya valorización no sea viable (SEMARNAT, 2011). Las rutas de valorización abarcan desde la recuperación de metales residuales y elementos críticos mediante reprocesamiento hidrometalúrgico o de flotación, hasta el uso de la fracción mineral en productos de construcción como agregados, ladrillos y geopolímeros (Kinnunen y Kaksonen, 2019; Kinnunen et al., 2022; Araya et al., 2020).

Además del beneficio económico, la valorización aporta un beneficio ambiental complementario, ya que la extracción de los sulfuros reactivos durante el reprocesamiento disminuye el potencial de generación de drenaje ácido y el riesgo asociado (Kinnunen y Kaksonen, 2019). Su viabilidad, no obstante, está condicionada por las leyes residuales, la mineralogía y el grado de liberación, el tonelaje disponible y las condiciones de mercado, factores que deben evaluarse a partir de una caracterización geoquímica rigurosa realizada conforme a los procedimientos de laboratorio acreditado que la propia normatividad exige y siempre en cumplimiento de la regulación ambiental aplicable, dado que el reprocesamiento genera a su vez nuevos residuos que requieren manejo. En el caso de los terreros de la mina La Candelaria, situados en un distrito argentífero histórico, la evaluación de su potencial de valorización establece una línea coherente con el diagnóstico desarrollado en este trabajo y una alternativa de gestión que combina el aprovechamiento del recurso con la mitigación del pasivo ambiental.

3. Metodología de caracterización y evaluación de transporte hídrico de residuos mineros

3.1. Descripción del área de estudio

3.1.1. Localización y vías de acceso

El área de estudio se localiza en el Municipio de Catorce, en la porción norte del estado de San Luis Potosí, dentro del antiguo distrito minero de Real de Catorce, dentro de la Sierra de Catorce (Figura 3). El depósito de residuos mineros (terreros) de la mina La Candelaria, que se denomina como la fuente generadora evaluada en este trabajo, se ubica aproximadamente en las coordenadas 23.7033° N y 100.8614° O ($23^{\circ}42'$ N, $100^{\circ}52'$ O), a una altitud cercana a los 2,750 m.s.n.m. A partir de este depósito, el estudio se extiende siguiendo el cauce del arroyo “Ogarrio” en dirección noreste, a lo largo de un transecto de aproximadamente 3.5 km. Todas las ubicaciones se georreferenciaron en el sistema de coordenadas UTM zona 14 N (EPSG:32614). El acceso a la zona se realiza desde Matehuala y Cedral por la carretera estatal hacia el poblado de Real de Catorce, cuya vía de entrada característica es la localidad El Potrero.

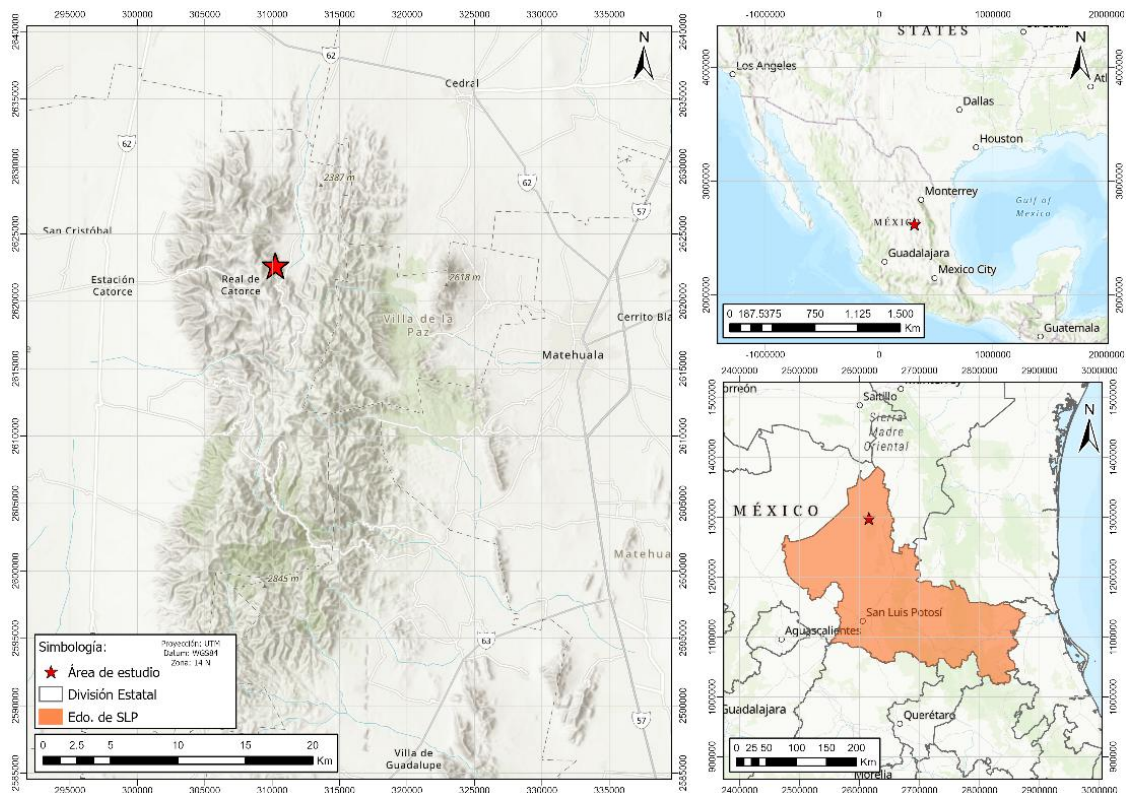


Figura 3 Mapa de ubicación del área de estudio.

La región de Real de Catorce es uno de los distritos mineros históricos más importantes de México, caracterizado por depósitos hidrotermales ricos en plata, plomo y zinc asociados a sistemas de vetas. La actividad minera intensiva desarrollada desde el periodo colonial generó importantes acumulaciones de residuos mineros actualmente abandonados, los cuales representan potenciales fuentes de contaminación ambiental (Díaz Barriga Yáñez, 2020).

El área de estudio comprende el depósito de residuos mineros abandonados (RMA) de la mina La Candelaria y el tramo del arroyo Ogarrío que lo conecta con la localidad de El Potrero, en el municipio de Catorce, San Luis Potosí. La figura 4 muestra este sector sobre un mapa con curvas de nivel a intervalos de 15 m derivadas del modelo digital de elevación, y el perfil longitudinal del cauce.

El depósito de residuos se ubica en la parte alta del área, sobre la margen izquierda del arroyo Ogarrío, a una elevación cercana a 2,640 m.s.n.m., en la salida de una cañada que desciende desde las cumbres hacia el noreste. Es un cuerpo pequeño y alargado, apoyado directamente sobre la ladera que da al cauce, de modo que cualquier escurrimiento que drene su superficie o erosione su talud descarga de inmediato en el arroyo.

Desde el depósito, el arroyo Ogarrío corre hacia el noreste a lo largo de aproximadamente 2.7 km a lo largo de la mancha urbana de El Potrero, que se extiende sobre el piedemonte y las terrazas aluviales entre 2,440 y 2,400 m.s.n.m. En su recorrido el cauce recibe el drenaje de cañadas laterales de la sierra y cruza terrenos de pastizal y parcelas de temporal antes de aproximarse a la zona habitada, donde se encuentran bordos de abastecimiento pecuario y las áreas de cultivo.

El perfil topográfico del cauce estudiado muestra un desnivel total de 236 m entre el punto más alto (2,648 m) y el más bajo (2,412 m), con una pendiente media de 9.2 %. Su forma es cóncava, típica de un cauce de montaña que pasa a piedemonte, en el primer kilómetro, correspondiente al tramo inmediato al depósito, la pendiente es del orden de 12–15 % y localmente alcanza valores máximos de 30 %, lo que confiere al flujo una alta capacidad de arrastre de partículas gruesas durante los eventos de lluvia; a partir de los 1,000–1,200 m la pendiente disminuye progresivamente hasta valores de 4–5 % en el tramo que colindante a El Potrero, donde el cauce se ensancha y pierde competencia. Este cambio de pendiente tiene una consecuencia directa para el transporte de residuos, los materiales erosionados del depósito son movilizados con facilidad en el tramo alto y tienden a depositarse en el tramo bajo, justamente en el sector ocupado por la población, sus bordos y sus parcelas. Entonces, es posible que la zona de baja pendiente funcione como área de acumulación de sedimentos.

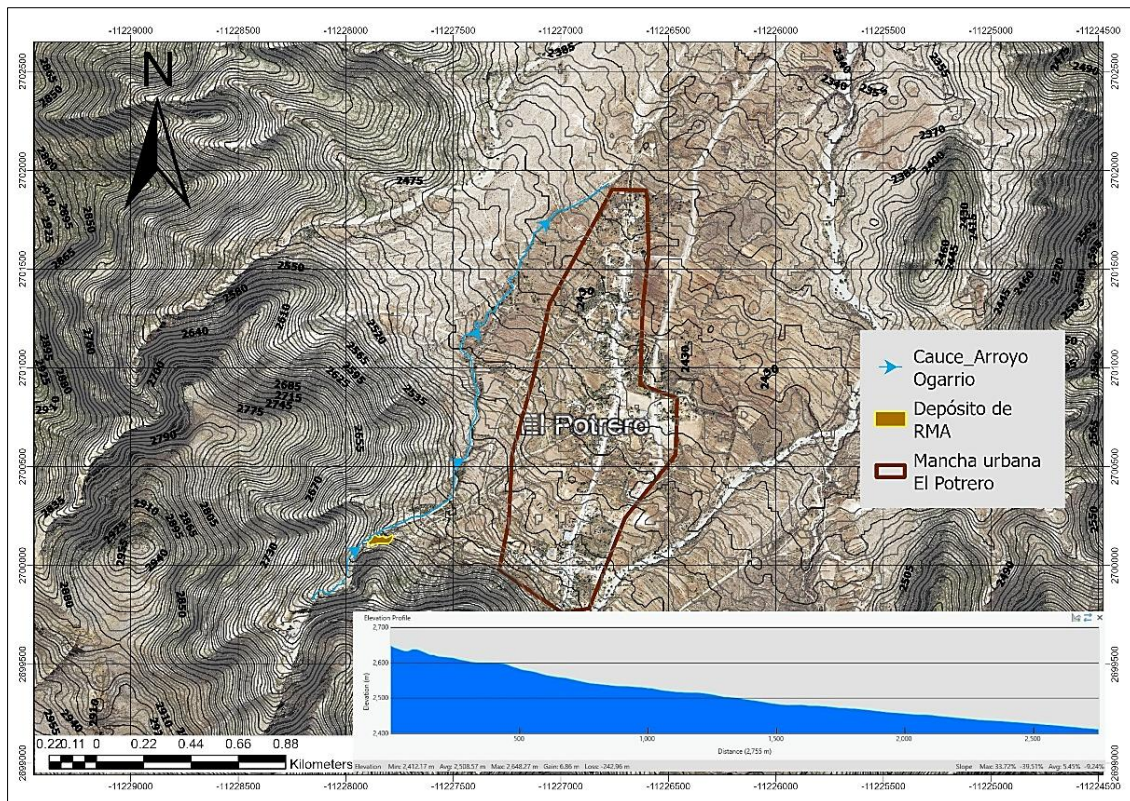


Figura 4. Área de estudio con curvas de nivel y perfil topográfico del cauce del arroyo Ogarrio.

3.1.2. Fisiografía y geomorfología

La Sierra de Catorce forma parte de la provincia fisiográfica de la Mesa Central, en el Altiplano septentrional mexicano. Es una sierra aislada de orientación general norte-sur, que se levanta abruptamente sobre las llanuras circundantes, está limitada al oeste por el Valle de Wadley, a unos 1,800 m.s.n.m., y al este por el Valle de Matehuala, a unos 1,600 m.s.n.m., con su punto más elevado en el Cerro del Barco a 3,060 m.s.n.m. (Zárate del Valle, 1982). Este fuerte contraste altitudinal, con desniveles superiores a los 1,200 m en distancias cortas, genera pendientes pronunciadas que condicionan directamente la dinámica de la escorrentía y el arrastre de sedimentos en la zona.

3.1.3. Clima

De acuerdo con su posición en el Altiplano y su carácter serrano, la región presenta un clima semiárido a templado. En su análisis de la Sierra de Catorce, Zárate del Valle (1982) la describe como una región semidesértica, con un régimen pluvial de 343.9 mm y una temperatura media anual de 17.34 °C. Las lluvias son escasas y se concentran en el verano, mientras que la elevada evaporación propia de estos ambientes favorece la acumulación de sales y la formación de costras superficiales en los residuos durante la temporada seca. Este régimen de precipitación estacional y torrencial es determinante para el objeto de estudio, ya que los eventos de lluvia concentrada son los que movilizan los elementos potencialmente tóxicos desde los terreros hacia el sistema de drenaje.

Particularmente, en el área de estudio, se cuenta con una temperatura media anual de 17.0 °C, con una oscilación térmica moderada de 8 °C entre el mes más frío (enero, 12.4 °C) y el más cálido (mayo, 20.5 °C). El máximo térmico se presenta antes del inicio de las lluvias, patrón típico del altiplano mexicano, donde la nubosidad y la humedad de la temporada húmeda atenúan las temperaturas de verano. La precipitación anual es de 541 mm, con un régimen marcadamente estacional de lluvias de verano, junio a septiembre concentran el 63 % del total, con el máximo en septiembre (110.8 mm) asociado a la influencia de sistemas tropicales del Golfo de México.

El periodo seco se extiende de noviembre a abril, con mínimo en marzo (11.6 mm), y mayo y octubre funcionan como meses de transición. De acuerdo con la clasificación de Köppen modificada por García (2004), estas condiciones corresponden a un clima árido templado (BSok(x')), con lluvias repartidas en todo el año y régimen de temperatura templada (Figura 5).

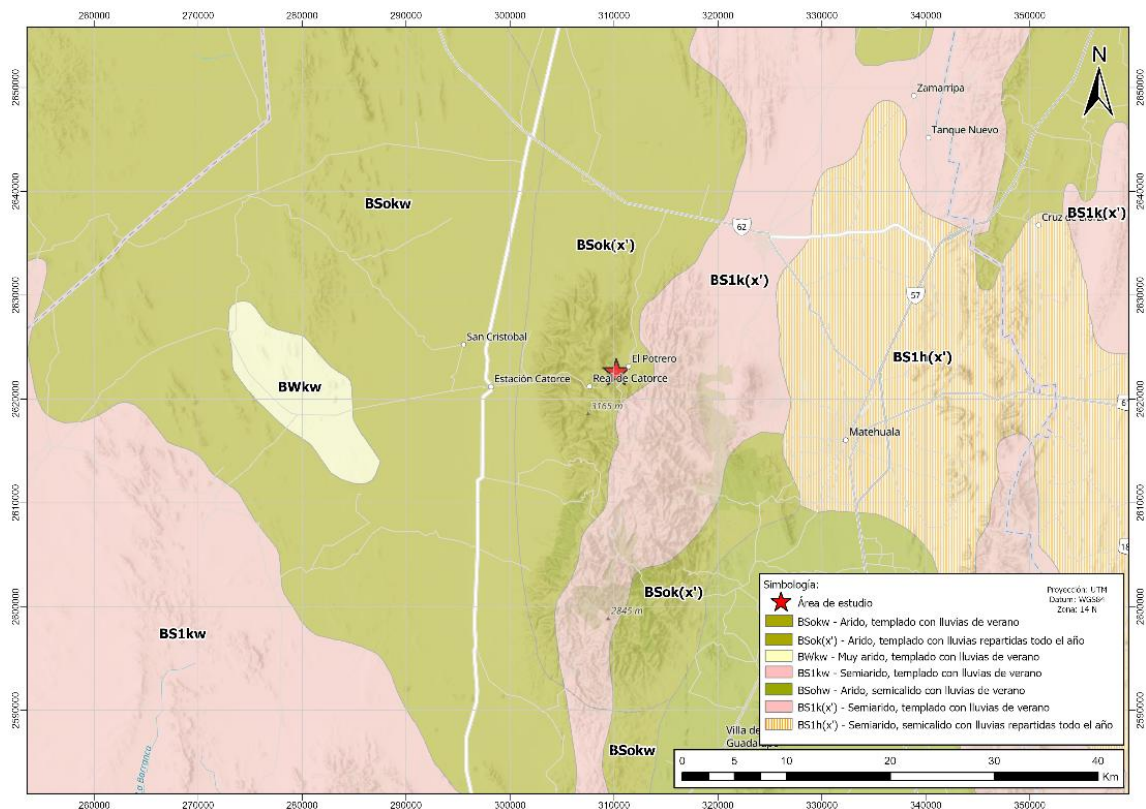


Figura 5 Distribución de los tipos de clima en el área de estudio

En la Figura 6 se representan las normales mensuales del periodo 1991-2020, que se construyó con el criterio de Walter y Lieth, en el que la escala de precipitación es el doble de la de temperatura ($P = 2T$), de modo que los meses en que la curva térmica queda por encima de la barra de lluvia corresponden a periodos de déficit hídrico, y aquellos en que la precipitación la supera a periodos con excedente.

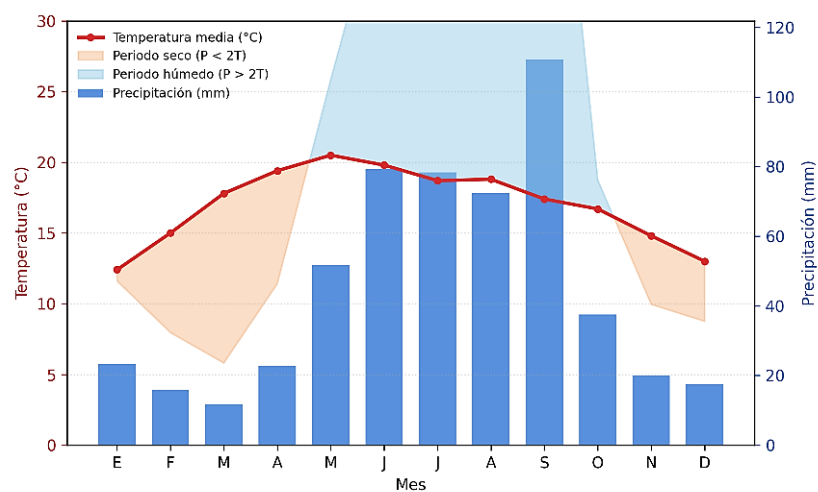


Figura 6. Climograma, corresponde a la estación climatológica 24165 San José de Coronado (SMN-CONAGUA), la más cercana al área de estudio.

3.1.4. Geología y contexto minero

Geológicamente, la Sierra de Catorce corresponde a un anticlinal regional de orientación general norte-sur cuyo núcleo expone las rocas más antiguas de la región. En el extremo occidental, al poniente de Real de Catorce (Figura 7), afloran las unidades pre-jurásicas y del Jurásico inferior-medio, la secuencia de areniscas y lutitas marinas del Triásico (Formación Zacatecas, referida como Ballena), los conglomerados y rocas volcánicas continentales de la Formación Nazas, y el conglomerado polimíctico con areniscas y limolitas de la Formación La Joya, que marca la base de la transgresión marina jurásica (Barboza-Gudiño et al., 2004). Estas unidades están cubiertas en discordancia por la secuencia carbonatada marina que ocupa la mayor parte del área.

Del centro hacia el oriente, la secuencia mesozoica se dispone en franjas subparalelas con echado general hacia el este. La Formación Zuloaga (JokCz), calizas de plataforma del Oxfordiano-Kimmeridgiense, forma el sustrato de Real de Catorce y del sector donde se ubican los residuos de La Candelaria. Las rocas ígneas están representadas por dos cuerpos de composición granodiorítica a monzonítica (TeGd-Mz) de edad terciaria (Eoceno), emplazados dentro de las calizas Cupido al sur de El Potrero. Estos intrusivos son relevantes para el trabajo porque a ellos se asocia la mineralización epitermal de Ag-Pb-Zn del distrito, alojada en vetas y mantos que cortan y reemplazan a las calizas jurásicas y cretácicas (SGM, 1999), y porque la mina La Candelaria se localiza en la zona de influencia del cuerpo norte, a menos de 1 km de su contacto.

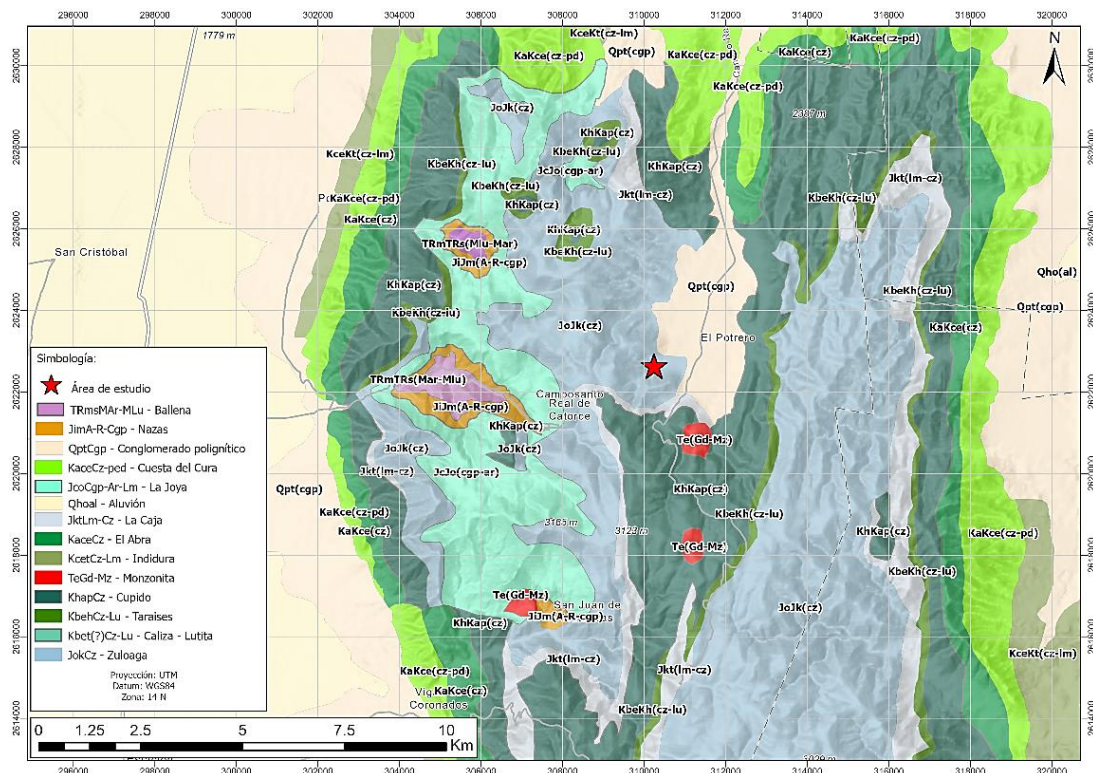


Figura 7. Mapa de la Geología del área de estudio.

3.1.5. Hidrología e hidrografía

El área de estudio se ubica en la Región Hidrológica RH37 "El Salado", una de las vertientes interiores más importantes del país, constituida por una serie de cuencas cerradas (endorreicas) del altiplano septentrional (INEGI, 2019). Dentro de esta región, el municipio de Catorce se inscribe en la cuenca Matchuala y en la subcuenca Catorce (INEGI, s.f.). Una característica hidrológica relevante para este trabajo es que las condiciones climatológicas y la ausencia de elevaciones que generen grandes escurrimientos hacen que en esta región no existan corrientes superficiales importantes, siendo estas limitadas y transitorias (INEGI, 2012); en consecuencia, la totalidad de las corrientes del municipio son de tipo intermitente.

El arroyo que drena el área de estudio, un cauce intermitente que carece de denominación oficial y que, por descender desde el sector del túnel de Ogarrio, se designa en este trabajo como arroyo Ogarrio, forma parte del relieve asociado a dicho sector y conduce agua únicamente durante los eventos de precipitación, sin descarga permanente. Su carácter intermitente, coherente con las condiciones endorreicas y semiáridas de la Región Hidrológica El Salado, implica que el aporte de elementos potencialmente tóxicos hacia el cauce ocurre de manera difusa y estacional, asociado a la esorrentía pluvial, y no como una descarga puntual y continua.

La Figura 8 muestra el límite de la subcuenca hidrológica donde se localiza el área de estudio. Su delimitación permite identificar el área de captación que contribuye al arroyo Ogarrio y constituye la base para interpretar la dirección del escurrimiento superficial y el posible transporte de elementos potencialmente tóxicos desde los depósitos de residuos mineros hacia el cauce.

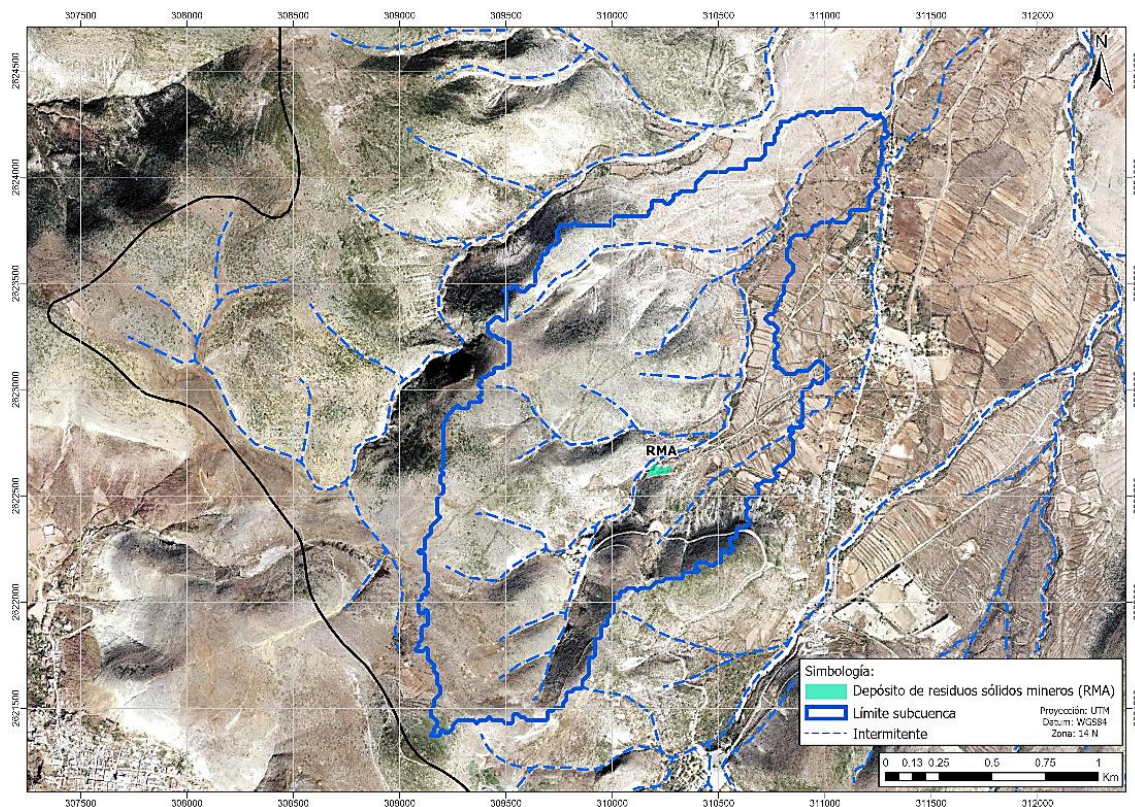


Figura 8. Límite de la subcuenca hidrológica del área de estudio (INEGI)

3.1.6. Uso de suelo y vegetación

Los suelos dominantes en el municipio de Catorce son Calcisol (49.3 %), Leptosol (27.4 %), Kastañozem (19.8 %) y Regosol (3.4 %) (INEGI, s.f.), asociaciones características de ambientes áridos con acumulación de carbonatos y desarrollo edáfico somero sobre roca caliza.

El paisaje responde a un gradiente altitudinal y de perturbación. En las partes altas y laderas de la sierra (2,400–3,100 m.s.n.m.) predomina el matorral desértico rosetófilo, comunidad de plantas arrosetadas de hojas duras característica de sustratos calcáreos someros, y en las cumbres y cañadas más húmedas de la porción central y sur, se presenta el chaparral, matorral de encinos arbustivos propio de las zonas templadas de la sierra. En el extremo sureste sobreviven relictos de bosque de encino y bosque de táscate, este último en su mayoría como vegetación secundaria arbustiva. El impacto de la minería y la ganadería se identifica en la extensión del pastizal inducido, que forma una franja continua desde Real de Catorce hasta El Potrero (Figura 9).

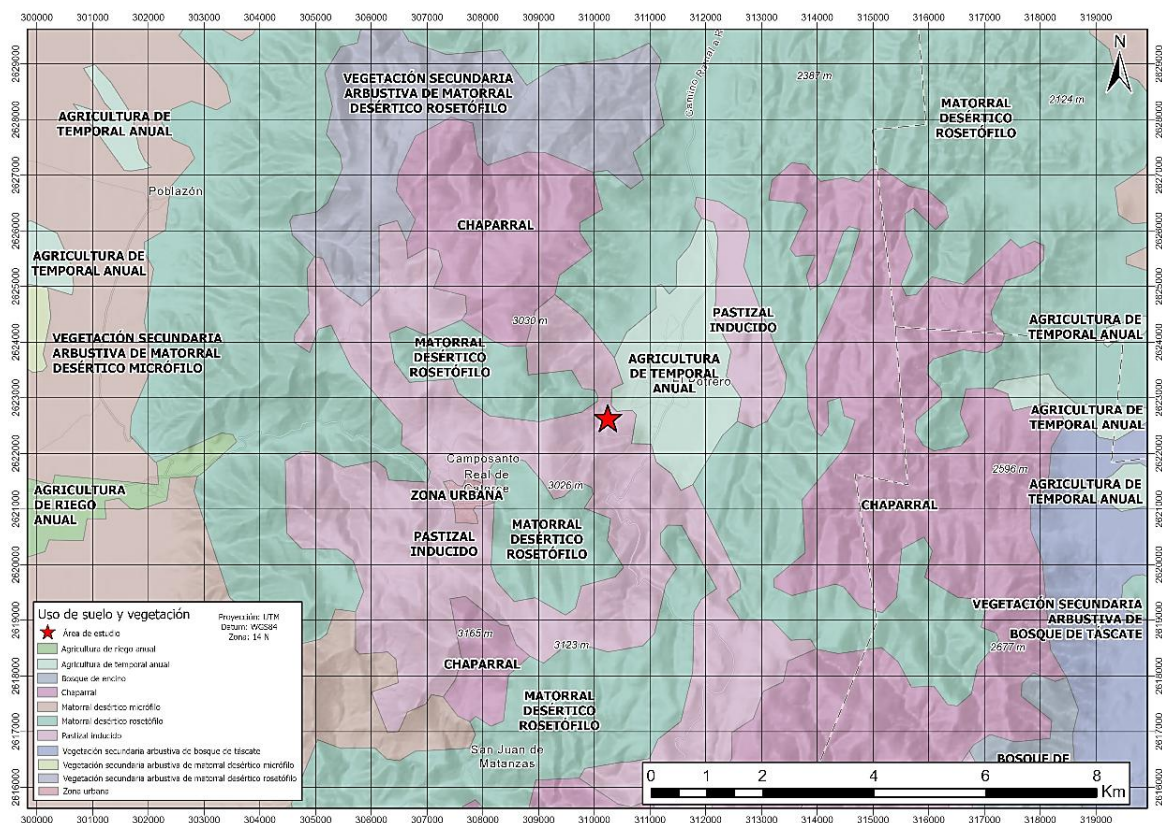


Figura 9. Tipo de vegetación y uso del suelo en el área de estudio

3.2. Diseño y método de muestreo

El diseño de muestreo se estableció para evaluar la relación fuente–transporte–depósito en el área de estudio, partiendo de la caracterización del terrero de la mina La Candelaria como fuente generadora y evaluar la dispersión y depósito de los elementos potencialmente tóxicos (EPT) hacia el sistema de drenaje mediante el análisis de los sedimentos depositados a lo largo del arroyo Ogarrio. Para ello se consideraron dos matrices, residuos mineros y sedimentos, que fueron muestreadas en tres posiciones, los depósitos de residuos (fuente), el área de aporte que conecta los terreros con el cauce, y el cauce del arroyo intermitente, desde puntos ubicados aguas arriba de la influencia de la fuente hasta puntos aguas abajo.

El muestreo siguió las especificaciones de la Norma Mexicana NMX-AA-132-SCFI-2016, que establece los criterios técnicos para la obtención y el manejo de muestras destinadas a la identificación y cuantificación de metales (Secretaría de Economía, 2016). Con base en dichas especificaciones se aplicó un muestreo dirigido en el depósito de residuos y en el área de escurrimiento superficial, ubicando los puntos de muestreo de acuerdo con el conocimiento previo del sitio y las observaciones realizadas en campo. En el caso del sedimento del arroyo Ogarrio, el

muestreo fue sistemático estableciendo los puntos de muestreo en intervalos de 50 m en la sección próxima al depósito de residuos y de 150 m en la sección aguas abajo de los residuos.

Cada punto se georreferenció con un receptor GPS en el sistema de coordenadas UTM zona 14 N (EPSG:32614). Las muestras se colectaron con herramienta de acero inoxidable previamente limpiada para evitar contaminación cruzada y se almacenaron en bolsas de polietileno etiquetadas, con al menos 3 kg de material por muestra. La campaña se realizó durante los meses de marzo, abril, mayo y junio del año 2025, posteriormente, las muestras se trasladaron al laboratorio para su preparación y análisis, algunas muestras se encontraban con humedad, por lo que fueron secadas a temperatura ambiente, esto llevó alrededor de 7 a 8 días, para continuar con las actividades de separación de partícula por medio de tamizado en seco. En total se obtuvieron 46 muestras: 10 muestras compuestas de residuos mineros, 11 muestras simples del área de escurrimiento superficial y 25 muestras simples del cauce del arroyo.

3.2.1. Muestreo en depósitos de residuos mineros

Se obtuvieron diez muestras compuestas directamente de los depósitos de residuos (terreros) de la mina La Candelaria, identificadas con las claves CAT-TRR-ZA a CAT-TRR-ZJ. El criterio de muestreo se definió a partir de las condiciones físicas del depósito, como las zonas visibles de alteración y la coloración, como indicadores de la heterogeneidad del material. Con base en ello, sobre una imagen satelital de Google Earth se trazaron líneas verticales orientadas en el sentido de la pendiente, desde la cresta o parte más alta del depósito hasta el pie del talud, que dividieron la superficie en diez zonas; en cada zona se tomaron tres submuestras que se integraron en una muestra compuesta, obteniendo así 30 submuestras y 10 muestras compuestas, con el fin de abarcar la totalidad de la superficie de los residuos y de capturar la variación del material a lo largo del talud. Los puntos de muestreo se distribuyeron sobre la totalidad de la superficie del depósito, de manera que cada sector del terrero quedara representado (Figura 10).

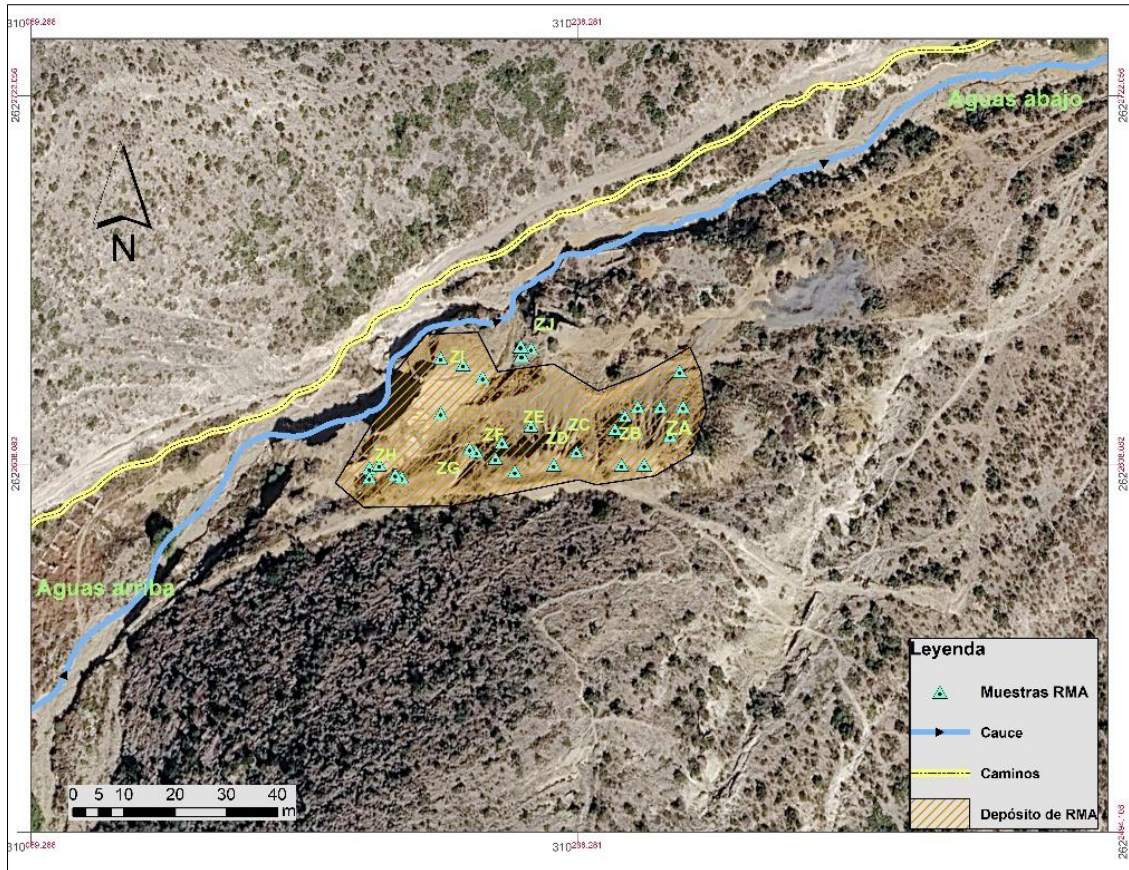


Figura 10. Distribución de puntos de muestreo en el depósito de RMA de la mina La Candelaria

Cada submuestra se colectó a una profundidad de 20 cm, sobre una zanja de 1 m de largo por 20 cm de ancho, reuniendo entre 2.5 y 3 kg de material sólido por muestra compuesta (Figura 11).



Figura 11. Actividades de muestreo en campo.

3.2.2. Muestreo en área de escurrimiento superficial

El área de escurrimiento superficial corresponde al terreno colindante al depósito de residuos en el que a partir de la coloración característica de precipitados de hierro se identificó la ocurrencia de escurrimientos tipo drenaje ácido que se forman durante episodios de lluvia provenientes del terrero y que descargan en el arroyo Ogarrio (Figura 12).



Figura 12. Aspecto del área de escurrimientos superficiales colindante al terrero de la mina La Candelaria.

En esta área se colectaron 11 muestras (Figura 13), identificadas con las claves CAT-TRR-Se-01 a CAT-TRR-Se-11. Este material se interpreta como una mezcla de suelo con sedimentos compuestos principalmente de residuos mineros que, con el paso del tiempo, han sido transportados por la escorrentía y depositados en esta zona de transición. El análisis de estos materiales permite documentar la primera etapa de dispersión de los EPT desde la fuente hacia el sistema hídrico, en la interfaz entre el depósito y el cauce. Cada muestra se obtuvo a una profundidad aproximada de 10 cm, sobre un área de 1 m de largo por 20 cm de ancho; estas dimensiones pudieron variar ligeramente en algunos puntos debido a las condiciones del terreno, particularmente donde el material se encontraba muy compactado. Las muestras colectadas fueron tamizadas en sitio empleando una malla -2 mm de acero inoxidable cuando las condiciones de humedad del material lo permitieron.

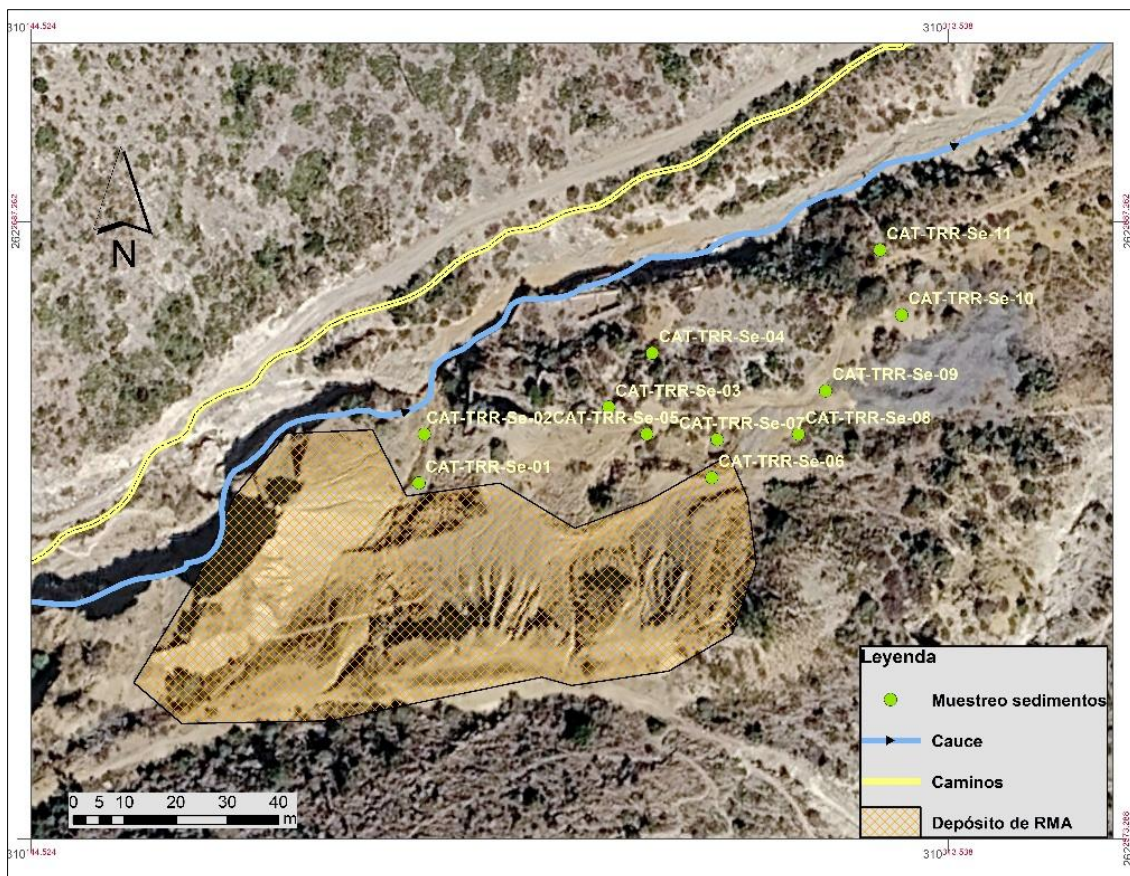


Figura 13. Ubicación de muestras de sedimentos del área de escurrimiento superficial.

3.2.3. Muestreo en el cauce del arroyo

Se estableció un transecto de aproximadamente 3.5 km a lo largo del cauce del arroyo Ogarrio, con veinticinco puntos de muestreo espaciados a intervalos entre 50 y 150 m, identificados con las claves CA-SeA-01 a CA-SeA-25. El transecto abarca desde puntos ubicados aguas arriba del sector donde el depósito de residuos colinda con el cauce, pasando por la zona de descargas de los escurrimientos provenientes del residuo, hasta puntos ubicados aguas abajo que permiten evaluar el alcance de la dispersión. Las posiciones aguas arriba y aguas abajo se definieron tomando como referencia el depósito de residuos; los puntos aguas arriba se ubicaron por encima del sector de intercepción, de modo que sirvan como referencia comparativa del cauce previa al aporte de los terreros. Este diseño de muestreo constituye la base de la evaluación del transporte hídrico, la comparación entre los puntos aguas arriba y aguas abajo permite evaluar si existe un incremento en las concentraciones de EPT en los sedimentos atribuible al depósito y estimar la

distancia a la que persiste su influencia a lo largo del cauce. Las muestras de sedimentos correspondieron al material depositado sobre el lecho del cauce de 0-5 cm de profundidad, en cada punto el sedimento se recolectó con ayuda de un cucharón de acero inoxidable, se trazó una zanja perpendicular al flujo del cauce, sin coleccionar las partes cercanas a las paredes del cauce para evitar interferencias. Todas las muestras colectadas fueron tamizadas en sitio empleando una malla 10 (-2 mm) de acero inoxidable.

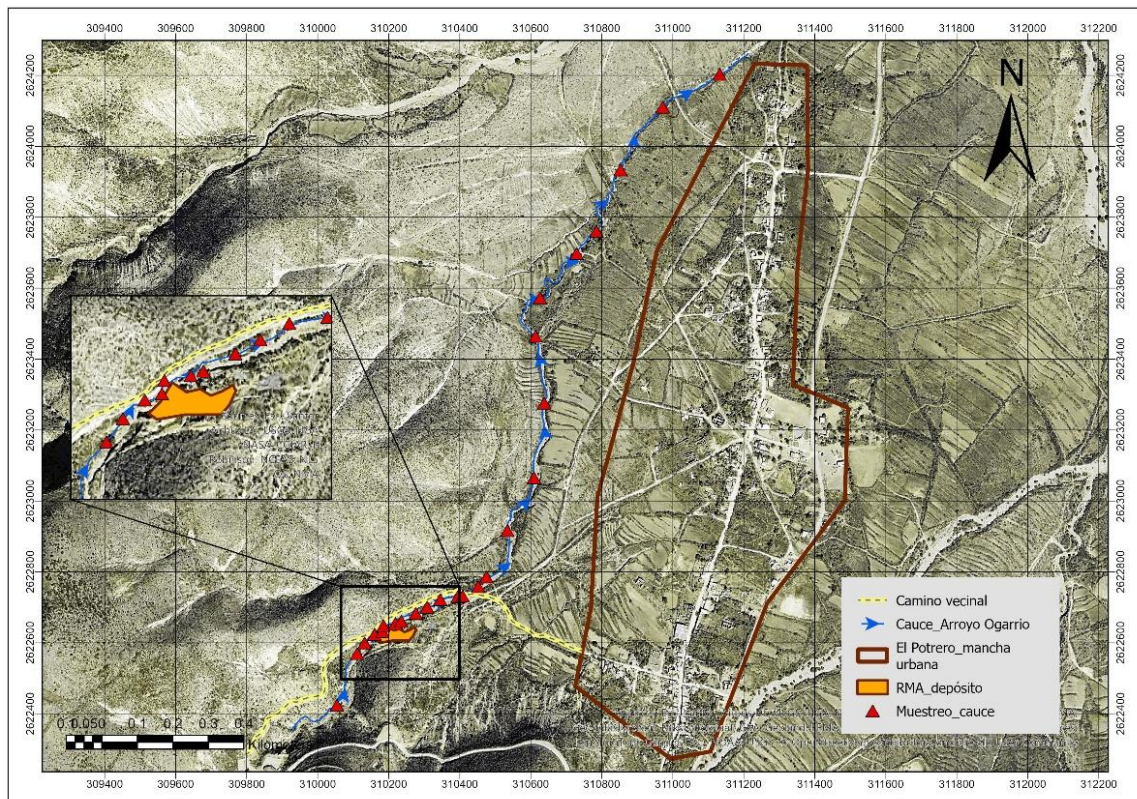


Figura 14. Ubicación de muestras de sedimentos en cauce del arroyo Ogarrio.

3.3. Preparación de muestras

Cuando fue necesario, las muestras de residuos o sedimentos se secaron en laboratorio a temperatura ambiente (Figura 15). Considerando la importancia del tamaño de partícula en el potencial transporte hídrico de residuos, se realizó una separación granulométrica de las muestras de residuos y de sedimentos. A partir de las muestras previamente tamizadas en campo o secadas a temperatura ambiente en laboratorio, se separaron cuatro fracciones: 0.25–2.00 mm, 0.12–0.25 mm, 0.074–0.12 mm y < 0.074 mm, identificadas en lo sucesivo como A, B, C y D, correspondiendo la fracción A a la más gruesa y la D a la más fina (Figura 16).



Figura 15. Secado de muestras a temperatura ambiente para pruebas granulométricas

Esta actividad se llevó a cabo en el Laboratorio de Geoquímica de Suelos de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí. Cada muestra se extendió sobre papel y se homogeneizó mediante la técnica de manto, empleando un cucharón de plástico. Posteriormente, el material se colocó en una columna de tamices de acero inoxidable, que se agitó en un tamizador mecánico tipo Ro-Tap durante 15 min por muestra. Finalizada la agitación, se pesó el material retenido en cada malla y se embolsó por separado según el tamaño de fracción.

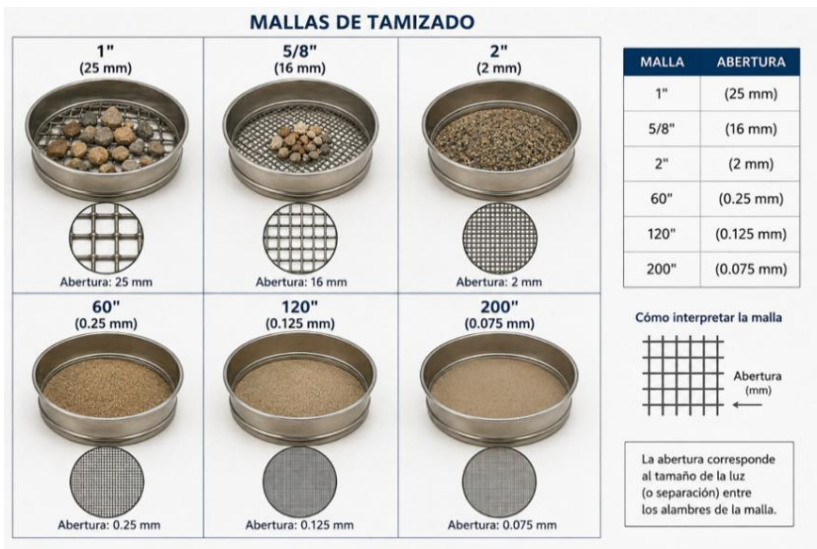


Figura 16. Mallas de tamizado utilizadas en las actividades de separación granulométrica.

Adicionalmente, en el caso de las muestras de residuos mineros, una porción se sometió a molienda hasta alcanzar un tamaño inferior a la malla 200, con el fin de disponer del material homogeneizado requerido para las pruebas analíticas correspondientes.

La molienda de las muestras de residuos mineros se llevó a cabo en el Laboratorio de Procesamiento de Minerales del Instituto de Metalurgia de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí. Previo a la molienda, cada muestra se homogeneizó sobre papel mediante la técnica de manto, distribuyendo y remezclando el material de manera repetida para asegurar su uniformidad y obtener una porción representativa (Figura 17). El material homogeneizado se alimentó a un molino pulverizador a través de su tolva de alimentación, y el producto pulverizado se recolectó en un recipiente limpio dispuesto en la descarga del equipo. La molienda se realizó hasta obtener un tamaño de partícula inferior a la malla 200 ($-75\ \mu\text{m}$), condición requerida por las técnicas analíticas posteriores. Entre cada muestra, el equipo se limpió con brocha y aire comprimido para evitar la contaminación cruzada, y el material molido se almacenó en bolsas de polietileno debidamente etiquetadas.

Durante esta actividad se emplearon equipos de protección personal: bata, lentes de seguridad, respirador para partículas y guantes, dada la generación de polvo fino con contenido de elementos potencialmente tóxicos. Únicamente las muestras de residuos mineros se sometieron a molienda, mientras que las muestras de sedimentos se analizaron a partir de sus fracciones granulométricas sin moler, con el fin de conservar la distribución de los EPT entre los distintos tamaños de partícula.



Figura 17. Actividades de homogenización y trituración de material grueso para su posterior molienda.

3.4. Caracterización física

3.4.1. Análisis granulométrico

El análisis granulométrico tuvo como finalidad caracterizar la proporción del tamaño de partícula de los residuos y sedimentos para estudiar la distribución de los EPT en función del tamaño de partícula. A diferencia de un análisis granulométrico con fines geotécnicos orientado a la clasificación del suelo, en este trabajo el fraccionamiento se concibió como una herramienta geoquímica, ya que solo interesa determinar en qué proporción se distribuye la masa de cada muestra entre las distintas fracciones y, posteriormente, asociar esa distribución con la concentración de EPT medida en cada una.

El procedimiento se basó en el método de tamizado en seco descrito en la norma ASTM D6913, adaptado a un esquema de cuatro fracciones. Dicha norma cubre la distribución de tamaño de partícula por tamizado entre el tamiz de 75 mm y el No. 200 (75 μ m), y sus datos de gradación se emplean convencionalmente para clasificar el suelo y calcular los coeficientes de uniformidad y de curvatura (ASTM, 2017). Las cuatro fracciones establecidas (A: 0.25–2.00 mm; B: 0.12–0.25 mm; C: 0.074–0.12 mm; D: < 0.074 mm) corresponden a clases texturales reconocidas de arena media a muy gruesa (A), arena fina (B) y arena muy fina (C), hasta la fracción de finos, limo y arcilla, que pasa el tamiz No. 200 (D). El límite de 0.074 mm que define la fracción fina coincide con el tamiz No. 200, que forma la frontera convencional entre las arenas y los finos, por lo que el esquema adoptado no es arbitrario, sino que se apoya en cortes granulométricos estándar.

A partir de la masa retenida en cada malla, se calculó el porcentaje en peso de cada fracción respecto a la masa total de la muestra (8).

$$\% \text{ fracción} = (\text{masa retenida en la malla} / \text{masa total de la muestra}) \times 100 \quad (8)$$

Para la representación de los resultados se evaluaron inicialmente curvas granulométricas acumuladas en escala logarítmica; sin embargo, dado que el esquema comprende únicamente cuatro fracciones, dichas curvas resultaban insuficientes para resolver con claridad las diferencias entre muestras, ya que un número reducido de puntos no permite definir adecuadamente la forma de la curva ni derivar de ella parámetros representativos. Por ello, se optó por representar la distribución mediante gráficas de barras apiladas, una barra por cada muestra, segmentada por color según el porcentaje que aporta cada fracción (A–D). Esta representación de tipo composicional resultó más adecuada para comparar de forma directa la proporción de cada tamaño de grano entre las diez muestras y, en particular, para visualizar el peso relativo de la

fracción fina. El procesamiento de los datos y la elaboración de las gráficas se realizaron en programa Excel.

Cabe precisar que no se calcularon los parámetros granulométricos propios de la clasificación geotécnica, dado que el objetivo de este análisis no fue la clasificación ingenieril del material, sino su fraccionamiento para el estudio geoquímico. En este marco, la información relevante es la proporción de masa que representa cada fracción, particularmente la fracción fina (D), por concentrar el material más susceptible de ser removilizado por la escorrentía y el viento y por presentar habitualmente las mayores concentraciones de EPT, según se fundamentó en el apartado 2.3.2. La distribución granulométrica representa un insumo directo para la valoración del riesgo de transporte hídrico.

3.4.2. Parámetros fisicoquímicos básicos

El análisis fisicoquímico básico comprendió la determinación del pH y la conductividad eléctrica (CE) de las muestras de residuos y sedimentos, por ser los parámetros que describen de forma directa el estado geoquímico del material. El pH es el indicador clave del balance entre la generación y la neutralización de acidez discutido en el Capítulo 2, mientras que la conductividad eléctrica refleja el contenido de sales solubles y funciona como indicador indirecto de la presencia de sulfatos y de la carga de elementos solubilizados. Las dos determinaciones se realizaron sobre suspensiones acuosas del material sólido en agua destilada, preparadas en tubos cónicos graduados de polipropileno de 50 mL (Corning), empleando un medidor digital Conductronic PC18 (pH- μ S- $^{\circ}$ C), en el Laboratorio Químico del Instituto de Metalurgia de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí (Figura 18).

El pH se determinó por el método potenciométrico establecido en la Norma Mexicana NMX-AA-25-1984, específica para la determinación del pH en residuos sólidos (SECOFI, 1984). Conforme a dicha norma, la medición se basa en una solución acuosa de residuos sólidos al 10 %, se pesaron 10 g de muestra y se adicionaron 90 mL de agua destilada, se homogeneizó durante 10 minutos y se dejó reposar 30 minutos antes de introducir los electrodos y registrar la lectura. El potenciómetro se calibró previamente con soluciones amortiguadoras de pH 4, 7 y/o 10.

La conductividad eléctrica se midió con el mismo equipo sobre la suspensión acuosa preparada, y los valores se reportaron en μ S/cm. Dado que la NMX-AA-25-1984 contempla únicamente el pH, la conductividad se determinó como parámetro complementario en el mismo extracto acuoso. Para su interpretación se tomó como referencia la NOM-021-RECNAT-2000 (SEMARNAT,

2002), reconociendo que dicha norma corresponde a criterios de salinidad de suelos y que no existe una clasificación específica de conductividad eléctrica para residuos mineros; por ello, sus valores se emplean únicamente como marco comparativo.

Los valores de pH obtenidos permiten clasificar el material según su grado de acidez, desde fuertemente ácido hasta alcalino e identificar las muestras con condiciones ácidas asociadas a la oxidación de sulfuros, mientras que la conductividad eléctrica nos aporta una estimación de la carga de sales solubles presente. En conjunto, estos parámetros son un primer diagnóstico del comportamiento geoquímico del material, que se complementa y verifica con las pruebas de balance ácido-base y las pruebas cinéticas descritas en los apartados siguientes.

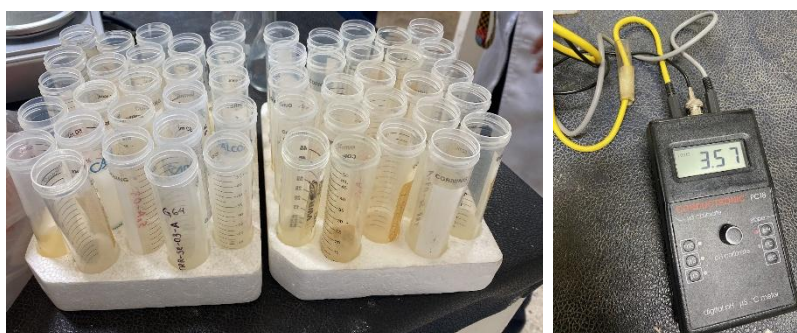


Figura 18. Medición de parámetros fisicoquímicos: pH y Conductividad eléctrica en muestras de residuos mineros.

3.5. Caracterización química y mineralógica

La caracterización química y mineralógica tuvo por objeto determinar la composición elemental de los residuos y sedimentos, en particular el contenido de los elementos potencialmente tóxicos (EPT) de interés, así como identificar las fases minerales presentes en los residuos, con el fin de vincular la concentración de los elementos con su origen mineralógico y su potencial de liberación. Para ello se emplearon tres técnicas complementarias entre sí: la fluorescencia de rayos X, como técnica principal de cuantificación elemental; la difracción de rayos X, para la identificación de las fases cristalinas; y la espectrometría de absorción atómica, como análisis de referencia y contraste.

3.5.1. Análisis por Fluorescencia de Rayos X (FRX)

La composición elemental se determinó mediante fluorescencia de rayos X, empleando un analizador portátil DELTA Professional modelo Olympus, conforme al método EPA 6200, que es aplicable al análisis *in situ* e intrusivo (sobre muestra preparada) para la determinación de concentraciones elementales en suelos y sedimentos (U.S. EPA, 2007). En este trabajo, las mediciones se realizaron en modo “geoquímico” y modo “suelos” en relación con la calibración del equipo. En el caso de los residuos, la fluorescencia se aplicó tanto a la muestra pulverizada (< 75 μm) como a las cuatro fracciones granulométricas. En el caso de los sedimentos del área de escurrimientos superficiales y del cauce, se analizó cada una de las cuatro fracciones granulométricas. Cada análisis se realizó directamente colocando la muestra embolsada en el portamuestras del analizador portátil, con un tiempo de conteo de 60 segundos por lectura y tres réplicas, cuyo promedio se reportó como valor representativo (Figura 19).

El control de calidad se realizó conforme a la EPA 6200, mediante la verificación de la calibración con materiales de referencia certificados del NIST 2710a y 2711a (Montana Soil) y 2780 (Hard Rock Mine Waste), este último particularmente adecuado por corresponder a residuos mineros. La exactitud se evaluó mediante el porcentaje de diferencia entre el valor certificado y el medido, y las concentraciones por debajo del límite de detección se trataron mediante sustitución por LD/2, según se detalla en el apartado de aseguramiento de la calidad. De manera consistente con lo recomendado por la propia EPA 6200, una parte de las muestras se destinó a análisis confirmatorio por absorción atómica e ICP en laboratorio (U.S. EPA, 2007). Los resultados obtenidos permitieron evaluar la distribución espacial de elementos químicos en los residuos mineros, áreas de escurrimiento superficial y sedimentos del cauce del arroyo.



Figura 19. Análisis por fluorescencia de Rayos X en el laboratorio de remediación ambiental del Instituto de Metalurgia UASLP.

3.5.2. Difracción de Rayos X

La caracterización mineralógica se realizó por difracción de rayos X (DRX), aplicada únicamente a las muestras de residuos (terreros), por constituir estas la fuente generadora cuya mineralogía determina el potencial de generación de acidez y de liberación de EPT.

El análisis se efectuó sobre las muestras pulverizadas de residuo. El material se colocó en el portamuestras del equipo, procurando una superficie plana y homogénea para minimizar los efectos de orientación preferente. Las mediciones se realizaron en un difractómetro de polvos marca BRUKER, modelo D8 Advance, con tubo de cobre ($\lambda = 1.54060 \text{ \AA}$) y filtro de níquel (Figura 20). El barrido se efectuó en un intervalo de 4° a 90° (2θ), con incrementos escalonados de 0.02° y una duración de 0.3 s por incremento; el haz se generó a 40 kV y 35 mA.

La identificación de las fases minerales cristalinas mayores se realizó contrastando el difractograma obtenido de cada muestra con la base de datos de patrones de difracción estándares de fases minerales puras que dispone el programa del propio equipo.

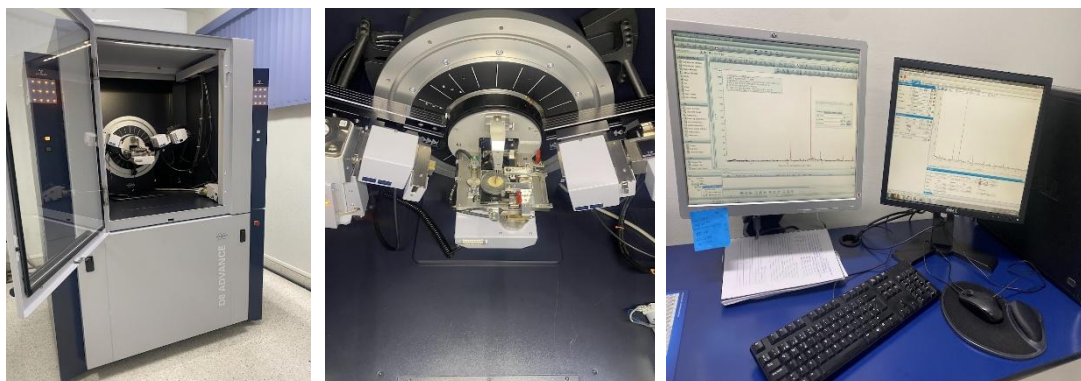


Figura 20. Determinación de fases mineralógicas mediante Difracción de Rayos X.

3.5.3. Espectrometría de absorción atómica

Como análisis complementario y de contraste, se determinó la concentración de ocho elementos (Au, Ag, Pb, Cu, Fe, Zn, As y Sb) en las muestras de residuos mediante espectrometría de absorción atómica, previa digestión ácida semi-total de las muestras en placa. En el caso de Au se realizó además una pre-concentración por extracción con Metil Isobutil Cetona. Los análisis se realizaron en el laboratorio de Análisis Químicos del Instituto de Metalurgia de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí, empleando un espectrómetro Perkin Elmer PinAAcle 500 en modo de flama (Figura 21). Esta técnica se fundamenta en la absorción de energía por parte de los átomos del analito, cuantificada a través de la absorbancia de la muestra. La absorbancia mantiene una relación lineal con la concentración del elemento, de acuerdo con la ley de Lambert-Beer. Para determinar la concentración del analito en una muestra, se miden previamente las absorbancias de disoluciones patrón de concentración conocida; al graficar dichas absorbancias frente a su concentración se obtiene la curva de calibración, con la cual se interpola la concentración de las muestras problema (Skoog et al., 2008).

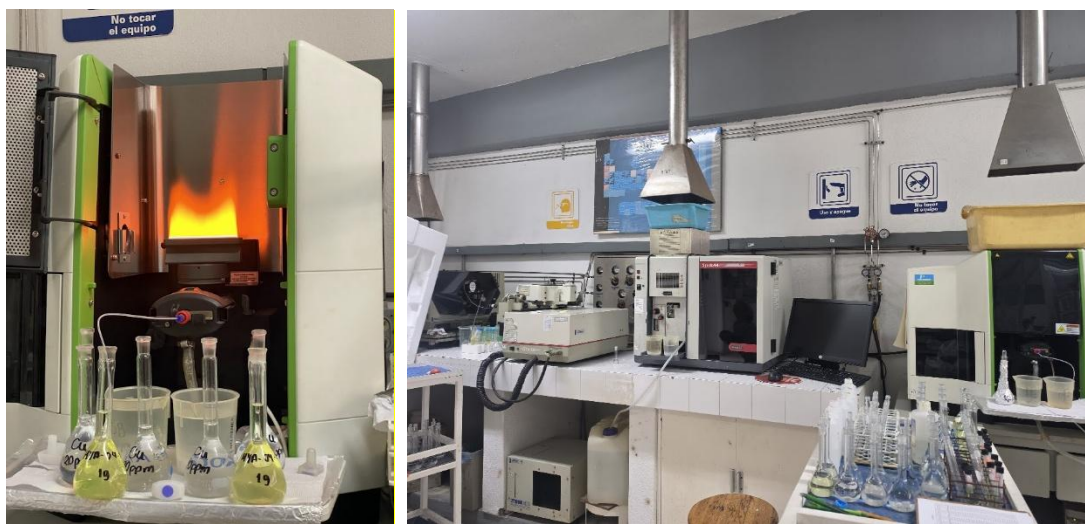


Figura 21. Análisis con espectrofotómetro de absorción atómica.

3.6. Pruebas de predicción de generación de drenaje ácido

La predicción del potencial de generación de drenaje ácido se abordó mediante la combinación de una prueba estática (balance ácido-base) y una prueba cinética (celdas húmedas), aplicadas a las muestras de residuos mineros abandonados. La prueba estática estima de forma rápida el balance entre el potencial de generación y de neutralización de acidez, mientras que la prueba cinética reproduce de manera acelerada la evolución temporal de la calidad del lixiviado.

3.6.1. Balance ácido- base estático

La prueba estática del potencial de generación de drenaje ácido se realizó mediante la Técnica Modificada de Balance Ácido-Base (PM-ABA) establecida en la NOM-141-SEMARNAT-2003 (SEMARNAT, 2004), aplicada por duplicado a cada una de las muestras de residuos (CAT-TRR-ZA a CAT-TRR-ZJ). El método consiste en cuantificar, de manera independiente, el potencial de neutralización (PN) y el potencial de acidez (PA) del residuo, cuya relación permite estimar si el material dispone de suficientes equivalentes de carbonato para amortiguar la acidez que los sulfuros podrían generar al oxidarse.

Para determinar el potencial de neutralización (PN), de manera preliminar, cada muestra se sometió a una prueba cualitativa de efervescencia, adicionando unas gotas de HCl concentrado para estimar la reacción de los carbonatos, evidenciada por el desprendimiento de CO_2 , y clasificar su reactividad en cuatro grados: nula, baja, moderada o fuerte. En función de este resultado, se pesaron entre 2 y 5 g de residuo en matraces Erlenmeyer de 250 mL, se añadieron 90 mL de agua desionizada y las mezclas se mantuvieron en agitación magnética. Sobre cada matraz se adicionaron los volúmenes de HCl 1.0 N indicados por la NOM-141 en los tiempos de agitación de 0 h y 2 h, y las suspensiones se agitaron durante 24 h. Transcurrido ese periodo, se midió el pH de cada solución; cuando el valor resultó superior a 2.5, se agregó HCl 1.0 N adicional hasta situarlo entre 2.0 y 2.5, prolongando la agitación por 2 h más. Finalmente, cada matraz se aforó con agua desionizada hasta aproximadamente 125 mL y su contenido se valoró por titulación potenciométrica con NaOH 0.1 N hasta alcanzar un pH de 8.3. El potencial de neutralización, expresado en kg de CaCO_3 por tonelada de residuo, se calculó a partir del ácido consumido por la muestra, según la ecuación (9).

$$PN = \frac{(V_f \text{ en mL de HCl}) - (0.1 \times \text{vol en mL de NaOH})}{\text{peso de la muestra (g)}} \times 50 \quad (9)$$

donde V_f HCl es el volumen total de HCl añadido a la muestra (mL), V NaOH el volumen de NaOH gastado en la titulación (mL), y considerando la normalidad de cada solución y la masa de muestra.

Respecto al potencial de acidez, se obtuvo a partir de contenido de azufre presente como sulfuro, calculado como la diferencia entre el azufre total (% S_{total}) y el azufre presente como sulfato (% $S_{sulfato}$) según las ecuaciones (10) y (11).

$$\% S^{2-} = \% S_{total} - \% S_{sulfatos} \quad (10)$$

$$PA = \% S^{2-} \times 31.25 \quad (11)$$

donde el factor 31.25 corresponde a los equivalentes de CaCO_3 necesarios para neutralizar los iones hidrógeno liberados durante la oxidación del azufre como sulfuro, expresando así el PA en kg de CaCO_3 por tonelada de residuo.

El contenido de azufre total se determinó por vía gravimétrica (Figura 22), mediante un procedimiento equivalente al de la Norma Mexicana NMX-B-400-1970. Se pesaron entre 0.5 y 5 g de residuo en un matraz Erlenmeyer de 250 mL y se les añadieron 20 mL de agua regia ($\text{HCl}-\text{HNO}_3$, 3:1) y 0.25 g de clorato de potasio; la mezcla se evaporó a sequedad en placa de calentamiento. El residuo se resuspendió con 20 mL de HCl concentrado, se calentó hasta disolución completa y se diluyó con 100 mL de agua desionizada. Posteriormente, se adicionaron 25 mL de hidróxido de amonio para precipitar y eliminar el hierro, llevando la solución a ebullición y filtrándola. El filtrado se neutralizó con HCl empleando naranja de metilo como indicador y, tras una nueva ebullición, se le agregaron 20 mL de solución de cloruro de bario al 10 % para precipitar el azufre como sulfato de bario (BaSO_4). El precipitado se separó por filtración, se calcinó en mufla a 700 °C durante 1 h y se determinó su masa en balanza analítica, a partir de la cual se calculó el porcentaje de azufre total (12).

$$\% S_{total} = \frac{\text{Peso de la muestra} \times 0.1373}{\text{Peso de } \text{BaSO}_4} \times 100 \quad (12)$$

El azufre presente como sulfato se determinó siguiendo este mismo procedimiento, pero sustituyendo, en la etapa inicial de extracción, el agua regia y el clorato de potasio por HCl en proporción 1:5.



Figura 22. Determinación de PA y PN en pruebas estáticas en el Laboratorio Químico del Instituto de Metalurgia UASLP.

Para evaluar si un residuo es potencialmente generador de drenaje ácido, la NOM-157-SEMARNAT-2009 (SEMARNAT, 2011) emplea la relación entre el potencial de neutralización y el potencial de acidez (PN/PA), ambos expresados en kg equivalentes de CaCO_3 por tonelada de residuo. Conforme a esta norma, un valor de la relación PN/PA menor o igual a 3.0 indica que el residuo es potencialmente generador de drenaje ácido, al no disponer de carbonatos suficientes para neutralizar la acidez que generarían los sulfuros presentes.

3.6.2. Pruebas cinéticas en celdas húmedas

Las pruebas cinéticas se realizaron mediante celdas húmedas conforme al método ASTM D5744 (ASTM International, 2018), con el objetivo de observar la evolución temporal de la generación de acidez y de la liberación de elementos solubles bajo condiciones controladas de intemperismo. En la Figura 23 se muestra el arreglo de los dispositivos utilizados en las pruebas de celdas húmedas.

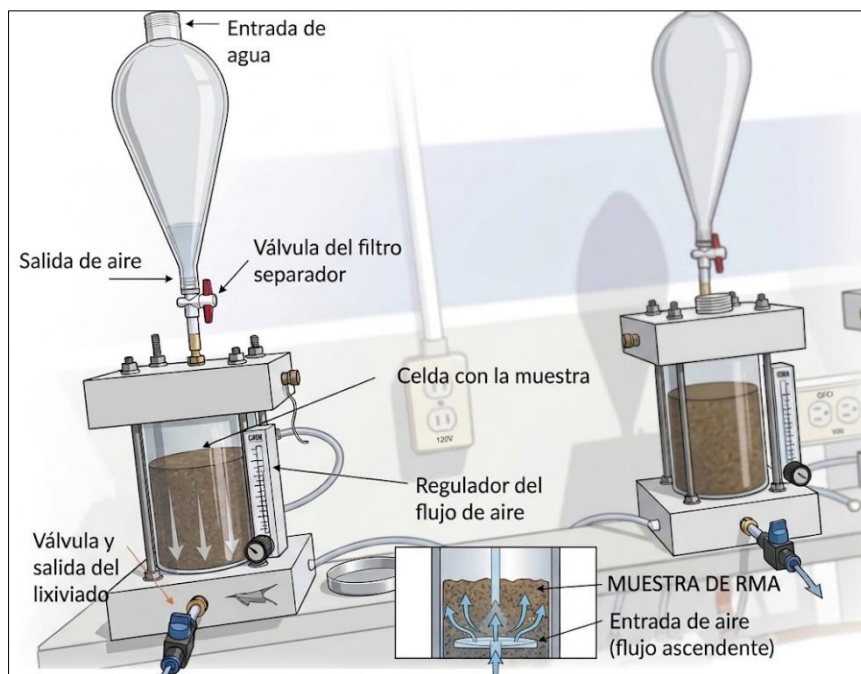


Figura 23. Ilustración de celda húmeda, partes que la componen y diagrama operativo. (Representación gráfica generada con apoyo de inteligencia artificial).

Una vez estimado el potencial de generación de drenaje ácido mediante las pruebas estáticas, la evaluación de dicha generación y la determinación de la movilidad de los EPT se profundizaron mediante las pruebas cinéticas. Estas se aplicaron a tres muestras del residuo minero seleccionadas a partir de los resultados de la prueba ABA. Las muestras CAT-TRR-ZB y CAT-TRR-ZD se dispusieron en celdas independientes por haber presentado el mayor potencial de acidez, mientras que la muestra CAT-TRR-ZH se colocó en una tercera celda por ser la de menor potencial de acidez y mayor potencial de neutralización (Figura 24). Una cuarta celda se destinó a un arreglo experimental orientado a la propuesta de manejo, en el que un residuo de alto potencial de acidez (CAT-TRR-ZB) se dispuso junto a un residuo de bajo potencial de acidez y alto potencial de neutralización (CAT-TRR-ZH); con esta configuración se buscó evaluar si la

disposición de ambos materiales favorece la neutralización de la acidez y la mitigación del drenaje ácido.

Una vez realizado el montaje de las celdas, primero se realizó una prueba de hermeticidad en cada celda para verificar la ausencia de fugas de aire o de agua. A continuación, en la base de cada celda se dispuso un medio filtrante compuesto por una malla plástica, un fieltro y papel filtro de poro abierto, sobre el cual se colocó 1 kg de muestra previamente triturada a un tamaño inferior a 6.3 mm (< 0.25 in), conforme a las especificaciones del método ASTM D5744.

La prueba se basó en ciclos semanales de siete días, integrados por 3 días de aireación seca, 3 días de aireación húmeda con un flujo de aire de 1 a 10 L/min y un día de lixiviación en el séptimo día. Con el fin de mantener la consistencia del ensayo, la lixiviación se efectuó siempre el mismo día de la semana. Este procedimiento se llevó a cabo durante 20 ciclos y, posteriormente, se realizaron dos ciclos adicionales a intervalos de un mes para constatar los resultados. En cada evento de lixiviación se añadieron 500 mL de agua destilada por la parte superior de la celda, de manera que el material sólido se inundara completamente antes de abrir la válvula de salida; una vez concluido el drenado, se registró el volumen de lixiviado recuperado de cada celda.

En cada lixiviado se determinaron el pH, la temperatura y la conductividad eléctrica con un medidor portátil Conductronic PC18, y el potencial redox con un potenciómetro Orion Star A211. Posteriormente, el lixiviado se filtró al vacío a través de una membrana de 0.45 μ m.

El lixiviado filtrado se dividió en dos alícuotas. A una de ellas se le añadió ácido nítrico (HNO_3) concentrado de ultra alta pureza como conservador, y se destinó al análisis de metales disueltos; la otra se empleó para las determinaciones de acidez, alcalinidad y sulfatos. Para la acidez y la alcalinidad, se tomaron 10 mL de la alícuota correspondiente y se aplicó el siguiente criterio: cuando el pH del lixiviado era menor a 4.5, se determinaba únicamente la acidez; cuando era mayor a 4.5, se determinaban tanto la acidez como la alcalinidad. La acidez se tituló con hidróxido de sodio (NaOH) hasta un pH de 8.3, y la alcalinidad con ácido clorhídrico (HCl) hasta un pH de 4.3, registrando en cada caso el volumen de titulante consumido. Las concentraciones de los titulantes, inicialmente de 0.5 N, se ajustaron posteriormente a 0.05 N para mejorar la resolución de la medición. Las celdas correspondientes a las muestras CAT-TRR-ZB y CAT-TRR-ZD presentaron sistemáticamente valores de pH inferiores a 4.5, por lo que en ellas solo se determinó la acidez.



Figura 24. Operación de las celdas húmedas mientras drenan el lixiviado para las mediciones posteriores.

3.7. Determinación de metales solubles por ICP-OES e ICP-MS

Como complemento al análisis de los lixiviados se determinaron el hierro (Fe) y el calcio (Ca) como indicadores geoquímicos del balance entre la generación y el consumo de acidez. El hierro es el trazador directo de la oxidación de los sulfuros, la oxidación de la pirita libera Fe^{2+} , que posteriormente se oxida a Fe^{3+} , de modo que su concentración en el lixiviado refleja de forma casi inmediata qué tan activa es la reacción generadora de drenaje ácido, un incremento del Fe indica que la oxidación está en curso. El calcio, por su parte, es el trazador de la neutralización, procede principalmente de la disolución de la calcita, la reacción que consume acidez, por lo que es el reflejo opuesto del hierro, mientras el Fe informa de la generación de acidez, el Ca informa de su consumo; su descenso en el tiempo permite identificar el momento en que se agota la capacidad neutralizante del residuo. En conjunto con el sulfato, el Fe y el Ca cierran el balance geoquímico del lixiviado entre la oxidación de sulfuros (vía Fe), la neutralización por carbonatos (vía Ca) y el producto común de ambos procesos (el sulfato).

Por otra parte, dado que los lixiviados provienen de las muestras de residuos mineros abandonados denominados en este estudio como: la fuente generadora, se analizaron los elementos potencialmente tóxicos con el objetivo de evaluar su movilidad hacia los cuerpos receptores. Los lixiviados se analizaron mediante espectrometría de emisión óptica (ICP-OES) y espectrometría

de masas (ICP-MS) con plasma acoplado inductivamente, en el Laboratorio de Geoquímica del Instituto de Geología de la UASLP.

La emisión óptica se realizó en un equipo Thermo Scientific modelo iCAP (Figura 25), y la espectrometría de masas en un equipo Thermo Scientific modelo iCAP RQplus (Figura 26). El análisis abarcó un total de 24 elementos por ICP-OES y 38 por ICP-MS. En total se analizaron 105 muestras, correspondientes a los lixiviados desde la semana 0 hasta la semana 20, incluidos duplicados y blancos como parte del control de calidad.

El fundamento de la técnica ICP-OES consiste en que los átomos de la muestra, al ser introducidos en el plasma, absorben energía y pasan a un estado excitado inestable; al regresar a su estado fundamental, liberan la energía absorbida en forma de radiación electromagnética de longitudes de onda características. Dado que cada elemento emite un conjunto de longitudes de onda fijas que compone su espectro atómico único, la identificación de estas permite reconocer los elementos presentes, mientras que la intensidad de la radiación, proporcional a la concentración del elemento, se traduce en concentración mediante la curva de calibración correspondiente (Skoog, Holler y Crouch, 2008).

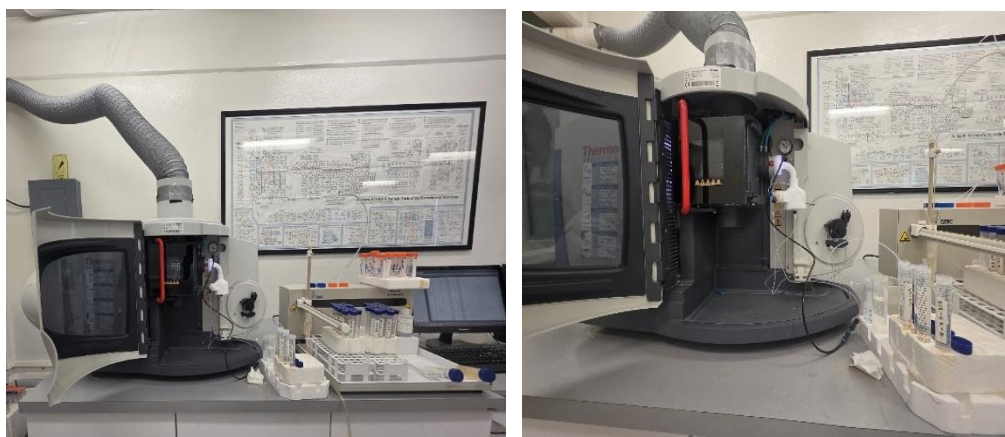


Figura 25. Análisis por medio de espectrometría de emisión óptica (ICP-OES)



Figura 26. Análisis mediante espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP- MS).

Por su parte, la espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente destaca por su elevada sensibilidad, ya que permite cuantificar la mayoría de los elementos de la tabla periódica, aquellos con un potencial de ionización inferior al del argón en concentraciones muy bajas, del orden de microgramos por litro. La técnica combina un método de generación de iones (el plasma acoplado inductivamente) con un método de separación y detección de iones (la espectrometría de masas). La muestra, en forma líquida, se introduce mediante una bomba peristáltica en el sistema de nebulización, donde el flujo de argón la transforma en un aerosol. Este aerosol se conduce hacia la zona de ionización, constituida por un plasma que se genera al someter un flujo de argón a un campo magnético oscilante inducido por una corriente de alta frecuencia, y en el que se alcanzan temperaturas de hasta 8,000 K; en estas condiciones, los átomos de la muestra se ionizan. Los iones formados atraviesan una interfaz de vacío y llegan a un filtro de cuadrupolo, donde se separan en función de su relación carga-masa (m/z); finalmente, cada masa seleccionada alcanza el detector, que estima su abundancia en la muestra (Skoog, Holler y Crouch, 2008).

4. Resultados de la geoquímica de residuos mineros y riesgo de contaminación hídrica

4.1. Composición geoquímica de los residuos mineros

4.1.1. Análisis químico por fluorescencia de rayos X

La caracterización química elemental de los residuos mineros abandonados se realizó mediante espectrometría de fluorescencia de rayos X, empleando un analizador portátil de la marca Olympus. La técnica es rápida, no destructiva y multielemental, lo que permitió determinar las concentraciones de 41 elementos incluyendo aquellos que se encuentran regulados en las normas ambientales mexicanas aplicables.

El análisis se realizó a las distintas fracciones granulométricas de cada zona de muestreo, con el fin de evaluar la distribución de los elementos potencialmente tóxicos (EPT) en función del tamaño de partícula. Para asegurar la calidad de los datos, el desempeño del equipo se verificó mediante la medición de materiales de referencia certificados del NIST SRM 2710a (Montana I Soil), SRM 2711a (Montana II Soil) y SRM 2780 (Hard Rock Mine Waste), calculando el porcentaje de recuperación respecto a los valores certificados. La selección de estos estándares responde a que sus matrices (suelos con concentraciones elevadas de metales y residuos de mina de roca dura) son análogas a la de las muestras analizadas.

Las concentraciones de EPT determinadas en los residuos mineros se compararon inicialmente con los criterios establecidos en la NOM-157-SEMARNAT-2009. Sin embargo, esta norma no contempla todos los EPT regulados por la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004. Considerando que los depósitos de residuos mineros abandonados pueden constituir fuentes de contaminación del suelo, la evaluación se complementó con las concentraciones de referencia de la NOM-147 para aquellos elementos no considerados en la NOM-157. De esta manera, ambas normas se utilizaron de forma complementaria para ampliar el número de EPT evaluados y caracterizar de manera más completa el potencial de los residuos como fuente de contaminación. Los valores empleados como criterios de comparación se presentan en la Tabla 1.

Tabla 1. Límites máximos permisibles de las normas NOM-157 y NOM-147.

Contaminante	LMP (mg/kg) NOM-157- SEMARNAT-2009	LMP (mg/kg) NOM-147- SEMARNAT/SSA1-2004
Sb	10.6	No incluido
As	100	22
Ba	2000	5,400
Be	24.4	150
Cd	20	37
Cr	100	280
Hg	4	23
Ag	100	390
Pb	100	400
Se	20	390
Ni	No incluido	1,600
Tl	No incluido	5.2
V	No incluido	78

En la Tabla 2 se presentan las concentraciones promedio de los elementos potencialmente tóxicos (EPT) obtenidas a partir de las muestras pulverizadas (malla -200) de los residuos mineros tipo terreros de la mina La Candelaria, las cuales se comparan con los límites máximos permisibles (LMP) establecidos en las normas NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004 y NOM-157-SEMARNAT-2009. De este análisis se excluyeron el Be y el Tl, debido a que no forman parte de la calibración del equipo de FRX desde su fabricación. De igual manera, no se incluyen resultados de Se y el Hg porque ambos presentaron concentraciones por debajo del límite de detección (LD= 5 mg/kg) en todos los análisis. Cabe precisar que el límite de detección varía en función del elemento analizado, lo que explica los distintos umbrales que se aprecian en la Tabla 2 (por ejemplo, <5 mg/kg para el As, el Se y el Hg, y <10 mg/kg para el Cd).

En la Tabla 2 se presentan los resultados de concentración de aquellos EPT que registraron concentraciones elevadas o que superaron el LMP de al menos una de las dos normas referidas.

Tabla 2. Resultados de las concentraciones de elementos potencialmente tóxicos presentes en residuos mineros abandonados determinados mediante Fluorescencia de RX.

CLAVE DE LA MUESTRA	SB	AS	CD	AG	PB	V
	[mg/kg]					
CAT-TRR-ZA	1,222.7	<5	103.3	84.3	14,500.3	499.7
CAT-TRR-ZB	573.0	519.3	105.3	113.7	19,899.7	460.7
CAT-TRR-ZC	758.7	<5	152.7	84.7	18,484.3	379.7
CAT-TRR-ZD	1,002.3	364.0	165.0	122.7	20,307.7	436.3
CAT-TRR-ZE	730.8	<5	94.0	48.0	14,643.0	484.0
CAT-TRR-ZF	262.0	<5	32.3	60.5	6,757.3	912.8
CAT-TRR-ZG	835.3	<5	<10	80.3	8,623.7	747.7
CAT-TRR-ZH	782.3	<5	86.0	61.3	17,874.0	581.7
CAT-TRR-ZI	804.0	<5	124.7	69.0	13,563.3	594.7
CAT-TRR-ZJ	769.0	<5	44.3	83.0	11,714.0	523.0
LMP NOM-157	10.6	100	20	100	100	-
CRT NOM-147	-	22	37	390	400	78

Los resultados de la Tabla 2 muestran concentraciones elevadas de varios EPT en los residuos mineros, particularmente de Pb y Sb. El Pb presentó concentraciones entre 6,757.3 y 20,307.7 mg/kg, por lo que todas las muestras superaron ampliamente tanto el LMP de la NOM-157 (100 mg/kg) como la concentración de referencia de la NOM-147 (400 mg/kg). Las mayores concentraciones se registraron en CAT-TRR-ZD (20,307.7 mg/kg), CAT-TRR-ZB (19,899.7 mg/kg) y CAT-TRR-ZC (18,484.3 mg/kg). El Sb también presentó concentraciones elevadas en todas las muestras, con valores de 262.0 a 1,222.7 mg/kg, muy superiores al LMP de 10.6 mg/kg establecido en la NOM-157.

El Cd superó el LMP de la NOM-157 (20 mg/kg) en nueve de las diez muestras y, con excepción de CAT-TRR-ZF y CAT-TRR-ZG, también rebasó la concentración de referencia de la NOM-147 (37 mg/kg). El V constituye un caso diferente, ya que no está contemplado en la NOM-157; sin embargo, todas las muestras presentaron concentraciones superiores a los 78 mg/kg establecidos como referencia en la NOM-147, con un máximo de 912.8 mg/kg en CAT-TRR-ZF. El As mostró una distribución menos uniforme pues sólo se detectó por FRX en CAT-TRR-ZB y CAT-TRR-ZD, con 519.3 y 364.0 mg/kg, respectivamente, concentraciones superiores a los valores considerados en ambas normas. La Ag, aunque alcanzó hasta 122.7 mg/kg, únicamente superó el valor de la NOM-157 (100 mg/kg) en CAT-TRR-ZB y CAT-TRR-ZD y permaneció por debajo de la concentración de referencia de la NOM-147 (390 mg/kg) en todas las muestras.

En conjunto, estos resultados muestran que los residuos son una fuente potencial de EPT y evidencian la importancia de complementar los criterios de la NOM-157 con los de la NOM-147. Esta última permite incorporar a la evaluación elementos como el V, no considerado por la NOM-157, mientras que la NOM-157 incluye otros como el Sb que no están contemplados en la NOM-147. La falta de correspondencia entre los elementos regulados por ambas normas limita una evaluación integral del potencial de los residuos mineros como fuente de contaminación del suelo, por lo que su utilización complementaria permite una interpretación ambiental más completa de su composición.

Los elementos Zn, Cu y Fe se presentan de manera independiente en la Tabla 3 debido a que no cuentan con criterios de concentración total para residuos mineros en la NOM-157-SEMARNAT-2009 ni en la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004. Sin embargo, su inclusión es relevante para la caracterización geoquímica de los terreros, debido a su asociación con minerales sulfurosos y con los procesos de generación de drenaje ácido (Blowes et al., 2014; Nordstrom, 2011). Además, estos elementos son considerados en la normativa utilizada como referencia para evaluar la calidad del agua, particularmente en las NOM-001-SEMARNAT-2021 y NOM-127-SSA1-2021.

Tabla 3. Concentraciones de Fe, Cu y Zn en los residuos mineros tipo terreros abandonados en la mina La Candelaria.

Clave de la muestra	Zn	Cu	Fe
	[mg/kg]		
CAT-TRR-ZA	5,671.7	1,062.7	45,483.0
CAT-TRR-ZB	5,439.0	334.7	89,384.0
CAT-TRR-ZC	5,349.3	959.0	37,870.0
CAT-TRR-ZD	8,237.7	1,086.7	84,511.7
CAT-TRR-ZE	4,335.8	940.0	53,677.7
CAT-TRR-ZF	2,309.5	302.3	40,779.3
CAT-TRR-ZG	1,115.3	548.3	35,192.0
CAT-TRR-ZH	5,968.3	1,124.7	59,089.7
CAT-TRR-ZI	6,012.3	979.7	45,698.3
CAT-TRR-ZJ	3,005.7	944.7	40,654.7

El Fe fue el elemento más abundante, con concentraciones entre 35,192.0 y 89,384.0 mg/kg, y los valores más altos se registraron en CAT-TRR-ZB y CAT-TRR-ZD. Su presencia puede relacionarse con sulfuros de Fe, principalmente pirita, así como con fases secundarias formadas durante su oxidación, como jarosita y goethita. La oxidación de la pirita libera Fe y genera acidez, mientras que el comportamiento posterior del Fe depende, entre otros factores, del pH y de las condiciones de oxidación-reducción (Singer y Stumm, 1970; Nordstrom y Alpers, 1999; Blowes

et al., 2014). Por ello, las concentraciones totales de Fe, interpretadas conjuntamente con la mineralogía, aportan información sobre la presencia y alteración de los sulfuros en los residuos, aunque por sí solas no permiten cuantificar su potencial de generación de acidez.

El Zn presentó concentraciones entre 1,115.3 y 8,237.7 mg/kg, con un máximo de 8,237.7 mg/kg en CAT-TRR-ZD, mientras que el Cu varió entre 302.3 y 1,124.7 mg/kg y alcanzó su mayor concentración en CAT-TRR-ZH. Ambos elementos son característicos de mineralizaciones sulfuradas y pueden estar asociados con fases como esfalerita y calcopirita, respectivamente (Nordstrom, 2011; Lindsay et al., 2015). La alteración de estos sulfuros puede liberar Zn y Cu, y su movilidad generalmente aumenta bajo las condiciones ácidas que pueden desarrollarse durante la oxidación de los residuos (Nordstrom y Alpers, 1999; Blowes et al., 2014).

Las concentraciones determinadas muestran, por tanto, que los terreros contienen cantidades importantes de Fe, Zn y Cu que pueden participar en los procesos geoquímicos asociados con su intemperismo. En particular, la presencia de Zn y Cu es relevante para el objetivo de protección del agua superficial, ya que los residuos constituyen la fuente sólida a partir de la cual estos elementos pueden ser liberados y transportados durante los procesos de oxidación, lixiviación y escorrentía. Sin embargo, la concentración total representa el contenido disponible en la fuente y no la fracción que efectivamente puede movilizarse hacia el agua; esta última depende de la mineralogía y de las condiciones geoquímicas del sistema (Lottermoser, 2010; Blowes et al., 2014; Nordstrom, 2011).

Por otro lado, para evaluar la influencia del tamaño de partícula en la distribución de los elementos potencialmente tóxicos (EPT), las muestras compuestas CAT-TRR-ZA a CAT-TRR-ZI se fraccionaron mediante tamizado en seco en cuatro intervalos granulométricos: 0.25–2.0 mm, 0.12–0.25 mm, 0.074–0.12 mm y <0.074 mm. La muestra CAT-TRR-ZJ se excluyó de este fraccionamiento por haberse obtenido en una campaña de muestreo posterior. La Figura 9 presenta los resultados de nueve muestras de residuos mineros (CAT-TRR-ZA a CAT-TRR-ZI).

En términos generales, la mayoría de los EPT tienden a concentrarse en las fracciones más finas, de manera más marcada en la fracción <0.074 mm. Este comportamiento es especialmente claro y consistente para el Sb, el Pb y la Ag, cuyas concentraciones aumentan de forma progresiva conforme disminuye el tamaño de partícula en la mayoría de las muestras. El Cd y el V muestran una tendencia similar, aunque menos uniforme, con enriquecimiento en las fracciones finas en varias muestras y un comportamiento más variable en otras. En el caso del As no fue posible identificar un patrón granulométrico definido, ya que en la mayoría de las muestras (particularmente en las fracciones finas) las concentraciones se ubicaron por debajo del límite de detección, lo que restringe su interpretación, sin embargo, en las muestras CAT-TRR-ZB- y CAT-

TRR-ZD revelan una mayor concentración en la partícula mediana a gruesa (0.12- 2.00 mm) respectivamente.

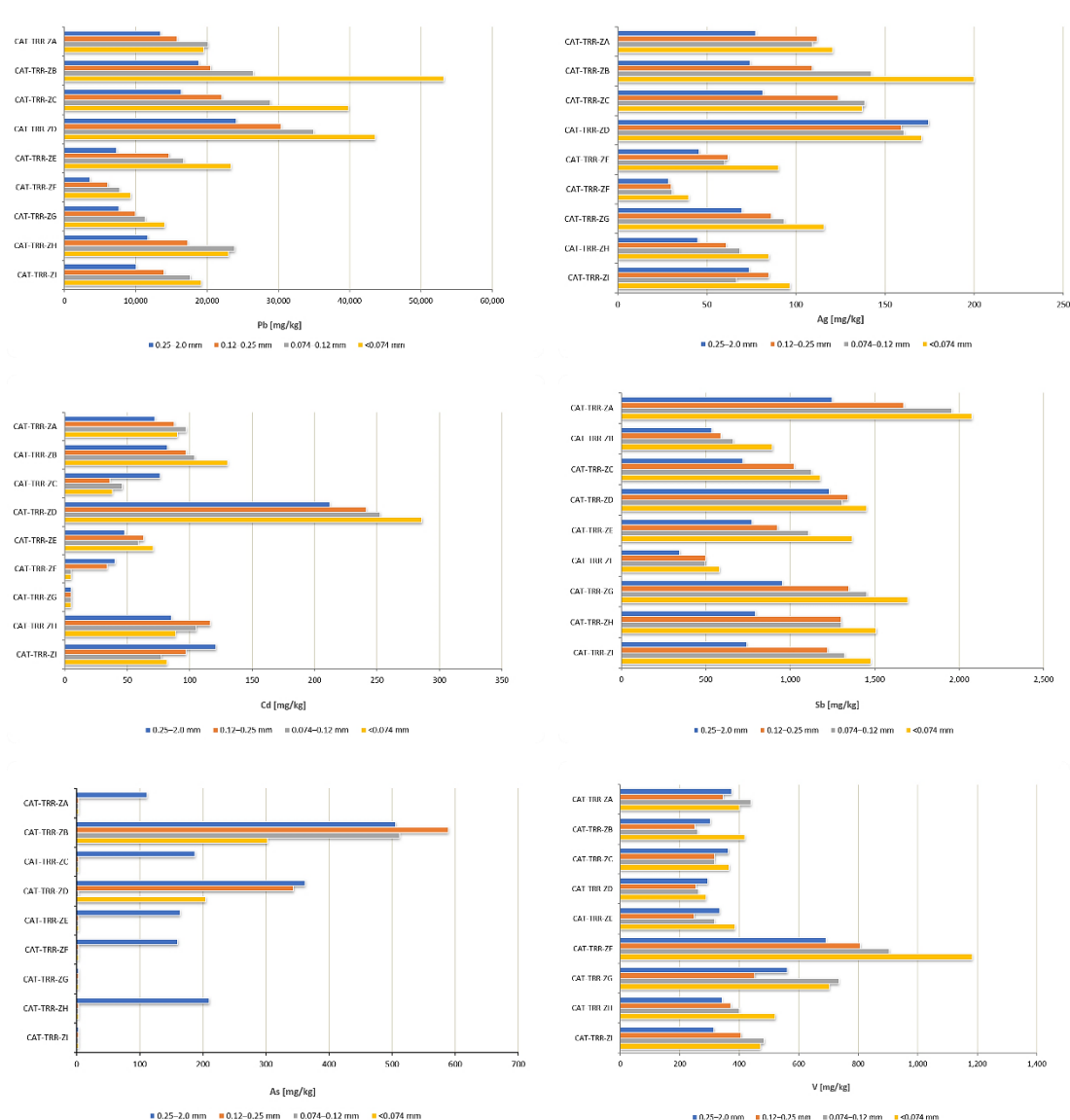


Figura 27. Concentraciones de elementos potencialmente tóxicos en relación con la distribución granulométrica

El enriquecimiento de los EPT en las fracciones finas se explica por la mayor superficie específica de estas partículas, que favorece los procesos de adsorción y la asociación con las fases secundarias formadas durante la oxidación de los sulfuros. Desde el punto de vista ambiental, este hallazgo es relevante porque la fracción fina es también la más susceptible de ser movilizadada por el viento y, sobre todo, por la escorrentía superficial, es el principal vector de dispersión de los contaminantes hacia el agua superficial; de ahí que la fracción <0.074 mm se considere el indicador de mayor riesgo geoquímico dentro del sistema estudiado. Además, el comportamiento concordante de varios elementos, que se concentran de manera conjunta en las fracciones finas,

sugiere un control geoquímico común, aspecto que se examina con mayor detalle mediante las correlaciones entre elementos.

Posteriormente, de manera complementaria a los EPT, se analizó la distribución del zinc (Zn), el cobre (Cu) y el hierro (Fe) en las mismas cuatro fracciones granulométricas de las muestras CAT-TRR-ZA a CAT-TRR-ZI. Estos elementos se presentan en concentraciones notablemente superiores a las de la mayoría de los EPT, el Fe se comporta como el elemento dominante del sistema, con valores del orden de decenas de miles de mg/kg, mientras que el Zn y Cu registran concentraciones elevadas, del orden de miles y de cientos a miles de mg/kg, respectivamente (Figura 28).

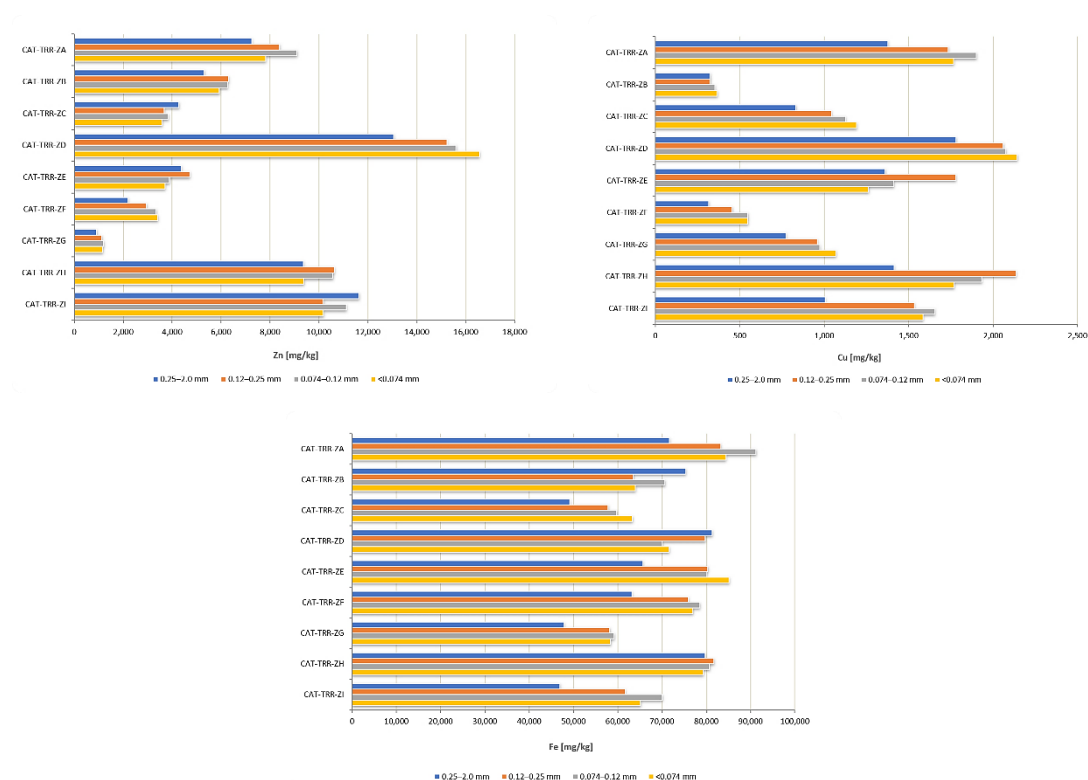


Figura 28. Concentraciones de otros elementos involucrados en el objetivo de estudio (Zn, Fe, y Cu).

En cuanto a la distribución por tamaño de partícula, el Cu muestra un enriquecimiento relativamente consistente en las fracciones finas, con las mayores concentraciones en los intervalos 0.12–0.25 mm y <0.074 mm en la mayoría de las muestras. El Zn y el Fe presentan una tendencia similar en varias muestras, con valores más altos en las fracciones intermedias y finas, aunque su comportamiento es más variable, ya que en algunas muestras los valores máximos se registran en las fracciones más gruesas.

El Fe predomina en todas las fracciones, en congruencia con su papel central en los procesos de oxidación de sulfuros y de generación de drenaje ácido descritos previamente. El comportamiento concordante del Cu y el Zn, así como su asociación con el Fe, sugiere un control geoquímico común, lo que se evalúa de manera cuantitativa mediante el análisis de correlación entre elementos que se presenta a continuación.

4.1.2. Asociaciones geoquímicas entre elementos potencialmente tóxicos y otros relacionados.

Con el fin de identificar las posibles asociaciones geoquímicas entre los elementos analizados, se calcularon las matrices de correlación de Spearman (coeficiente principal, por su robustez ante distribuciones no normales y valores atípicos). El análisis se realizó considerando la fracción fina (<0.074 mm, n=9) siendo esta fracción, en la que se concentran los niveles altos de algunos EPT. Los resultados se presentan en la Figura 29.

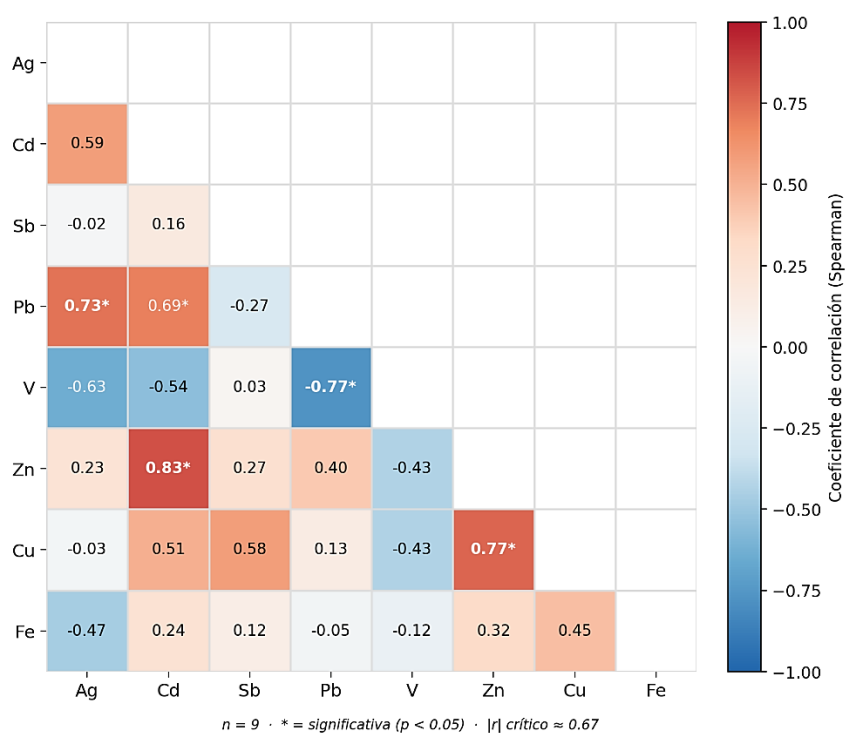


Figura 29. Coeficiente de correlación de Spearman para los Elementos Potencialmente Tóxicos y otros elementos asociados

El análisis de correlación de Spearman permitió identificar asociaciones estadísticamente significativas ($p < 0.05$) entre varios de los elementos analizados, las cuales reflejan un control mineralógico común sobre su distribución. El As se excluyó de esta interpretación debido a que la mayoría de sus concentraciones en las fracciones finas, se ubicaron por debajo del límite de detección, lo que genera una variable prácticamente constante cuyas correlaciones carecen de significado estadístico. Esta limitación es en sí misma informativa, ya que indica que el As no se concentró en la fracción fina de forma análoga al resto de los EPT, sino que tiende a asociarse a fases discretas alojadas en las fracciones más gruesas (por ejemplo, sulfuros primarios de tipo arsenopirita), un comportamiento que lo distingue de los demás elementos.

Entre las correlaciones positivas destacan las de Cd–Zn ($r = 0.83$), Cu–Zn ($r = 0.77$) y Ag–Pb ($r = 0.73$), todas significativas altas, positivas y significativas. La fuerte asociación entre Cd y Zn se explica por la sustitución isomórfica del Cd^{2+} por el Zn^{2+} en la red de la esfalerita (ZnS), favorecida por la similitud de carga y de radio iónico entre ambos cationes; el Cd es uno de los principales elementos que sustituyen al Zn en la esfalerita, mineral que actúa como huésped de un amplio rango de elementos menores y traza incorporados como isomorfos (Cook et al., 2009). La correlación Cu–Zn responde al carácter calcófilo de ambos elementos y a su origen común en la asociación a minerales sulfurados. Por su parte, la asociación Ag–Pb refleja una firma heredada de la galena argentífera original, la plata se incorpora en la red de la galena mediante la sustitución acoplada $\text{Ag}^+ + (\text{Bi,Sb})^{3+} \leftrightarrow 2\text{Pb}^{2+}$ (George et al., 2015). La correlación moderada Cd–Pb ($r = 0.69$) refuerza esta observación, al reflejar la asociación primaria Pb–Zn del que derivan las fases secundarias actuales, de modo que los productos de su alteración covarían en las muestras.

En contraste, el V presentó una correlación negativa y significativa con el plomo ($r = -0.77$), así como tendencias inversas con el resto de los elementos calcófilos. Este comportamiento sugiere que el V no está controlado por las fases sulfuradas, sino por minerales de naturaleza silicatada u oxidica de carácter litófilo (muscovita y arcillas); en consecuencia, su distribución es independiente e incluso opuesta a la de los elementos derivados de los sulfuros, lo que explica que en las muestras con mayor contenido de metales calcófilos, el V se presente en proporciones relativamente menores.

En conjunto, el patrón de correlaciones respalda la existencia de una fuente común en la mineralización sulfurada del yacimiento para el Cd, el Zn, el Cu, la Ag y el Pb, cuyos elementos se han redistribuido hacia las fases secundarias durante la oxidación. El V, de carácter litófilo, y el As, alojado en fases discretas como la beudantita, podrían responder a controles distintos.

4.1.3. Composición mineralógica por difracción de rayos X (DRX)

En los difractogramas obtenidos del análisis por difracción de rayos X (Anexo 4), se observa una composición mineralógica variada en las diez muestras (CAT-TRR-ZA a ZJ) la cual está dominada por cuarzo como fase mayoritaria (40.7–76.9 %), acompañado de filosilicatos como muscovita, caolinita y, en menor proporción, clinocloro (ZI) y montmorillonita (CAT-TRR-ZD, CAT-TRR-ZH, CAT-TRR-ZJ). Los carbonatos, representados por calcita, se presentan en proporciones variables, con valores elevados en CAT-TRR-ZA (30.7 %), CAT-TRR-ZH (17.5 %) y CAT-TRR-ZI (14.4 %), y contenidos bajos o nulos en CAT-TRR-ZB, CAT-TRR-ZD, CAT-TRR-ZF y CAT-TRR-ZG. Los sulfuros primarios se preservan de forma escasa y restringida, la pirita se identificó únicamente en CAT-TRR-ZB (14.1 %) y CAT-TRR-ZD (7.4 %), la esfalerita en CAT-TRR-ZB (3.3 %), y el azufre nativo en CAT-TRR-ZH (6.9 %). En contraste, las fases secundarias derivadas de la oxidación son abundantes y ubicuas, e incluyen yeso, jarosita, plumbojarosita (CAT-TRR-ZH, CAT-TRR-ZI), anglesita (CAT-TRR-ZB, CAT-TRR-ZD), cerusita (CAT-TRR-ZH) y beudantita (CAT-TRR-ZJ).

Este ensamble mineralógico revela evidencia directa de un proceso de oxidación de sulfuros avanzado. La escasa preservación de sulfuros primarios frente a la amplia presencia de sulfatos secundarios de Fe y Pb con contenidos de As indica una parte de los sulfuros originales se ha transformado en productos de intemperismo, en congruencia con los procesos de drenaje ácido descritos en el marco teórico. La distribución de la pirita restringida en CAT-TRR-ZB y CAT-TRR-ZD indica un mayor potencial de generación de acidez, mientras que el azufre nativo en CAT-TRR-ZH representa un intermediario característico de la oxidación de la pirita. La presencia de calcita en varias muestras aporta, por su parte, capacidad de neutralización.

El análisis por difracción de rayos X de las diez muestras de RMA (CAT-TRR-ZA a CAT-TRR-ZJ) permitió identificar un total de 15 fases minerales, agrupadas en cuatro familias principales: silicatos, carbonatos, sulfatos y sulfuros (Tabla 4).

La mineralogía de los residuos abandonados de la mina La Candelaria refleja una mezcla de material estéril y residuos de procesamiento con distinto grado de meteorización. La dominancia de silicatos inertes (cuarzo, moscovita, caolinita) indica que la mayor parte del material es geoquímicamente estable bajo condiciones superficiales, patrón documentado también en residuos mineros de distritos históricos del centro de México (Romero & Ruíz, 2008).

Por otra parte, la presencia de sulfuros en las muestras CAT-TRR-ZB y CAT-TRR-ZD y la ausencia simultánea de calcita en esas mismas muestras, refiere la condición de mayor vulnerabilidad geoquímica del sitio. La oxidación de pirita libera Fe^{2+} , SO_4^{2-} y H^+ , y en consecuencia genera drenaje ácido (DA) sin que exista un mineral neutralizante local que atenúe dicho proceso. En residuos mineros del distrito histórico de San Luis Potosí, la mineralogía ha sido caracterizada por la presencia de calcita, cuarzo, yeso, moscovita, caolinita y jarosita, además de sulfuros como pirita, arsenopirita y galena (Martínez, 2015, citado en Burillo et al., 2017).

La abundancia y diversidad de sulfatos secundarios como jarosita, plumbojarosita, anglesita y yeso en el conjunto de las muestras, es evidencia de que los procesos de oxidación ya han ocurrido y están en curso.

Tabla 4. Resultados de la caracterización mineralógica mediante la técnica de DRX en muestras de los residuos mineros de la mina La Candelaria.

Función geoquímica	Mineral	CAT-TRR-ZA	CAT-TRR-ZB	CAT-TRR-ZC	CAT-TRR-ZD	CAT-TRR-ZE	CAT-TRR-ZF	CAT-TRR-ZG	CAT-TRR-ZH	CAT-TRR-ZI	CAT-TRR-ZJ
		[%]									
Sulfuros productores de acidez	Pirita [FeS ₂]	ND	14.1	ND	7.4	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	Esfalerita [ZnS]	ND	3.3	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Sulfuros no productores de acidez	Azufre nativo [S]	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	6.9	ND	ND
Minerales neutralizantes (PN)	Calcita [CaCO ₃]	34.6	ND	12.6	ND	8.3	3.9	1.3	17.5	14.4	1.1
	Cerusita [PbCO ₃]	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	1.0	ND	ND
	Moscovita-2M1 [KAl ₂ (AlSi ₃ O ₁₀)(OH) ₂]	8.0	3.6	11.0	8.5	4.2	26.5	12.4	12.2	10.5	9.0
	Caolinita-1A [Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄]	2.0	10.2	9.7	7.0	ND	6.1	4.0	3.4	4.9	3.7
	Montmorillonita [(Ca,Na) _{0.3} Al ₂ (Si,Al) ₄ O ₁₀ (OH) ₂ ·xH ₂ O]	ND	ND	ND	5.2	ND	ND	ND	3.8	ND	4.6
	Clinocloro-2M [Mg ₅ Al(Si ₃ Al)O ₁₀ (OH) ₈]	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	4.7	ND
Minerales secundarios	Jarosita [KFe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆]	ND	ND	2.6	3.6	4.2	ND	2.6	ND	ND	ND
	Plumbojarosita [(Pb,K)Fe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆]	5.1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	2.8	2.1	ND
	Yeso [CaSO ₄ ·2H ₂ O]	7.4	7.9	7.6	6.1	11.3	6.5	2.7	ND	ND	11.4
	Anglesita [PbSO ₄]	ND	2.5	ND	2.9	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	Beudantita [Pb(Fe)(AsO ₄)(SO ₄)(OH) ₆]	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	1.7
Minerales inertes	Cuarzo [SiO ₂]	42.8	55.7	56.5	54.9	72.1	57.0	76.9	52.5	63.4	68.4

ND = No Detectado (por debajo del límite de detección del equipo, ~3–5%). El sombreado de color gris indica la presencia dentro de cada grupo mineralógico.

4.1.4. pH y conductividad eléctrica

Los valores de pH y conductividad eléctrica (CE) determinados en las diez muestras de RMA se presentan en la Tabla 5. El pH osciló entre 2.07 (CAT-TRR-ZB) y 7.98 (CAT-TRR-ZH), lo que refleja una amplia variabilidad geoquímica entre unidades de muestreo. La conductividad eléctrica varió entre 567 $\mu\text{S/cm}$ (CAT-TRR-ZI) y 7,750 $\mu\text{S/cm}$ (CAT-TRR-ZD).

Tabla 5. Valores de conductividad eléctrica y pH de los residuos mineros abandonados de la mina La Candelaria

Muestra	CONDUCTIVIDAD	PH
	[$\mu\text{S/CM}$]	
CAT-TRR-ZA	1,273	6.04
CAT-TRR-ZB	5,580	2.07
CAT-TRR-ZC	2,780	5.86
CAT-TRR-ZD	7,750	2.15
CAT-TRR-ZE	3,150	5.42
CAT-TRR-ZF	2,320	5.81
CAT-TRR-ZG	2,510	4.26
CAT-TRR-ZH	2,230	7.98
CAT-TRR-ZI	567	5.6

Si bien la NOM-021-RECNAT-2000 fue diseñada para la evaluación de fertilidad, salinidad y clasificación de suelos agrícolas, sus criterios de interpretación de pH y CE pueden ser un marco de referencia técnico útil para caracterizar el comportamiento geoquímico de los residuos mineros, dado que no existe en México una norma específica que establezca rangos de pH y CE para terreros. Con base en la clasificación de pH establecida en dicha norma, los rangos se definen como fuertemente ácido (<5.0), moderadamente ácido (5.1–6.5), neutro (6.6–7.3), medianamente alcalino (7.4–8.5) y fuertemente alcalino (>8.5).

Bajo esta clasificación, las muestras CAT-TRR-ZB (pH 2.07) y CAT-TRR-ZD (pH 2.15) se encuentran en la categoría de fuertemente ácidas. Las muestras CAT-TRR-ZC (5.86), CAT-TRR-ZE (5.42), CAT-TRR-ZF (5.81) y CAT-TRR-ZI (5.60) caen en el rango moderadamente ácido. CAT-TRR-ZG (pH 4.26) también resulta ácida, aunque en un rango intermedio. CAT-TRR-ZA (6.04) se aproxima al límite inferior del rango moderadamente ácido. Por su parte, CAT-TRR-ZH (7.98) es la única muestra con pH medianamente alcalino.

En cuanto a la CE, la NOM-021-RECNAT-2000 define como suelo salino aquel con conductividad eléctrica en la pasta de saturación igual o mayor a 4 dS/m (equivalente a 4,000 $\mu\text{S/cm}$). Con base en este criterio de referencia, las muestras CAT-TRR-ZB (5,580 $\mu\text{S/cm}$) y

CAT-TRR-ZD (7,750 $\mu\text{S/cm}$) superan este umbral, clasificándose como materiales con alta carga salina. El resto de las muestras presenta valores por debajo del umbral de 4,000 $\mu\text{S/cm}$, aunque CAT-TRR-ZC (2,780 $\mu\text{S/cm}$) y CAT-TRR-ZE (3,150 $\mu\text{S/cm}$) muestran valores elevados que merecen atención.

Los valores de pH y conductividad eléctrica (CE) no son parámetros independientes en los residuos mineros abandonados de la mina La Candelaria; su distribución guarda relación con la mineralogía identificada por difracción de rayos X (Nordstrom & Alpers, 1999; Lottermoser, 2010). Las muestras con pH más bajo (CAT-TRR-ZB y CAT-TRR-ZD) son precisamente las que contienen piritita (FeS_2) y carecen de calcita, lo que confirma que la acidez registrada es producto de la oxidación activa de sulfuros sin capacidad de neutralización (Blowes et al., 2014). La reacción general de oxidación de la piritita produce H^+ de forma directa (Singer & Stumm, 1970; Nordstrom & Alpers, 1999):

Esta acidez se asocia además con la elevada CE registrada en CAT-TRR-ZB y CAT-TRR-ZD. La propia oxidación de los sulfuros libera SO_4^{2-} y metales (Fe, Zn, Pb, Cu y Cd) a la solución, y a ello se suma la disolución de sales secundarias muy solubles, como el yeso y los sulfatos eflorescentes, lo que incrementa de manera significativa la conductividad iónica del material (Jambor et al., 2000; Dold, 2014). En cambio, fases como la jarosita no se disuelven en estas condiciones, sino que son productos de la oxidación que precipitan en medio ácido y actúan como sumideros temporales de Fe, SO_4^{2-} y metales asociados. En contraste, la muestra CAT-TRR-ZH presenta el pH más alto (7.98) y una CE relativamente baja (2,230 $\mu\text{S/cm}$), lo que es consistente con su contenido de calcita (17.5 %) y la ausencia de sulfuros reactivos. La calcita actúa como amortiguador geoquímico, neutralizando la acidez y manteniendo el pH en un rango medianamente alcalino que inhibe la movilización de la mayoría de los metales pesados (Blowes et al., 2014; Lottermoser, 2010).

Desde la perspectiva del riesgo hídrico, los valores de pH extremadamente bajos en CAT-TRR-ZB (2.07) y CAT-TRR-ZD (2.15) son particularmente relevantes, ya que en ese rango la solubilidad de metales como Zn, Pb, Fe, Cu y Cd aumenta varios órdenes de magnitud respecto a condiciones neutras (Nordstrom & Alpers, 1999; Nordstrom, 2011). Esto implica que el agua de lluvia o la escorrentía en contacto con estas unidades adquirirá una carga iónica elevada y potencialmente tóxica, lo que representa un riesgo real de contaminación del agua superficial aguas abajo del sitio (Nordstrom, 2011).

4.2. Resultados de las pruebas estáticas para la evaluación del potencial de Generación de Drenaje Ácido

De acuerdo con la NOM-157-SEMARNAT-2009, y por tratarse de residuos mineros clasificados como terreros, el potencial de generación de drenaje ácido se evaluó mediante pruebas estáticas de balance ácido-base (ABA). El procedimiento aplicado corresponde al establecido en los Anexos Normativos de la NOM-141-SEMARNAT-2003, mientras que los límites de clasificación se tomaron del Cuadro 3 de la NOM-157-SEMARNAT-2009. El método, desarrollado originalmente por Sobek et al. (1978), determina el Potencial de Neutralización (PN) y el Potencial de Acidez (PA), ambos expresados en kilogramos equivalentes de CaCO_3 por tonelada ($\text{kg CaCO}_3/\text{t}$), y a partir de ellos la Relación de Potencial de Neutralización ($\text{RPN} = \text{PN}/\text{PA}$). El PN cuantifica la capacidad de las fases neutralizantes, principalmente carbonato para amortiguar la acidez, mientras que el PA estima la máxima acidez que podrían liberar los sulfuros al oxidarse (Sobek et al., 1978; Blowes et al., 2014).

Conforme al Cuadro 3 de la NOM-157-SEMARNAT-2009, un residuo con RPN mayor a 3 no se considera generador potencial de drenaje ácido, mientras que un valor menor o igual a 3 lo clasifica como generador. La norma precisa además que, cuando la RPN se ubica entre 1 y 3, el residuo se considera generador de ácido, pero el responsable puede optar por realizar pruebas cinéticas de intemperización en celda húmeda para confirmar dicho comportamiento.

En la Tabla 6 y en la Figura 31 se presentan los resultados de las pruebas ABA para las diez muestras de residuos mineros. Según el criterio normativo, cinco muestras (CAT-TRR-ZB, CAT-TRR-ZC, CAT-TRR-ZD, CAT-TRR-ZG y CAT-TRR-ZJ) se clasifican como generadoras potenciales de drenaje ácido, y las cinco restantes (CAT-TRR-ZA, CAT-TRR-ZE, CAT-TRR-ZF, CAT-TRR-ZH y CAT-TRR-ZI) como no generadoras; es decir, la mitad de los materiales muestreados posee potencial de generación de acidez, una proporción considerable dentro del sitio.

Tabla 6. Cálculo y relación entre el potencial de acidez y neutralización

Muestra	PN <i>kgCaCO₃/t</i>	PA	PN/PA	Clasificación	Peligrosidad
CAT-TRR-ZA	205.5	20.98	9.795	No generador	No peligroso
CAT-TRR-ZB	Nulo	346.25	0.00	Generador	Peligroso
CAT-TRR-ZC	111.5	93.80	1.189	Generador	Peligroso
CAT-TRR-ZD	Nulo	227.44	0.00	Generador	Peligroso
CAT-TRR-ZE	130.6	23.66	5.521	No generador	No peligroso
CAT-TRR-ZF	21.7	Nulo	Indeterminado	No generador	No peligroso
CAT-TRR-ZG	Nulo	15.87	0.00	Generador	Peligroso
CAT-TRR-ZH	172.6	12.53	13.770	No generador	No peligroso
CAT-TRR-ZI	66.3	11.92	5.563	No generador	No peligroso
CAT-TRR-ZJ	14.2	12.76	1.119	Generador	Peligroso

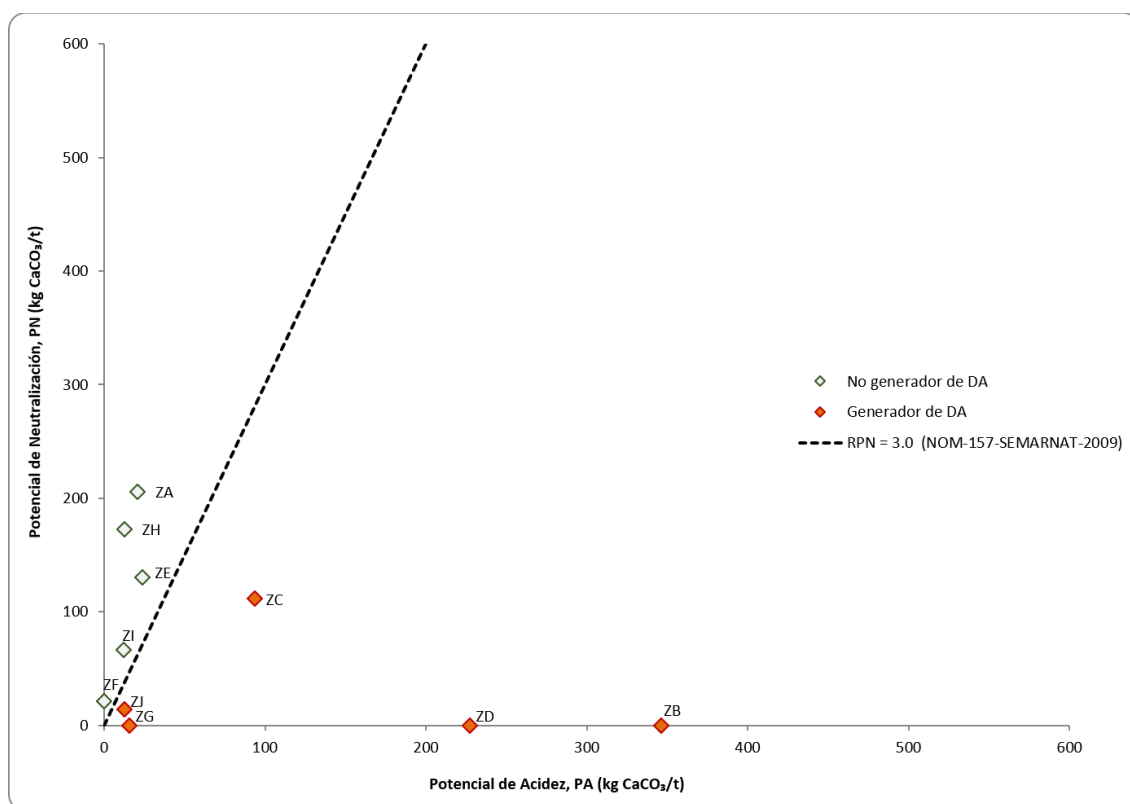


Figura 30. Relación entre el Potencial de Neutralización (PN) y el Potencial de Acidez (PA) de los residuos mineros abandonados de la mina La Candelaria, con la línea de clasificación $\text{RPN} = 3$ establecida en la NOM-157-SEMARNAT-2009.

El comportamiento de las muestras responde a la relación entre su contenido de sulfuros y su capacidad neutralizante. Las muestras CAT-TRR-ZB y CAT-TRR-ZD presentan los mayores potenciales de acidez (346.25 y 227.44 kg CaCO_3/t) y un PN inferior al límite de detección, lo que arroja una RPN nula; este resultado es congruente con la pirita identificada por DRX en ambas muestras, con la ausencia de calcita y con los valores de pH extremadamente ácidos (2.07 y 2.15). La muestra CAT-TRR-ZG, pese a su bajo PA, también carece de capacidad neutralizante (PN nulo) y presenta pH ácido (4.26). En contraste, las muestras no generadoras (CAT-TRR-ZA, CAT-TRR-ZH, CAT-TRR-ZE y CAT-TRR-ZI) deben su clasificación a un PN elevado, sustentado por su contenido de calcita, notablemente alto en CAT-TRR-ZA (30.7 %) y CAT-TRR-ZH (17.5 %), en coherencia con sus valores de pH neutros a alcalinos. Las muestras CAT-TRR-ZC y CAT-TRR-ZJ, con RPN de 1.19 y 1.12, se presentan como casos límite, poseen cierta capacidad neutralizante, pero insuficiente frente a su potencial de acidez, por lo que se clasifican como generadoras aun cuando su pH actual permanece cercano al neutro, lo que indica que la acidificación es incipiente o aún no se ha desarrollado plenamente.

La muestra CAT-TRR-ZF es un caso particular, su potencial de acidez resultó inferior al límite de detección, por lo que la RPN es indeterminada al no poder dividirse entre cero; ante la ausencia de un potencial de acidez cuantificable, la muestra no se considera generadora de drenaje ácido. Por su parte, para las muestras clasificadas como generadoras, la NOM-157-SEMARNAT-2009 contempla la confirmación mediante pruebas cinéticas de celda húmeda, cuyos resultados se presentan en la siguiente sección y permiten describir la evolución temporal real de la generación de acidez y validar las predicciones del balance estático.

En conjunto, los resultados de las pruebas estáticas indican que una parte significativa de los terreros de la mina La Candelaria posee potencial de generación de drenaje ácido, asociado a la oxidación de sulfuros sin una capacidad neutralizante suficiente. Este hallazgo es ambientalmente relevante, ya que las muestras generadoras coinciden con las de condiciones de pH que favorecen la movilización de elementos potencialmente tóxicos, lo que representa un riesgo real para la calidad del agua superficial aguas abajo del sitio (Nordstrom & Alpers, 1999; Nordstrom, 2011).

4.2.1. Potencial de Generación de drenaje ácido mediante pruebas cinéticas

Las pruebas estáticas de balance ácido-base permiten estimar el potencial de generación de acidez de un residuo, pero no describen la velocidad ni la evolución temporal del proceso. Por esta razón, para las muestras cuyo comportamiento resultó determinante en la clasificación estática, se realizaron pruebas cinéticas en celdas de humedad conforme a la norma ASTM D5744, las cuales

simulan los ciclos de intemperización (oxidación, lixiviación y secado) y permiten cuantificar la generación de acidez, la liberación de sulfatos y la movilización de elementos potencialmente tóxicos a lo largo del tiempo (Lottermoser, 2010; Blowes et al., 2014). La selección de las muestras ensayadas se derivó directamente de los resultados de las pruebas estáticas (Tabla 6), con el propósito de representar los comportamientos extremos identificados y, además, evaluar una estrategia de manejo.

Las muestras CAT-TRR-ZB y CAT-TRR-ZD se seleccionaron por representar el extremo generador de drenaje ácido. Ambas registraron los mayores potenciales de acidez del conjunto (346.25 y 227.44 kg CaCO₃/t, respectivamente), una capacidad de neutralización inferior al límite de detección (RPN nula) y los valores de pH más ácidos (2.07 y 2.15). Asimismo, la pirita confirmada por difracción de rayos X en ambas muestras las identifica como las principales fuentes de acidez del sitio. Su ensayo cinético tiene por objeto verificar y cuantificar la evolución real de la generación de acidez bajo las condiciones más desfavorables.

En contraste, la muestra CAT-TRR-ZH se seleccionó como representante del extremo no generador. Esta muestra presentó un elevado potencial de neutralización (RPN = 13.77), un contenido de calcita de 17.5 % y el pH más alcalino del conjunto (7.98). Su inclusión permite contrastar el comportamiento de un residuo con capacidad neutralizante frente al de los residuos generadores y comprobar si dicha capacidad se mantiene efectiva a lo largo de los ciclos de intemperización.

Finalmente, se dispuso una cuarta celda con una mezcla de las muestras CAT-TRR-ZB y CAT-TRR-ZH, con el fin de evaluar una estrategia de manejo basada en la disposición de residuos. Esta configuración busca determinar si la capacidad neutralizante del residuo carbonatado (CAT-TRR-ZH) es capaz de amortiguar la acidez generada por el residuo sulfurado (CAT-TRR-ZB), reproduciendo a escala de laboratorio una alternativa de mitigación in situ aplicable al manejo de los terreros. De este modo, el diseño experimental integra tanto la caracterización del riesgo (celdas con CAT-TRR-ZB, CAT-TRR-ZD y CAT-TRR-ZH) como la evaluación de una medida de control (celda de mezcla CAT-TRR-ZB+ CAT-TRR-ZH).

Las pruebas cinéticas en celdas de humedad permitieron seguir la evolución temporal de los principales indicadores de generación de drenaje ácido. Los resultados confirman el comportamiento predicho por las pruebas estáticas y aportan evidencia directa de la generación activa de acidez en las muestras sulfuradas.

La evolución del pH (Figura 29) muestra un contraste entre las muestras. Las celdas correspondientes a CAT-TRR-ZB y CAT-TRR-ZD mantuvieron valores de pH fuertemente ácidos durante todo el ensayo, variando entre 1.5 y 2.9, sin tendencia a la recuperación pese al

lixiviado continuo. En contraste, la celda de CAT-TRR-ZH conservó condiciones neutras a lo largo de las 29 semanas, con valores de pH entre 4.8 y 7.6. La persistencia de un pH bajo en CAT-TRR-ZB y CAT-TRR-ZD, aun después de sucesivos ciclos de lavado, evidencia que estos residuos carecen de capacidad neutralizante suficiente para amortiguar la acidez que generan de manera sostenida, mientras que en CAT-TRR-ZH los carbonatos mantiene el sistema en equilibrio (Blowes et al., 2014; Lottermoser, 2010).

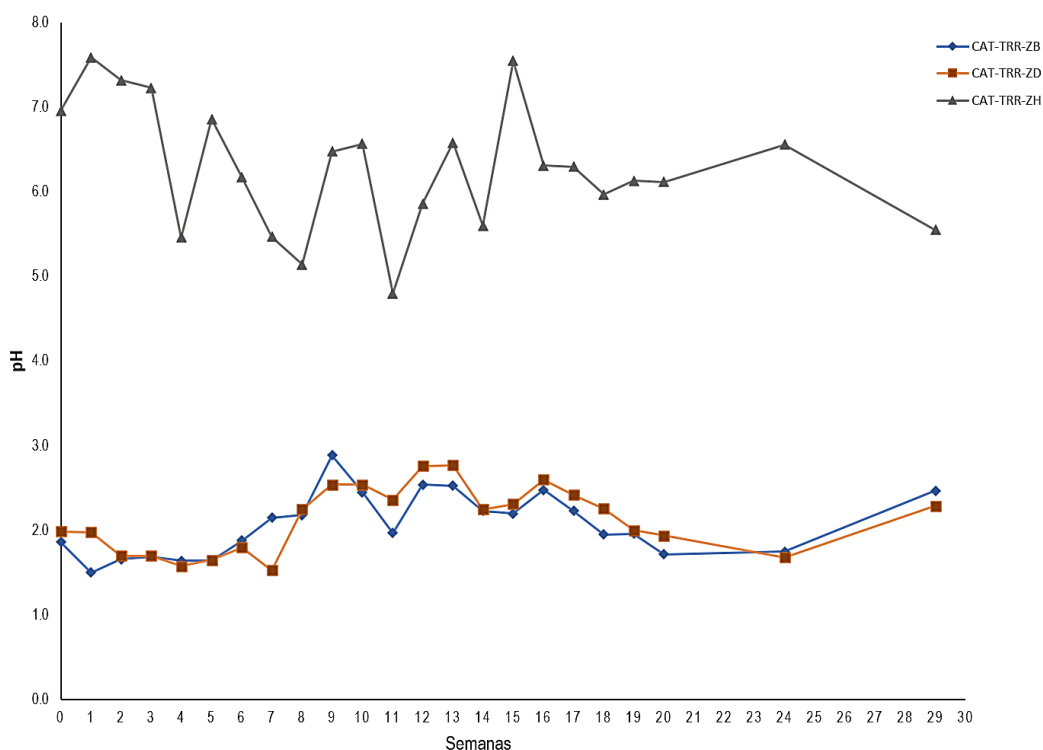


Figura 31. Evolución del pH en las celdas de humedad de las muestras CAT-TRR-ZB, CAT-TRR-ZD y CAT-TRR-ZH durante los ciclos de intemperización.

El potencial de óxido-reducción (Figura 33) es coherente con este comportamiento. Las celdas de CAT-TRR-ZB y CAT-TRR-ZD registraron valores de Eh elevados (aproximadamente 390–475 mV), característicos de un ambiente fuertemente oxidante, en tanto que CAT-TRR-ZH se mantuvo en un intervalo notablemente menor (≈ 95 –200 mV). La combinación de pH bajo y Eh alto ubica a CAT-TRR-ZB y CAT-TRR-ZD en el dominio de estabilidad del Fe^{3+} y de los sulfatos férricos, campo característico de las aguas ácidas de mina, lo que confirma que la oxidación de sulfuros se encuentra activa y sostiene la generación de acidez (Singer & Stumm, 1970; Nordstrom & Alpers, 1999).

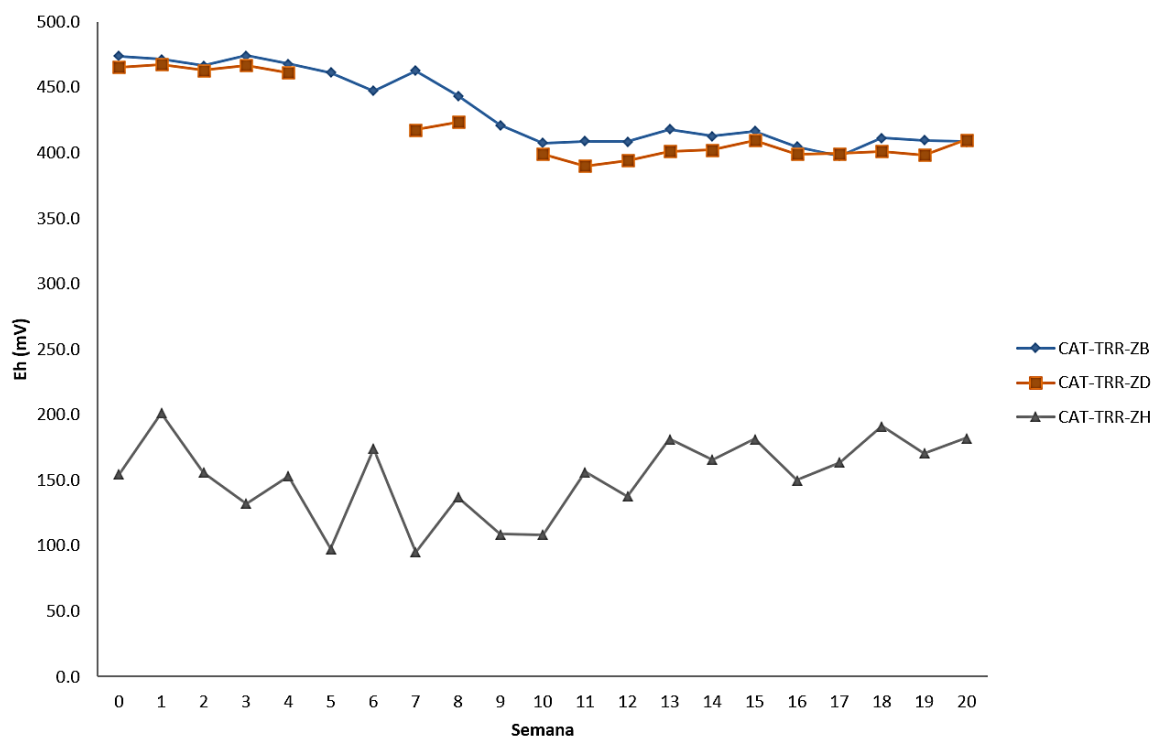


Figura 32. Evolución del potencial de óxido-reducción (Eh) en las celdas de humedad de las muestras CAT-TRR-ZB, CAT-TRR-ZD y CAT-TRR-ZH.

Por su parte, la conductividad eléctrica (Figura 34) y la tasa de producción de sulfato (Figura 35) presentan un patrón temporal análogo. Ambas muestras generadoras exhiben un pulso inicial de gran magnitud, la CE de CAT-TRR-ZD alcanza un máximo cercano a 66,000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ y su tasa de producción de sulfato parte de aproximadamente 49,000 mg/kg en la primera semana para después disminuir de forma pronunciada durante las primeras diez semanas hasta mantenerse en valores bajos. Este comportamiento corresponde al "lavado inicial" característico de los residuos mineros, la disolución de las sales secundarias solubles acumuladas antes del ensayo (sulfatos eflorescentes y yeso) libera una carga iónica elevada, tras la cual el sistema tiende a una tasa estacionaria menor que refleja la velocidad de oxidación de los sulfuros primarios (Dold, 2014; Lottermoser, 2010). La celda de CAT-TRR-ZH, en cambio, mantuvo valores mínimos de ambos parámetros durante todo el ensayo, consistentes con la ausencia de sulfuros reactivos.

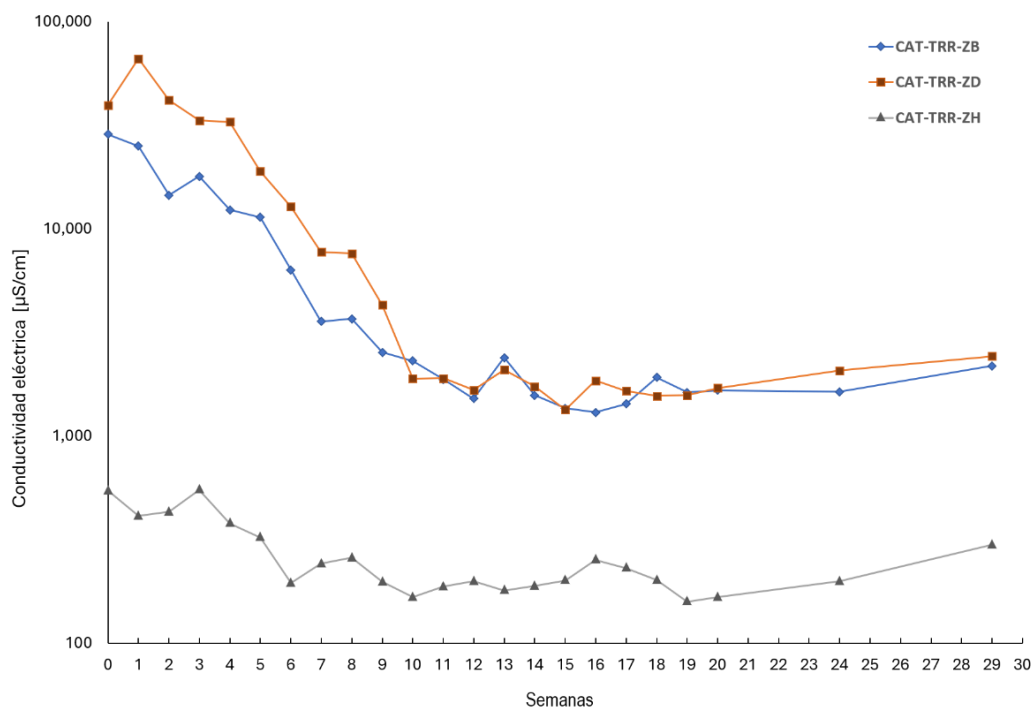


Figura 33. Evolución de la conductividad eléctrica en los lixiviados de las celdas de humedad de las muestras CAT-TRR-ZB, CAT-TRR-ZD y CAT-TRR-ZH.

La producción acumulada de sulfato (Figura 35) indica la magnitud del proceso, al término del ensayo, CAT-TRR-ZD y CAT-TRR-ZB alcanzaron valores del orden de 141,000 y 102,000 mg/kg, respectivamente, frente a apenas 4,000 mg/kg en CAT-TRR-ZH. La forma de las curvas, un ascenso inicial rápido seguido de una tendencia hacia la estabilización, refleja el agotamiento progresivo de las sales solubles y la continuación de una generación más lenta pero persistente asociada a la oxidación de la pirita, fase confirmada por difracción de rayos X en ambas muestras. En conjunto, los ensayos cinéticos validan las predicciones del balance ácido-base y demuestran que CAT-TRR-ZB y CAT-TRR-ZD son fuentes activas de drenaje ácido, capaces de liberar de forma sostenida acidez, sulfatos y metales asociados, lo que representa un riesgo real para la calidad del agua superficial del sitio (Nordstrom & Alpers, 1999; Nordstrom, 2011).

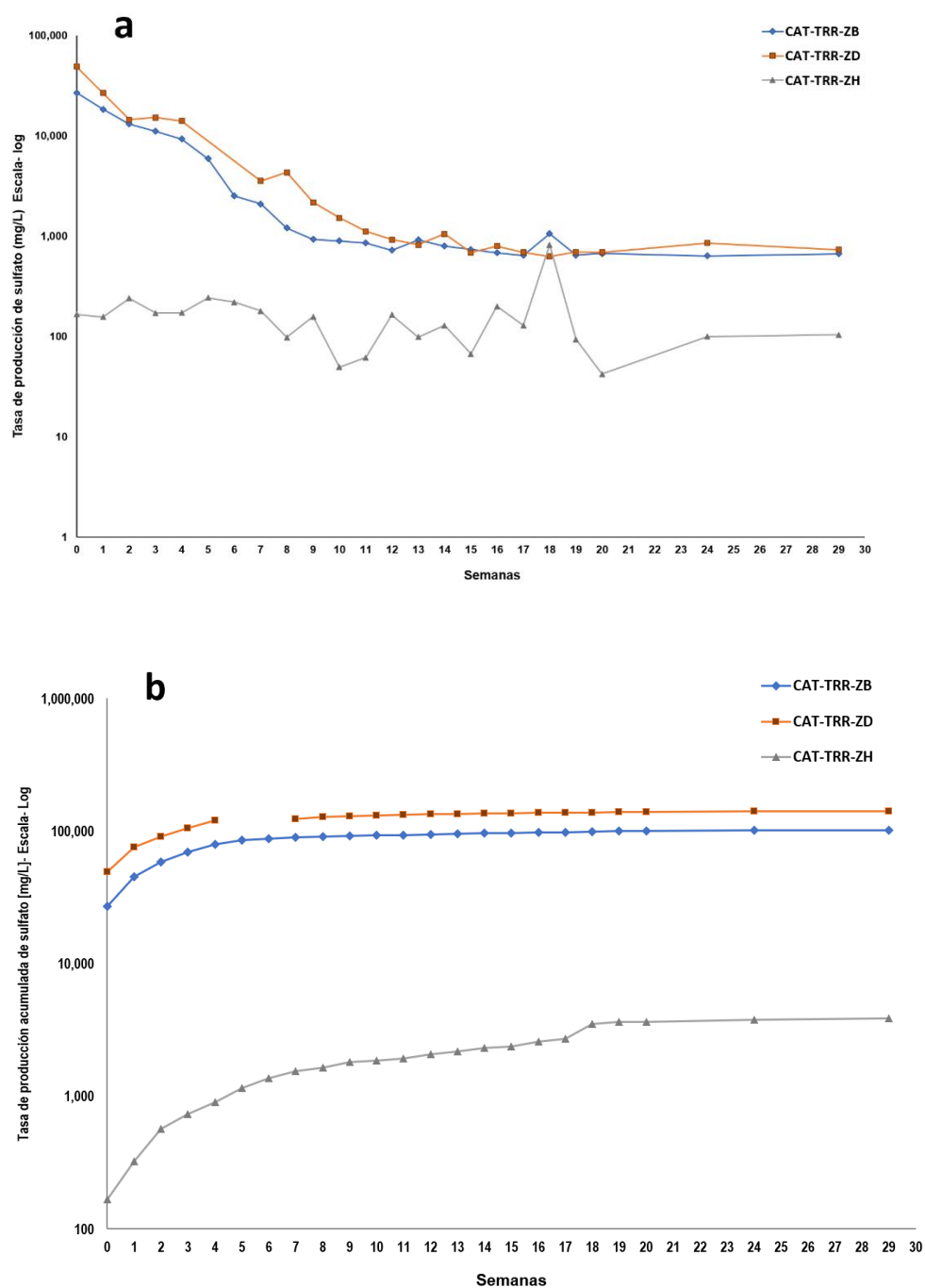


Figura 34. Evolución de la tasa de producción (a) y producción acumulada (b) de sulfato en las celdas de humedad de las muestras CAT-TRR-ZB, CAT-TRR-ZD y CAT-TRR-ZH.

El Fe es uno de los principales indicadores geoquímicos del drenaje ácido de mina, ya que se libera de manera directa durante la oxidación de la piritita y demás sulfuros de hierro (Singer & Stumm, 1970; Nordstrom & Alpers, 1999). Su concentración en los lixiviados, determinada mediante espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS) a lo largo de

las semanas del ensayo, permite seguir tanto la intensidad como la evolución temporal del proceso de oxidación. En la Figura 36 se presentan, respectivamente, la tasa semanal de producción de hierro y su producción acumulada para las celdas de las muestras CAT-TRR-ZB, CAT-TRR-ZD y CAT-TRR-ZH.

La tasa de producción de hierro (Figura 36, en escala logarítmica) evidencia un contraste de varios órdenes de magnitud entre las muestras generadoras y la no generadora. Las celdas de CAT-TRR-ZB y CAT-TRR-ZD registraron las mayores tasas al inicio del ensayo, del orden de 10^2 a 10^3 mg/kg por semana, que descendieron de forma progresiva a lo largo de los ciclos hasta estabilizarse en valores del orden de unidades de mg/kg por semana. En contraste, la celda de CAT-TRR-ZH mantuvo tasas muy bajas y erráticas durante todo el ensayo, en su mayoría inferiores a 1 mg/kg por semana. Este comportamiento reproduce el patrón observado en el sulfato, un pulso inicial elevado, asociado a la disolución de las sales secundarias solubles acumuladas previamente, seguido de una disminución hacia una tasa estacionaria que refleja la velocidad de oxidación de los sulfuros primarios (Dold, 2014; Lottermoser, 2010).

La producción acumulada de hierro (Figura 36) sintetiza la magnitud del proceso, al final del periodo analizado, la celda de CAT-TRR-ZB alcanzó aproximadamente 3,300 mg/kg y la de CAT-TRR-ZD cerca de 2,010 mg/kg, frente a apenas unos 50 mg/kg en CAT-TRR-ZH. Las curvas de las muestras generadoras presentan un ascenso rápido seguido de una estabilización, coherente con el agotamiento de las fases más solubles y la continuación de una liberación más lenta y sostenida.

El comportamiento del hierro responde a dos controles complementarios. Por una parte, su liberación es producto directo de la oxidación de la pirita, confirmada por difracción de rayos X en CAT-TRR-ZB y CAT-TRR-ZD; por otra, su permanencia en solución depende fuertemente del pH. En las celdas de ZB y ZD, el pH fuertemente ácido (1.5–2.9) mantiene al hierro en solución, tanto como Fe^{2+} como Fe^{3+} , permitiendo su exportación en el lixiviado. En la celda de CAT-TRR-ZH, en cambio, el pH neutro promueve la hidrólisis y precipitación del Fe^{3+} como oxihidróxidos (por ejemplo, ferrihidrita y goethita), lo que retira el hierro de la solución y explica sus concentraciones casi nulas en el lixiviado (Nordstrom & Alpers, 1999; Blowes et al., 2014). Adicionalmente, en condiciones ácidas el Fe^{3+} actúa como oxidante directo de la pirita, lo que sostiene y acelera el ciclo de generación de acidez (Singer & Stumm, 1970).

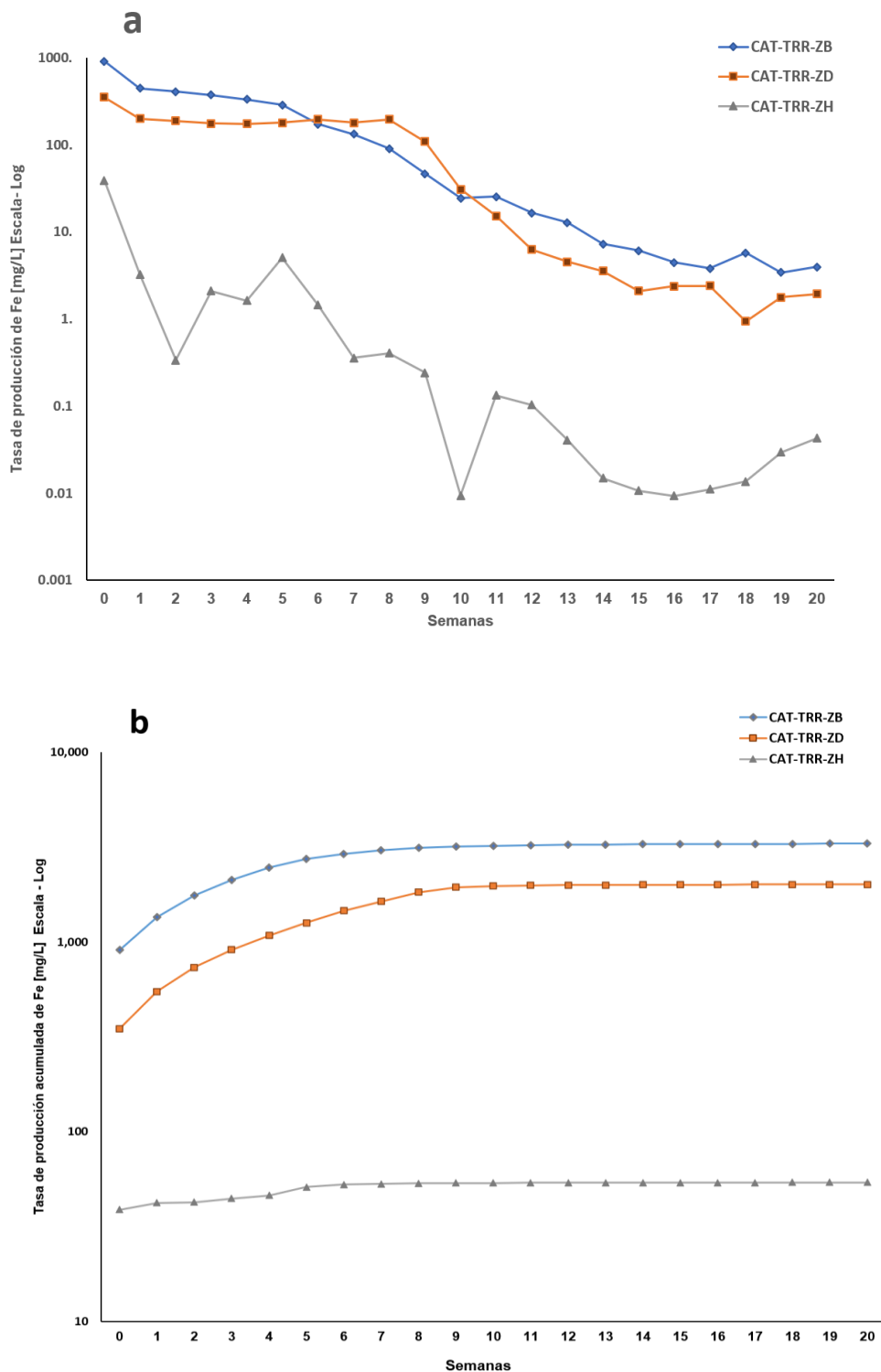


Figura 35. Tasa de producción (a) y producción acumulada (b) de Fe en las celdas de humedad de las muestras CAT-TRR-ZB, CAT-TRR-ZD y CAT-TRR-ZH.

Cabe destacar que la celda de CAT-TRR-ZB liberó una mayor cantidad acumulada de hierro que la de CAT-TRR-ZD, pese a que esta última produjo más sulfato; esta diferencia es coherente con la mineralogía, ya que en CAT-TRR-ZB se identificó coquimbita, un sulfato férrico muy soluble

que aporta hierro fácilmente lixiviable, mientras que parte del hierro en CAT-TRR-ZD permanece retenido en fases secundarias menos solubles del grupo de la jarosita. En conjunto, la elevada y sostenida liberación de hierro en CAT-TRR-ZB y CAT-TRR-ZD confirma, de forma independiente al pH y al sulfato, la existencia de un proceso activo de oxidación de sulfuros y de generación de drenaje ácido, mientras que su práctica ausencia en CAT-TRR-ZH corrobora el carácter no generador de esta muestra. Dado que el hierro moviliza consigo la acidez y favorece la liberación de otros elementos potencialmente tóxicos, estos resultados refuerzan el riesgo de afectación a la calidad del agua superficial del sitio (Nordstrom, 2011).

El Ca liberado en los lixiviados es un indicador de las reacciones de neutralización que ocurren dentro de las celdas, ya que procede principalmente de la disolución de las fases portadoras de calcio identificadas por difracción de rayos X, la calcita (CaCO_3) y el yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Su cuantificación mediante ICP-MS a lo largo de las 20 semanas del ensayo permite evaluar la magnitud del consumo de estas fases frente a la acidez generada. En la Figura 37 se presentan la tasa de producción de calcio y su producción acumulada para las celdas de las muestras CAT-TRR-ZB, CAT-TRR-ZD y CAT-TRR-ZH.

La tasa de producción de calcio (Figura 37) fue notablemente mayor y más variable en las celdas de CAT-TRR-ZB y CAT-TRR-ZD, con valores que oscilaron entre 80 y 440 mg/kg por semana y sin una tendencia clara a disminuir a lo largo del ensayo. En contraste, la celda de ZH mantuvo tasas bajas y estables, en general inferiores a 45 mg/kg por semana. La producción acumulada (Figura 37) confirma este comportamiento al término de la semana 20, las celdas de CAT-TRR-ZD y CAT-TRR-ZB alcanzaron valores del orden de 5,150 y 3,630 mg/kg, respectivamente, frente a apenas 480 mg/kg en CAT-TRR-ZH. A diferencia de las curvas de sulfato y de hierro que mostraron un pulso inicial seguido de una estabilización, las curvas de calcio de CAT-TRR-ZB y CAT-TRR-ZD mantuvieron un ascenso sostenido y prácticamente lineal, sin alcanzar un valor estacionario dentro del periodo analizado.

Este comportamiento revela que en las celdas generadoras de acidez (CAT-TRR-ZB y CAT-TRR-ZD) las fases portadoras de Ca se disolvieron de forma continua durante todo el ensayo. La elevada y sostenida liberación de calcio refleja las reacciones de neutralización promovidas por la acidez, el ácido generado por la oxidación de la pirita disuelve el yeso altamente soluble y confirmado por DRX en ambas muestras y consume cualquier fase carbonatada disponible, además de mantener el Ca plenamente en solución bajo condiciones ácidas (Jambor et al., 2000; Blowes et al., 2014). No obstante, dado que la capacidad neutralizante de estos residuos es insuficiente frente a su elevado potencial de acidez (RPN nula), dicho consumo no logra amortiguar el sistema, y el pH permanece fuertemente ácido pese a la liberación continua de calcio.

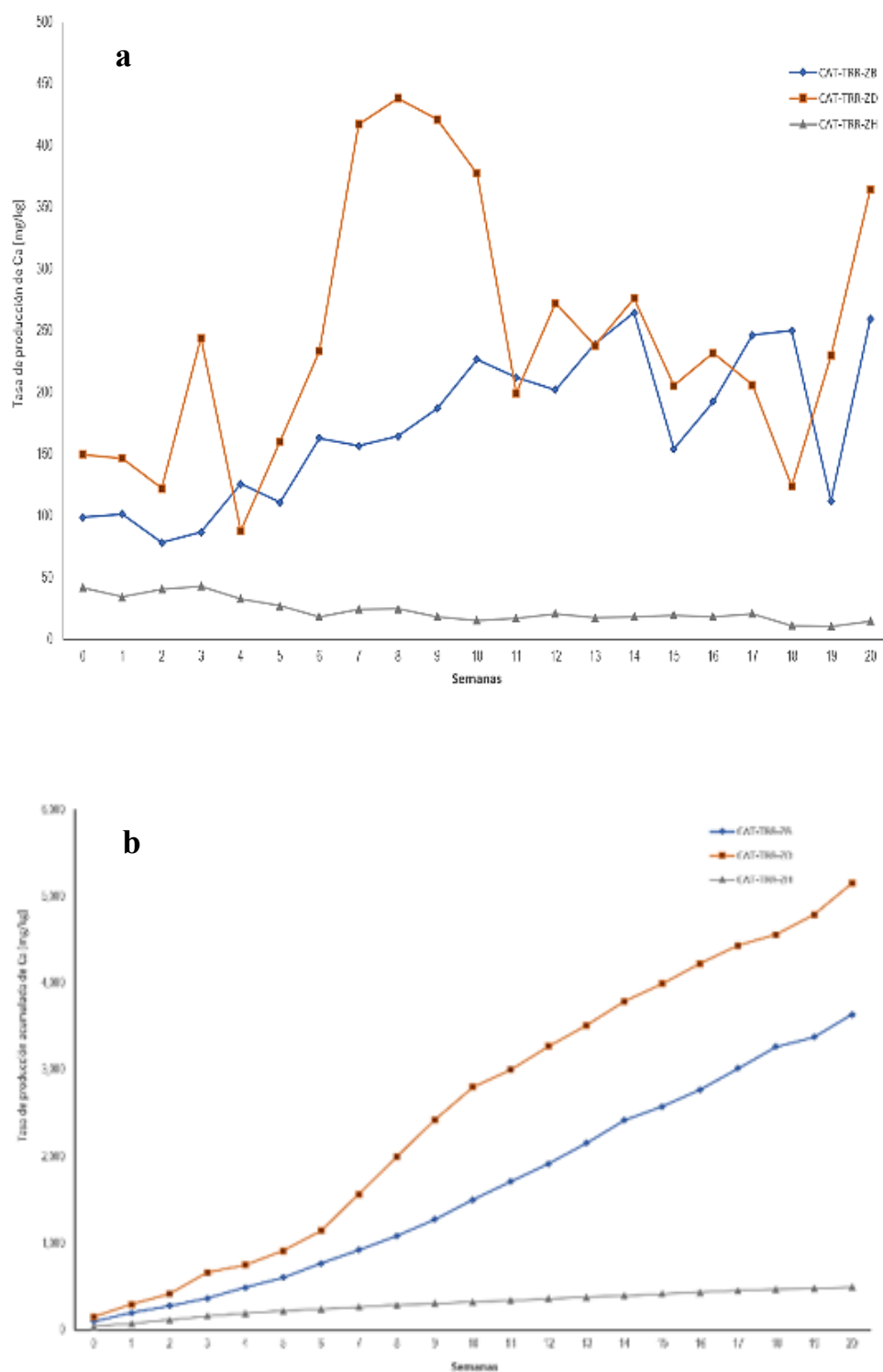


Figura 36. Tasa de producción (a) y producción acumulada (b) de Ca en las celdas de humedad de las muestras CAT-TRR-ZB, CAT-TRR-ZD y CAT-TRR-ZH.

El comportamiento de la muestra CAT-TRR-ZH parece contradictorio, ya que, siendo la de mayor contenido de calcita (17.5 %), es la que menos calcio liberó. Esta aparente contradicción se explica por la cinética de disolución de la calcita, en condiciones de neutralidad, como las que se mantuvieron en esta celda, la calcita se disuelve de manera lenta y congruente, aportando la

alcalinidad necesaria para sostener el poder amortiguador del sistema sin ser consumida de forma acelerada (Nordstrom & Alpers, 1999; Blowes et al., 2014). La baja pero constante liberación de calcio en CAT-TRR-ZH indica, por tanto, que su reserva neutralizante se mantuvo prácticamente intacta a lo largo del ensayo, en coherencia con su carácter no generador y con la escasa demanda de neutralización de esta muestra.

En conjunto, las curvas de Ca complementan la interpretación del proceso de drenaje ácido, mientras que en CAT-TRR-ZB y CAT-TRR-ZD el calcio traza un consumo intenso y sostenido de fases neutralizantes incapaz de contrarrestar la acidez, en CAT-TRR-ZH refleja una disolución lenta y suficiente que preserva la capacidad amortiguadora del residuo. Esta lectura conjunta del calcio, junto con la del pH, el sulfato y el hierro, ofrece una descripción integral del balance entre generación y neutralización de acidez en los terreros estudiados.

4.2.2. Lixiviación de los Elementos Potencialmente Tóxicos

La comparación del comportamiento de los EPT en los lixiviados de las celdas permite establecer una relación directa entre la generación de acidez y la movilidad de los metales. En las celdas generadoras (CAT-TRR-ZB y CAT-TRR-ZD), el pH fuertemente ácido (1.5–2.9) mantuvo a los elementos en solución y favoreció su liberación sostenida, mientras que en la celda no generadora (CAT-TRR-ZH), el pH neutro promovió su retención y precipitación. El pH, gobernado a su vez por el balance entre la oxidación de sulfuros y la capacidad neutralizante de los carbonatos, se confirma, así como el principal factor de control de la movilidad de los EPT.

Dentro de este marco, se distinguen comportamientos específicos por elemento. El plomo fue el EPT más persistente en las dos celdas generadoras, con concentraciones altas y sostenidas asociadas a la disolución de sus fases secundarias (anglesita). El cadmio destacó particularmente en la celda CAT-TRR-ZD, donde su liberación continua se vincula a la oxidación de la esfalerita. Los elementos As, Sb, V y Ag, en cambio, exhibieron mayoritariamente un patrón de “lavado inicial” seguido de un descenso progresivo y más sostenido cuanto menor fue el pH del sistema. En términos ambientales, el plomo y el cadmio se identifican como los elementos de mayor relevancia en los lixiviados de los residuos generadores, por su magnitud y por su liberación persistente, lo que orienta la evaluación posterior del riesgo de contaminación hídrica.

En la Figura 38 se presenta la evolución de las concentraciones de EPT a lo largo de las 20 semanas, en escala logarítmica, correspondiente a la muestra CAT-TRR-ZB.

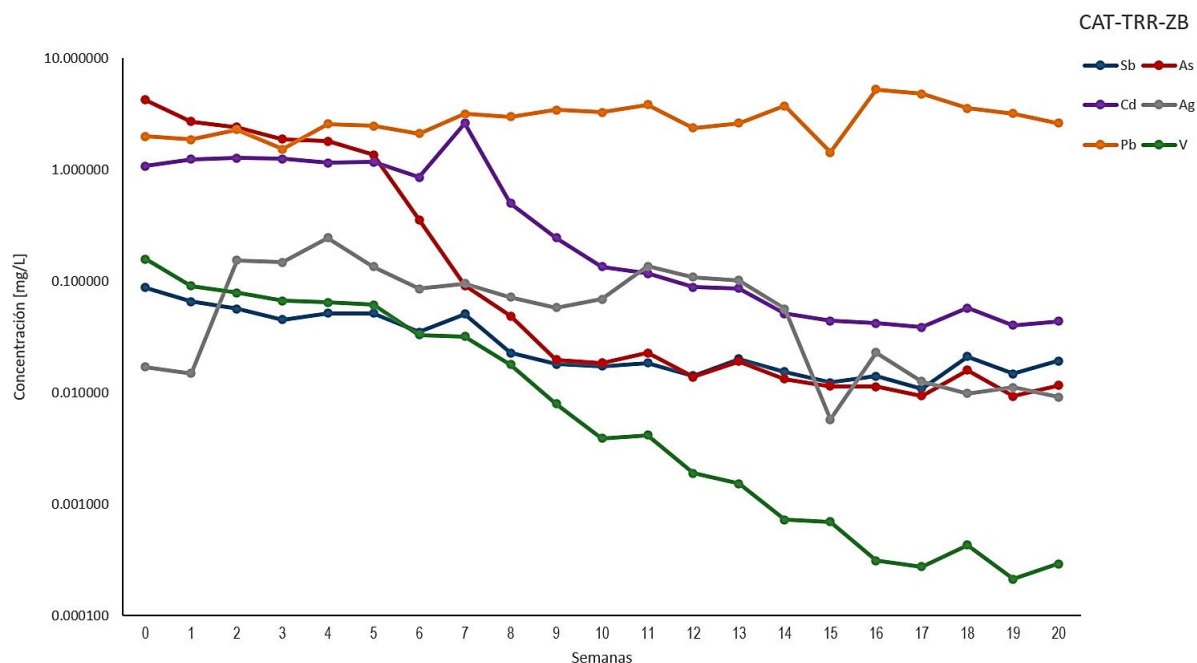


Figura 37. Gráfico en escala logarítmica de las concentraciones de EPT y su comportamiento durante 20 semanas, analizados por ICP-MS, correspondiente a la celda con la muestra CAT-TRR-ZB.

El comportamiento de los EPT en esta celda, clasificada como generadora de drenaje ácido, evidencia dos patrones diferenciados. La mayoría de los elementos presentó concentraciones elevadas al inicio del ensayo que descendieron de manera progresiva a lo largo de las semanas, en algunos casos varios órdenes de magnitud. Este descenso es especialmente marcado en el As y el V, cuyas concentraciones cayeron desde valores del orden de 1–4 mg/kg y 0.15 mg/kg, respectivamente, hasta valores cercanos o inferiores a 0.01 mg/kg hacia el final del ensayo. Este patrón es consistente con el lavado progresivo de las sales secundarias solubles acumuladas antes de la prueba, cuya reserva se agota conforme avanzan los ciclos de intemperización (Dold, 2014; Lottermoser, 2010).

En conjunto, la evolución de los EPT en la celda de CAT-TRR-ZB confirma que el drenaje ácido moviliza de forma efectiva los elementos potencialmente tóxicos, con un aporte inicial elevado asociado a la disolución de sales solubles y una liberación persistente de plomo controlada por la disolución de sus fases secundarias. Este comportamiento sostenido, unido a las condiciones ácidas de la celda, representa un riesgo relevante de movilización de metales hacia el agua superficial, aspecto que se analiza con mayor detalle en el apartado correspondiente a la evaluación del riesgo de contaminación hídrica.

Por otra parte, en la Figura 39 se presenta la evolución de las concentraciones de EPT de la celda con la muestra CAT-TRR-ZD, al igual que en la muestra CAT-TRR-ZB, esta celda también clasificada como generadora de drenaje ácido presentó dos comportamientos diferenciados. Los elementos As, Sb, V y Ag mostraron concentraciones iniciales elevadas que descendieron progresivamente a lo largo de las semanas, con caídas particularmente pronunciadas en el V y la Ag, cuyas concentraciones disminuyeron varios órdenes de magnitud hasta acercarse a los valores más bajos del conjunto hacia el final del ensayo.

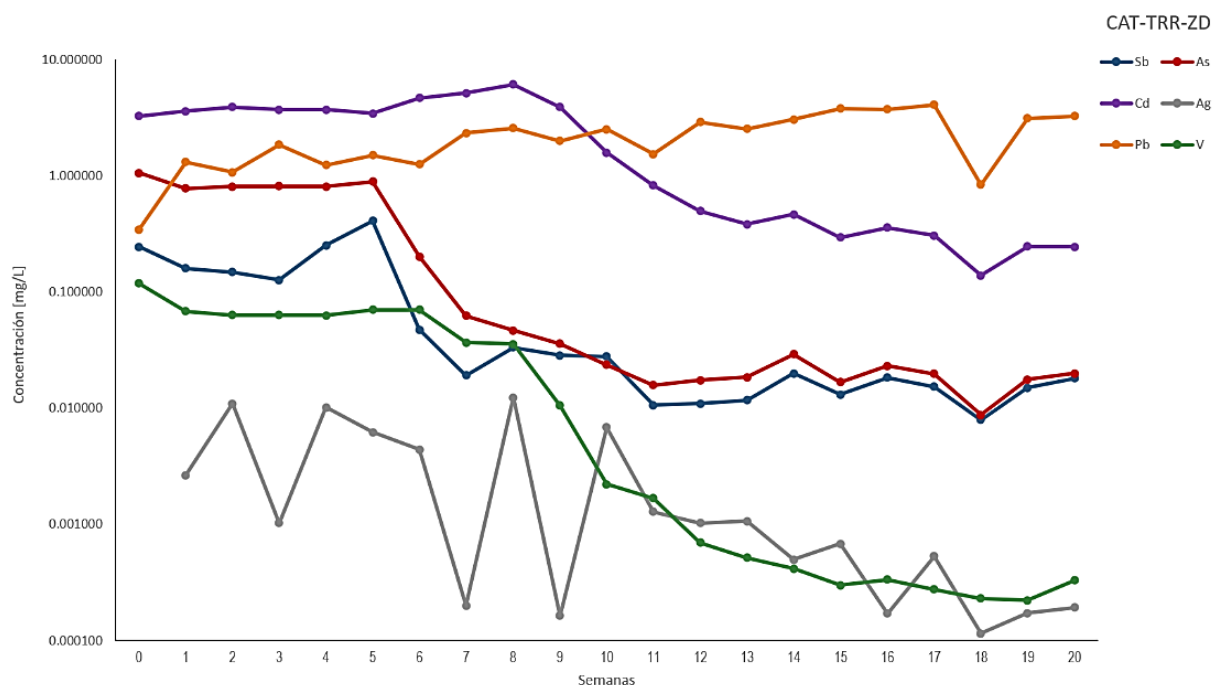


Figura 38. Gráfico en escala logarítmica de las concentraciones de EPT y su comportamiento durante 20 semanas, analizados por ICP-MS, correspondiente a la celda con la muestra CAT-TRR-ZD.

El rasgo más distintivo de esta celda es la persistencia simultánea de dos elementos, el cadmio (Cd) y el plomo (Pb), que mantuvieron las concentraciones más altas del conjunto en el orden de 0.25 a 6 mg/L de forma sostenida durante las 20 semanas, sin una tendencia clara a disminuir. La persistencia del cadmio es coherente con su liberación continua desde la esfalerita, fase en la que el Cd sustituye al Zn y que, al oxidarse bajo las condiciones ácidas de la celda (pH 1.5–2.9), libera ambos elementos de manera sostenida (Cook et al., 2009; Blowes et al., 2014). La persistencia del plomo, por su parte, se asocia a la disolución continua de las fases secundarias portadoras de Pb identificadas por difracción de rayos X en esta muestra (anglesita, PbSO_4), altamente solubles en medio ácido (Nordstrom & Alpers, 1999). Ambos elementos se revelan, así como los de mayor relevancia ambiental en esta muestra.

En conjunto, la evolución de los EPT en la celda de CAT-TRR-ZD confirma la movilización efectiva de metales por el drenaje ácido, con un aporte inicial elevado asociado al lavado de sales solubles y una liberación persistente de cadmio y plomo controlada por la oxidación de la esfalerita y la disolución de las fases secundarias de plomo. Esta liberación sostenida, bajo condiciones fuertemente ácidas, representa un riesgo relevante de movilización de metales hacia el agua superficial, aspecto que se analiza en detalle en el apartado correspondiente a la evaluación del riesgo de contaminación hídrica.

Finalmente, en la Figura 40 se presenta la evolución de los EPT de la celda con la muestra CAT-TRR-ZH. A diferencia de las celdas generadoras de drenaje ácido, esta muestra clasificada como no generadora y caracterizada por un pH circumneutro (4.8–7.6) presentó concentraciones de EPT considerablemente más bajas durante todo el ensayo. La mayoría de los elementos (Cd, As, V y Ag) mostró concentraciones iniciales moderadas que descendieron con rapidez y se estabilizaron en valores muy bajos, alcanzando en el caso del V y la Ag mínimos del orden de 10^{-5} a 10^{-6} mg/L. El antimonio (Sb) se mantuvo relativamente estable, en concentraciones bajas cercanas a 0.01 mg/L. Este comportamiento es consecuencia directa del control que ejerce el pH sobre la solubilidad de los metales en condiciones neutras, sostenidas por el poder de la calcita, la mayoría de los EPT precipita como fases secundarias o queda retenida por adsorción sobre oxihidróxidos de hierro y otras superficies minerales, lo que limita su movilización hacia el lixiviado (Nordstrom & Alpers, 1999; Blowes et al., 2014). El plomo (Pb) constituyó la única excepción a este patrón, al presentar dos picos esporádicos de concentración (semanas 5 y 13) que contrastan con su fondo, en general bajo.

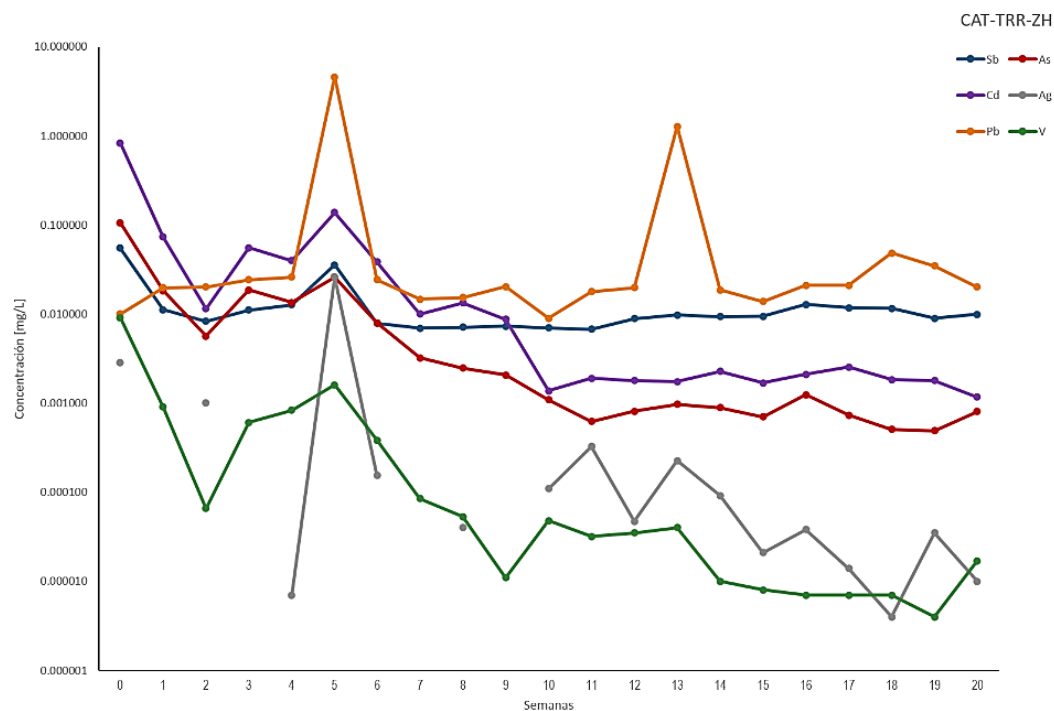


Figura 39. Gráfico en escala logarítmica de las concentraciones de EPT y su comportamiento durante 20 semanas, analizados por ICP-MS, correspondiente a la celda con la muestra CAT-TRR-ZH.

En conjunto, la evolución de los EPT en la celda de CAT-TRR-ZH confirma que su capacidad neutralizante mantiene inmovilizados a los elementos potencialmente tóxicos, las concentraciones son bajas y decrecientes, y no se observa la liberación sostenida característica de los residuos generadores de acidez. Este comportamiento corrobora, desde la perspectiva de la movilidad de metales, el carácter no generador de la muestra y su menor riesgo asociado para la calidad del agua superficial.

4.3. Riesgo de contaminación hídrica

4.3.1. Los sedimentos como indicadores de transporte hídrico de elementos potencialmente tóxicos

Los sedimentos representan un componente clave en la evaluación del riesgo de contaminación hídrica, ya que funcionan simultáneamente como fuente y sumidero de contaminantes, los EPT se adsorben y acumulan en el lecho sedimentario, pero pueden liberarse nuevamente hacia la fase acuosa ante cambios en condiciones como el pH o el potencial redox (Förstner, 1987; Sigg et al., 1987). Por esta razón, los sedimentos son ampliamente utilizados como indicadores de contaminación histórica y reciente en las inmediaciones de una fuente generadora, siendo su capacidad de adsorción fuertemente dependiente del tamaño de partícula, lo que justifica el análisis diferenciado por tamaño de partícula realizado en este estudio.

Para evaluar el riesgo de contaminación hídrica en los cuerpos de agua adyacentes a los residuos mineros abandonados, se muestrearon sedimentos en dos zonas: los escurrimientos superficiales generados por los taludes de los depósitos de residuos, y el cauce del arroyo adyacente a estos.

Dado que la distribución de elementos potencialmente tóxicos en sedimentos no es homogénea entre los distintos tamaños de partícula, las fracciones más finas presentan mayor superficie específica y, por lo tanto, mayor capacidad de adsorción de metales, además de ser las más susceptibles a transporte y dispersión por escorrentía, cada muestra fue sometida a una separación granulométrica mediante tamizado en seco, obteniéndose cuatro fracciones (0.25–2 mm, 0.12–0.25 mm, 0.074–0.12 mm y <0.074 mm) también ordenándolas como: A, B, C y D, donde A es la partícula media a gruesa y D, la más fina. Esta separación permite identificar en qué fracción se concentra preferentemente el riesgo geoquímico, en lugar de asumir una distribución uniforme a partir de la muestra.

Posteriormente, cada una de las cuatro fracciones de todas las muestras fue analizada mediante Fluorescencia de Rayos X (FRX), con el fin de determinar la concentración elemental y evaluar su comportamiento en función tanto del tamaño de partícula como de la ubicación espacial de cada punto de muestreo.

En la Figura 41 se puede apreciar la diferencia y proporción del tamaño de partícula en las muestras de sedimentos del área de escurrimiento superficial contigua al depósito de RMA. Se observa que la fracción de arena media a gruesa domina en casi todas las muestras, generalmente entre el 55% y el 80%. La muestra CAT-TRR-Se-06 destaca como anómala, ya que está compuesta casi en su totalidad (~97–98%) por arena media a gruesa, con presencia mínima de las

demás fracciones. En el extremo opuesto, CAT-TRR-Se-04 tiene la menor proporción de fracción gruesa (~36%) y la mayor proporción combinada de arena fina y limo/arcilla, lo que la convierte en la muestra de textura más fina del conjunto.

Las muestras CAT-TRR-Se-09, CAT-TRR-Se-10 y CAT-TRR-Se-11 muestran un patrón bastante similar entre sí (~55–63% de fracción gruesa y ~16% de limo/arcilla), lo que podría sugerir condiciones de depósito comparables en esa zona del muestreo.

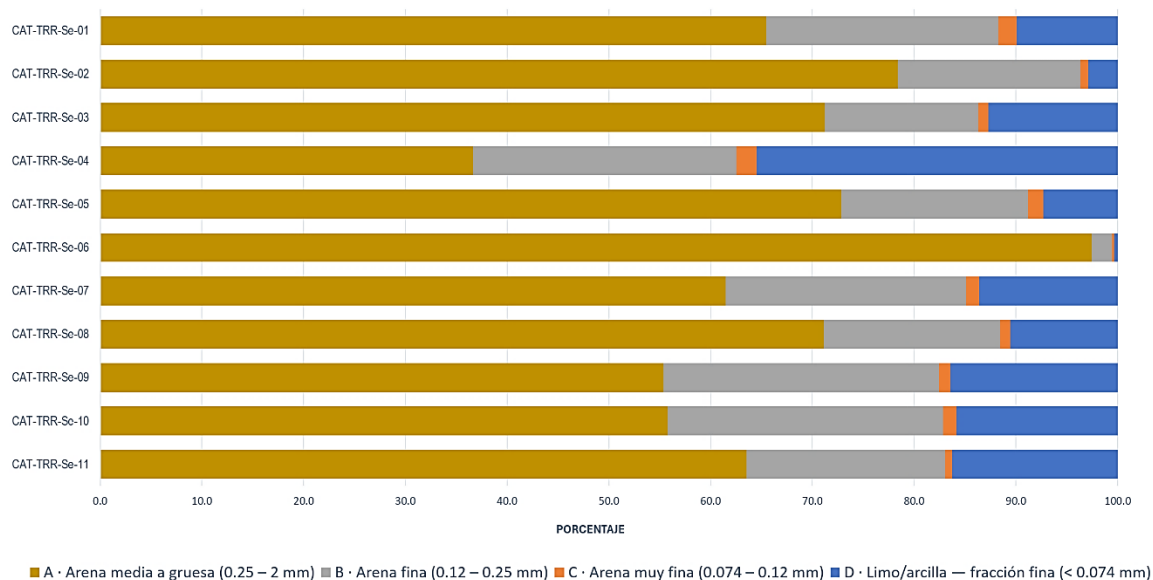


Figura 40. Distribución granulométrica de 11 muestras colectadas en el área de escurrimiento superficial.

Posteriormente, con el fin de caracterizar el medio sedimentario del cauce del arroyo intermitente, de la misma forma, se determinó la distribución granulométrica de 25 muestras (CA-SeA-01 a CA-SeA-25), clasificadas en las mismas cuatro fracciones: A (arena media a gruesa, 0.25–2 mm), B (arena fina, 0.12–0.25 mm), C (arena muy fina, 0.074–0.12 mm) y D (limo/arcilla, <0.074 mm). Los resultados (Figura 42) muestran que predomina la fracción arenosa media a gruesa (A), que se encuentra en la mayoría de las muestras más del 80 % del sedimento, en tanto que las fracciones finas (B, C y D) representan una proporción minoritaria del total. La fracción de arena muy fina (C) es, en general, la de menor contribución.

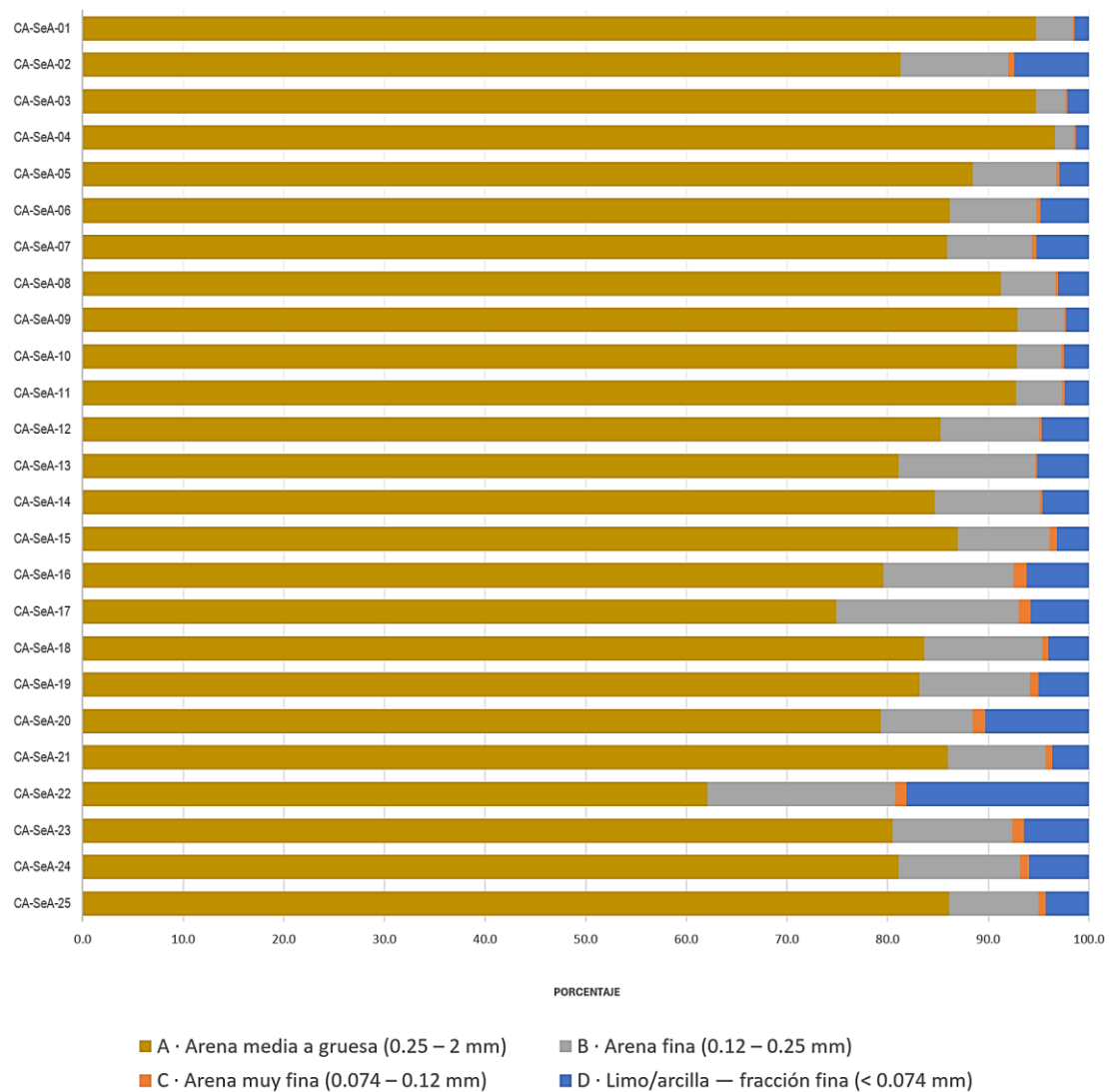


Figura 41. Distribución granulométrica de 25 muestras de sedimento colectadas en el cauce del arroyo Ogarrio.

4.3.2. Concentración de EPT en sedimentos por fracción granulométrica

En la Tabla 7 se presentan las concentraciones de los elementos potencialmente tóxicos (EPT) determinadas mediante fluorescencia de rayos X (FRX) en las cuatro fracciones granulométricas de los residuos (A: 0.25–2.00 mm; B: 0.12–0.25 mm; C: 0.074–0.12 mm; D: <0.074 mm), junto con sus estadísticos descriptivos y las Concentraciones de Referencia Totales (CRT). Los valores de referencia del As, Cd, Ag, Pb y V corresponden a la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004, mientras que el del antimonio (Sb), no regulado por dicha norma, se tomó de las guías de calidad de suelo del Consejo Canadiense de Ministerios del Medio Ambiente (CCME, 2018). Esta

comparación permite dimensionar la magnitud del riesgo asociado a la eventual movilización de estos elementos hacia el agua superficial.

Tabla 7. Estadística descriptiva de concentraciones por fracción en el área de escurrimiento superficial proveniente de la fuente generadora [mg/kg]

Elemento		Fracción			
		A	B	C	D
		[0.25 – 2.00 mm]	[0.12 – 0.25 mm]	[0.074 – 0.12 mm]	[< 0.074 mm]
As [CRT 22 mg/kg]	Media	452.68	483.17	419.37	338.87
	Mínimo	56.33	63.00	76.00	54.00
	Máximo	1,080.00	1,037.00	1,045.50	1,078.33
	Mediana	443.67	453.00	310.17	223.75
	Desv. est.	287.62	348.37	309.27	297.30
Cd [CRT 37 mg/kg]	Media	66.11	66.29	65.04	66.88
	Mínimo	36.00	37.00	39.00	35.00
	Máximo	174.67	152.00	160.00	176.67
	Mediana	50.00	58.33	52.33	59.75
	Desv. est.	42.66	39.02	39.61	40.06
Ag [CRT 390 mg/kg]	Media	49.46	63.30	72.32	92.79
	Mínimo	37.67	34.33	28.00	31.00
	Máximo	89.33	112.67	136.67	191.00
	Mediana	44.50	55.33	73.42	97.17
	Desv. est.	15.79	24.07	32.35	48.54
Pb [CRT 400 mg/kg]	Media	10,627.76	13,872.21	17,183.47	23,831.32
	Mínimo	483.00	560.33	644.67	743.50
	Máximo	18,646.67	23,700.33	32,929.50	57,300.00
	Mediana	10,474.33	12,235.67	16,422.67	19,629.00
	Desv. est.	5,658.01	7,212.56	9,475.23	16,807.91
V [CRT 78 mg/kg]	Media	311.02	273.05	355.53	354.98
	Mínimo	169.67	106.00	192.67	104.00
	Máximo	456.67	479.00	534.67	547.67
	Mediana	320.33	271.33	393.00	367.00
	Desv. est.	99.33	120.50	121.60	157.07
Sb [CRT 20 mg/kg]	Media	413.05	565.94	661.42	761.48
	Mínimo	109.00	170.00	266.67	210.25
	Máximo	744.67	1,027.67	1,265.00	1,140.33
	Mediana	426.33	540.67	644.33	895.33
	Desv. est.	181.36	231.83	282.17	279.61

Los resultados muestran que la mayoría de los EPT analizados supera ampliamente las CRT en las cuatro fracciones. El plomo es el caso más crítico, su concentración media aumenta de manera sostenida desde la fracción más gruesa (10,627 mg/kg en A) hasta la más fina (23,831 mg/kg en D), lo que equivale a superar la CRT (400 mg/kg) por factores de entre 26 y 60 veces; en los valores máximos, la fracción fina alcanza 57,300 mg/kg, más de 140 veces el límite. El antimonio presenta un comportamiento análogo, con medias que ascienden de 413 a 761 mg/kg entre las fracciones A y D, hasta 38 veces el valor de referencia de 20 mg/kg establecido por el CCME (2018), y el arsénico supera también de forma consistente su CRT (22 mg/kg), con medias del orden de 340 a 483 mg/kg, es decir, entre 15 y 22 veces el valor permitido.

El vanadio excede su CRT (78 mg/kg) en todas las fracciones, con medias de entre 273 y 356 mg/kg, mientras que el cadmio lo supera de forma más moderada (medias de ~65–67 mg/kg frente a una CRT de 37 mg/kg). La plata es la única excepción, ya que sus concentraciones se mantienen por debajo del CRT (390 mg/kg) en todas las fracciones, aunque muestra una tendencia creciente hacia la fracción fina (de 49 a 93 mg/kg).

Un rasgo geoquímicamente relevante es que, para la mayoría de los elementos: Pb, Sb, Ag y, en menor medida, Cd, la concentración media aumenta de forma progresiva desde la fracción gruesa (A) hacia la fracción fina (D). Este enriquecimiento en las partículas más finas es consistente con su mayor superficie específica y su asociación con las fases secundarias y los minerales de alteración, y tiene una particular importancia ambiental, ya que la fracción fina es la más susceptible de ser movilizada por la escorrentía superficial, actuando como el principal vector de dispersión de los contaminantes hacia los cuerpos de agua (Nordstrom, 2011; Lottermoser, 2010). En conjunto, las elevadas concentraciones de Pb, Sb, As y V, unidas a su enriquecimiento en la fracción fina, señalan un escenario de riesgo significativo para la calidad del agua superficial del sitio.

No obstante, la proporción de finos no es uniforme a lo largo del cauce del arroyo Ogarrio, si bien en la mayoría de las muestras la fracción limo-arcillosa (D) se mantiene por debajo del 10 %, algunas muestras presentan un enriquecimiento notable en finos, como CA-SeA-22, donde las fracciones finas y limo-arcillosa alcanzan de manera conjunta una proporción considerablemente mayor. Este comportamiento es característico de un cauce intermitente, en el que la variación en la energía del flujo determina la deposición selectiva, los sedimentos gruesos se acumulan de forma generalizada, mientras que los finos se concentran en puntos específicos de menor energía hidráulica.

Esta caracterización es relevante desde la perspectiva del riesgo de contaminación hídrica, ya que la fracción fina, pese a ser minoritaria en el conjunto del cauce es la que concentra preferentemente los elementos potencialmente tóxicos y la más susceptible de ser transportada

durante los eventos de flujo, por lo que su distribución condiciona la movilidad de los contaminantes a lo largo del arroyo (Lottermoser, 2010; Nordstrom, 2011).

En la Tabla 8 se presentan las concentraciones de los EPT determinadas por fluorescencia de rayos X (FRX) en las cuatro fracciones granulométricas de las 25 muestras de sedimento del cauce del arroyo (CA-SeA-01 a CA-SeA-25), junto con sus estadísticos descriptivos y las CRT. Estos resultados permiten evaluar el grado de afectación del medio sedimentario receptor y verificar si los contaminantes presentes en los terreros han alcanzado el cauce de este cuerpo de agua.

Los resultados confirman que varios EPT superan los límites máximos permisibles también en los sedimentos del arroyo, lo que evidencia la dispersión de la contaminación desde los residuos mineros hacia el cauce. El plomo es nuevamente el elemento más crítico, sus concentraciones medias oscilan entre 2,573 mg/kg en la fracción gruesa (A) y 9,926 mg/kg en la fracción de arena muy fina (C), superando el CRT (400 mg/kg) por factores de entre 6 y 25 veces, con máximos que alcanzan 24,651 mg/kg. El antimonio presenta un patrón similar, con medias de 273 a 450 mg/kg, hasta 22 veces su valor de referencia de 20 mg/kg (CCME, 2018), y el vanadio excede su CRT (78 mg/kg) en todas las fracciones, con medias del orden de 329 a 367 mg/kg.

El arsénico muestra un comportamiento particular, supera el CRT (22 mg/kg) en las fracciones gruesas A y B (medias de 65.95 y 44.00 mg/kg), pero en las fracciones finas C y D sus concentraciones se ubican por debajo del límite de detección (<5 mg/kg), lo que impide su cuantificación en esos tamaños. El cadmio, por su parte, supera de forma moderada su CRT (37 mg/kg) en las fracciones B, C y D (medias de ~48–53 mg/kg), mientras que la plata se mantiene por debajo de su CRT (390 mg/kg) en todas las fracciones.

A diferencia de lo observado en los sedimentos del área de escurrimientos superficiales, donde el enriquecimiento se concentraba de manera sostenida en la fracción más fina, en los sedimentos del cauce las concentraciones máximas de la mayoría de los elementos (Pb, Sb, V) tienden a ubicarse en las fracciones intermedias B y C (arena fina y muy fina). Este desplazamiento es coherente con la dinámica de transporte fluvial, en la que las partículas de tamaño intermedio, portadoras de contaminantes, son movilizadas y depositadas selectivamente a lo largo del cauce. En conjunto, la presencia de concentraciones de Pb, Sb, V y As muy superiores a los límites permisibles en el sedimento del arroyo presenta evidencia directa de que la contaminación generada en los terreros ha migrado hacia el sistema hídrico superficial, confirmando el riesgo ambiental asociado al sitio (Nordstrom, 2011; Lottermoser, 2010)

Tabla 8. Estadística descriptiva de concentraciones por fracción en el cauce del arroyo intermitente Ogarrio adyacente a la fuente generadora [mg/kg].

Elemento	Estadístico	Fracción			
		A	B	C	D
		[0.25 - 2.00 mm]	[0.12 - 0.25 mm]	[0.074 - 0.12 mm]	[< 0.074 mm]
As [CRT 22 mg/kg]	Media	65.95	44.00	<5.00	<5.00
	Mínimo	25.00	31.00	<5.00	<5.00
	Máximo	126.00	57.00	<5.00	<5.00
	Mediana	66.17	44.00	<5.00	<5.00
	Desv. est.	26.73	18.38	N/A	N/A
Cd [CRT 37 mg/kg]	Media	40.38	53.24	50.21	47.61
	Mínimo	27.00	36.00	34.00	28.00
	Máximo	56.33	77.33	70.50	67.33
	Mediana	37.75	51.67	50.63	48.33
	Desv. est.	8.96	9.25	9.92	9.71
Ag [CRT 390 mg/kg]	Media	43.32	63.64	63.98	48.52
	Mínimo	20.00	24.00	30.00	28.00
	Máximo	114.00	162.33	112.33	91.67
	Mediana	38.00	49.67	64.50	46.33
	Desv. est.	22.53	38.50	23.46	15.99
Pb [CRT 400 mg/kg]	Media	2,573.12	5,453.77	9,926.28	8,460.17
	Mínimo	667.67	1,223.00	1,827.67	2,642.67
	Máximo	10,768.33	18,519.00	24,651.67	16,432.33
	Mediana	2,203.33	4,403.67	8,500.67	8,219.00
	Desv. est.	2,209.59	3,828.17	6,191.11	3,657.59
V [CRT 78 mg/kg]	Media	329.21	342.32	367.45	335.12
	Mínimo	207.00	210.50	243.00	240.67
	Máximo	902.67	521.33	611.00	449.33
	Mediana	266.33	312.17	353.00	332.67
	Desv. est.	174.14	107.48	95.40	57.55
Sb [CRT 20 mg/kg]	Media	272.60	413.85	449.53	416.95
	Mínimo	72.00	140.33	165.67	154.00
	Máximo	536.67	731.00	677.33	627.67
	Mediana	255.33	429.00	479.33	447.33
	Desv. est.	120.24	152.78	125.54	121.15

4.3.3. Distribución espacial de los EPT en el cauce

De la misma forma, para fortalecer la evaluación por el riesgo de contaminación hídrica, en la Figura 43 se presenta la distribución espacial de las concentraciones de plomo en la fracción fina (D: <0.074 mm) de los sedimentos a lo largo del cauce del arroyo Ogarrio, en relación con la ubicación del depósito de residuos mineros abandonados (RMA).

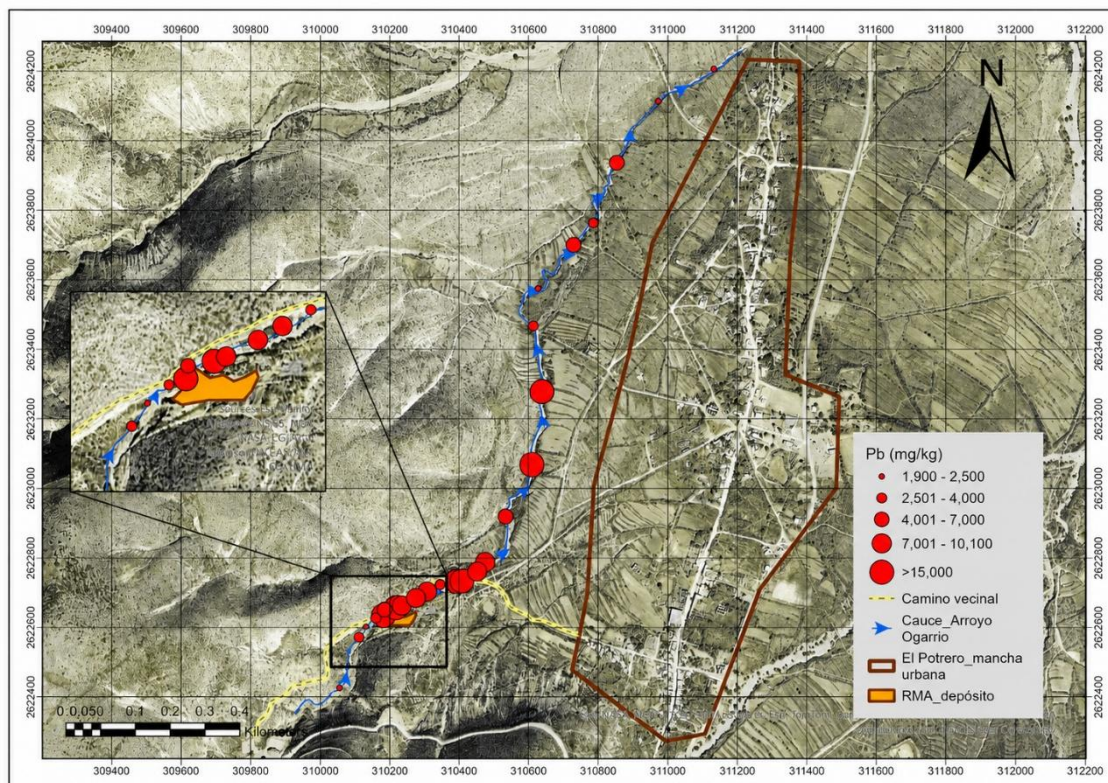


Figura 42. Distribución espacial de las concentraciones de plomo en la fracción fina de los sedimentos del arroyo Ogarrio y su relación con el depósito de residuos mineros abandonados.

El patrón espacial evidencia una relación directa entre el depósito de residuos y la contaminación del cauce. Las mayores concentraciones de plomo, superiores a 15,000 mg/kg, se localizan en las inmediaciones del depósito, situado en la cabecera del arroyo Ogarrio, lo que identifica a los terreros como la fuente puntual de la contaminación. A partir de ese punto, siguiendo la dirección del flujo hacia el noreste, el plomo se distribuye de manera continua a lo largo de todo el cauce, con concentraciones que se mantienen elevadas incluso a distancias considerables de la fuente.

Se observa, además, una tendencia general a la disminución de las concentraciones conforme aumenta la distancia respecto al depósito, reflejada en el menor tamaño de los símbolos hacia los tramos más alejados aguas abajo. Este gradiente decreciente desde la fuente es característico de

un proceso de dispersión por transporte hídrico, en el que el material particulado fino cargado de plomo es movilizado por la escorrentía durante los eventos de flujo y depositado de forma progresiva a lo largo del cauce (Hudson-Edwards et al., 1996; Lottermoser, 2010). La persistencia de concentraciones muy superiores al límite máximo permisible incluso en los tramos distales indica que la dispersión del plomo abarca la totalidad del tramo estudiado del arroyo.

Este hallazgo es de particular importancia ambiental, ya que el cauce del arroyo Ogarrio conduce la contaminación desde el depósito de residuos hacia las zonas bajas, aproximándose a la mancha urbana de El Potrero. La evidencia espacial confirma que los residuos mineros abandonados son fuente activa de plomo que ha sido dispersada por el sistema hídrico superficial, confirmando el riesgo de contaminación que sustenta el presente trabajo.

En cuanto a la distribución del cadmio (Figura 44), reproduce el patrón espacial observado para el plomo. Las mayores concentraciones, correspondientes al rango de 91 a 110 mg/kg se localizan en las inmediaciones del depósito, en la cabecera del arroyo, y a lo largo del tramo medio del cauce, mientras que los valores tienden a disminuir de forma progresiva hacia los tramos más alejados aguas abajo, en dirección noreste. Este gradiente decreciente desde la fuente confirma que el depósito de residuos es el origen del cadmio y que este elemento ha sido dispersado por el sistema hídrico superficial mediante el transporte de material particulado fino (Hudson-Edwards et al., 1996; Lottermoser, 2010).

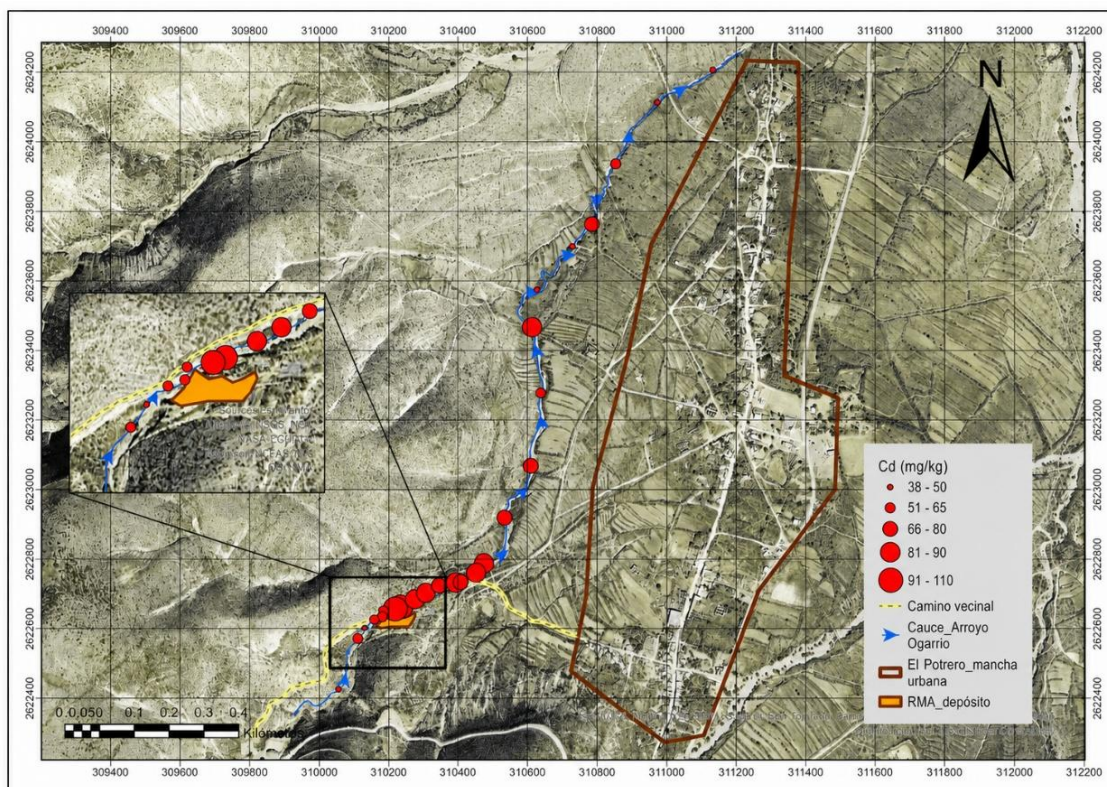


Figura 43. Distribución espacial de las concentraciones de cadmio en la fracción fina de los sedimentos del arroyo Ogarrio y su relación con el depósito de residuos mineros abandonados.

La coincidencia entre los patrones de distribución del cadmio y del plomo resulta especialmente significativa, ya que dos elementos con orígenes mineralógicos distintos el plomo asociado a las fases primarias y secundarias de Pb y el cadmio a la esfalerita, presentan la misma trayectoria de dispersión desde el depósito. Esta concordancia refuerza la interpretación de que ambos elementos comparten un mismo mecanismo de movilización y transporte a lo largo del cauce, y confirma, que los residuos mineros abandonados actúan como fuente activa de contaminación multielemental para el agua superficial del arroyo Ogarrio, con concentraciones que superan ampliamente las CRT a lo largo de todo el tramo estudiado.

A diferencia del plomo y el cadmio, el vanadio presenta una distribución más homogénea a lo largo del cauce (Figura 45), con concentraciones elevadas (240–460 mg/kg). Este comportamiento espacial es coherente con la naturaleza geoquímica del vanadio y con los resultados del análisis de correlación, en el que este elemento mostró asociaciones inversas con los elementos calcófilos (Pb, Cd, Cu y Zn) y, por tanto, un control distinto al de la mineralización sulfurada. El vanadio es un elemento de carácter litófilo, típicamente alojado en fases silicatadas, como micas y minerales arcillosos, que en esta zona son componentes abundantes tanto de los residuos como del material geológico de fondo. En consecuencia, su presencia en los sedimentos

del cauce no puede atribuirse de manera directa y exclusiva a la dispersión desde el depósito, como ocurre con el plomo y el cadmio, sino que refleja probablemente una combinación de dos aportes: el procedente de los residuos y el correspondiente al fondo geoquímico natural de la cuenca, asociado a la litología local.

La ausencia de un gradiente claro desde la fuente respalda esta interpretación, mientras que el plomo y el cadmio trazan una trayectoria de dispersión inequívoca desde el depósito, el vanadio se distribuye de forma más uniforme, como cabría esperar de un elemento cuya concentración está influida por la composición mineralógica regional.

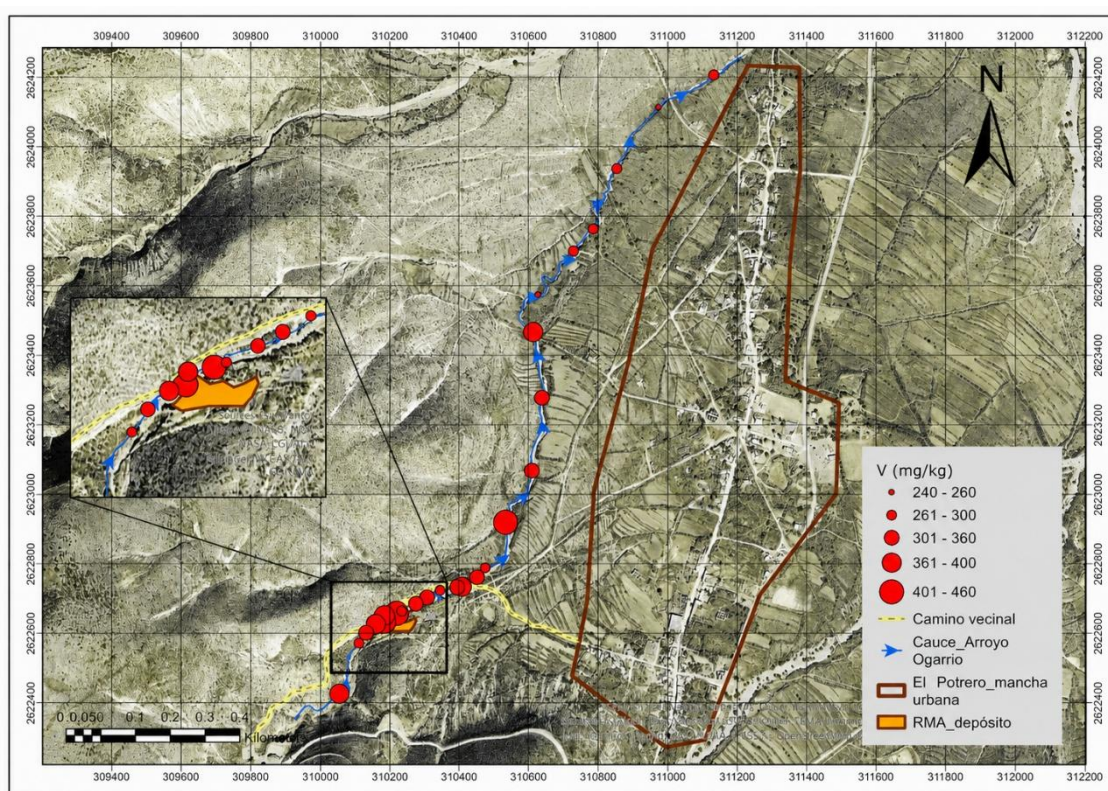


Figura 44. Distribución espacial de las concentraciones de vanadio en la fracción fina de los sedimentos del arroyo Ogarrio y su relación con el depósito de residuos mineros abandonados.

En cuanto al Sb, su distribución se distingue el mismo patrón observado para plomo y cadmio, y contrasta con el del vanadio (Figura 46). Las mayores concentraciones, correspondientes a los rangos de 381 a 650 mg/kg, se localizan en las inmediaciones del depósito y a lo largo del tramo medio del cauce, mientras que los valores disminuyen de forma progresiva hacia los tramos más alejados aguas abajo.

El comportamiento del antimonio es geoquímicamente consistente con su asociación a la mineralización del yacimiento. Este elemento, característico de los sistemas hidrotermales de tipo epitermal como el del distrito de Real de Catorce, se encuentra vinculado a las fases sulfuradas y sus productos de alteración; en el análisis de correlación mostró, además, una asociación positiva con el cobre, coherente con la presencia de sulfosales. Por ello, al igual que el plomo y el cadmio, el antimonio traza una trayectoria de dispersión inequívoca desde el depósito, lo que refuerza la interpretación de los residuos mineros abandonados como fuente activa de contaminación multielemental del sistema hídrico superficial.

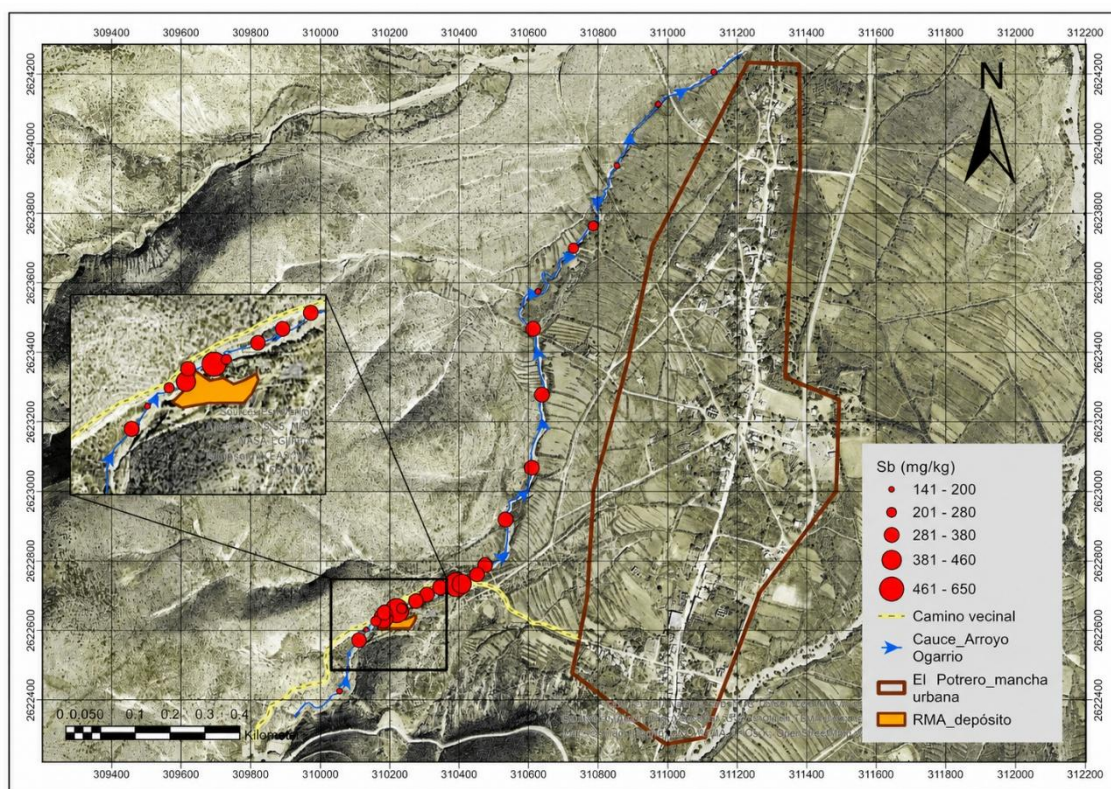


Figura 45. Distribución espacial de las concentraciones de antimonio en la fracción fina de los sedimentos del arroyo Ogarrio y su relación con el depósito de residuos mineros abandonados.

En conjunto, la coincidencia de los patrones espaciales del plomo, el cadmio y el antimonio, tres elementos de origen minero que trazan la misma trayectoria desde el depósito, presenta la evidencia de la dispersión de contaminantes a lo largo del arroyo Ogarrio, en contraste con el vanadio, cuya distribución más homogénea responde a un control litológico distinto.

4.3.4. Movilidad en fase disuelta y comparación normativa

Los apartados anteriores caracterizaron el contenido total de EPT en los residuos y sedimentos (fase sólida) y demostraron, mediante las pruebas cinéticas, su liberación efectiva a lo largo del tiempo. Para evaluar el riesgo real sobre el agua superficial, es necesario analizar la fracción que efectivamente se moviliza en fase disuelta. Con este fin, las concentraciones de EPT determinadas en los lixiviados de las celdas húmedas se comparan a continuación con los límites establecidos en la normatividad de calidad del agua. Dado que los lixiviados representan el agua que estaría en contacto con los residuos, se contrastan con la NOM-127-SSA1-2021, que regula el agua para uso y consumo humano, y con la NOM-001-SEMARNAT-2021, que establece los límites permisibles para descargas en cuerpos receptores propiedad de la nación. De manera complementaria, se incorporan como referencia los límites para suelo y residuos mineros de las normas NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004 y NOM-157-SEMARNAT-2009, respectivamente, con el fin de vincular el comportamiento de los elementos en fase disuelta con la clasificación de peligrosidad de los residuos que los originan.

Tabla 9. Estadística descriptiva de las concentraciones de elementos potencialmente tóxicos (EPT) en los lixiviados de las celdas húmedas (CAT-TRR-ZB, ZD y ZH), y su comparación con los límites máximos permisibles de las normas NOM-001-SEMARNAT-2021, NOM-127-SSA1-2021, NOM-157-SEMARNAT-2009 y NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004 [mg/L].

	Sb	As	Cd	Ag	Pb	V	Cu	Zn	Fe
EPT	(mg/L)								
CAT-TRR-ZB (CELDA 1)									
Máximo	0.087	4.246	2.609	0.245	5.257	0.157	13.384	74.017	907.520
Mínimo	0.011	0.009	0.039	0.006	1.434	0.000	0.216	0.980	3.395
Media	0.032	0.718	0.578	0.075	2.912	0.030	3.525	19.838	157.017
Mediana	0.020	0.020	0.134	0.069	2.624	0.004	1.474	5.851	25.247
Desv. Est.	0.021	1.207	0.690	0.064	0.984	0.042	3.703	22.529	229.623
CAT-TRR-ZD (CELDA 2)									
Máximo	0.410	1.060	6.139	0.012	4.083	0.118	12.372	174.675	349.128
Mínimo	0.008	0.009	0.139	0.000	0.344	0.000	0.511	4.561	0.937
Media	0.078	0.272	2.232	0.003	2.232	0.029	4.912	71.589	95.789
Mediana	0.020	0.029	1.582	0.001	2.341	0.002	2.851	42.816	30.684
Desv. Est.	0.108	0.387	1.992	0.004	1.057	0.036	3.979	62.103	104.290
CAT-TRR-ZH= (CELDA 3)									
Máximo	0.055	0.106	0.836	0.026	4.568	0.009	1.373	20.998	38.846
Mínimo	0.007	0.000	0.001	0.000	0.009	0.000	0.005	0.009	0.009
Media	0.013	0.010	0.059	0.002	0.297	0.001	0.106	1.516	2.571
Mediana	0.009	0.001	0.003	0.000	0.020	0.000	0.009	0.045	0.132
Desv. Est.	0.011	0.023	0.181	0.006	1.016	0.002	0.298	4.553	8.412
LÍMITES MÁXIMOS PERMISIBLE									
NOM-001	-	0.2	0.2	-	0.2	-	4.0	10.0	-
NOM-127	-	0.025	0.005	-	0.01	-	2.0	-	0.3
NOM-157	0.53	5.0	1.0	5.0	5.0	-	-	-	-
NOM-147	-	0.50	0.10	0.50	0.50	0.16	-	-	-

Los resultados evidencian que varios elementos superan de forma considerable los límites permisibles, particularmente en las celdas generadoras de drenaje ácido (CAT-TRR-ZB y CAT-TRR-ZD). El plomo presenta el caso más crítico, sus concentraciones medias, de 2.912 mg/L en CAT-TRR-ZB y 2.232 mg/L en CAT-TRR-ZD, exceden el límite de la NOM-127-SSA1-2021 (0.01 mg/L) por factores del orden de 220 a 290 veces, y el de la NOM-001-SEMARNAT-2021 (0.2 mg/L) en más de diez veces, con valores máximos que alcanzan 5.257 mg/L. El cadmio presenta un comportamiento igualmente severo, con una concentración media en CAT-TRR-ZD de 2.232 mg/L, muy superior al límite de la NOM-127 (0.005 mg/L), y el arsénico excede este mismo marco en las dos celdas generadoras.

El hierro, el cobre y el zinc, aunque no regulados por todas las normas consideradas, también rebasan de manera notable los límites aplicables. El hierro supera el valor de la NOM-127 (0.3 mg/L) en las tres celdas, con medias de hasta 157 mg/L en CAT-TRR-ZB; el zinc excede ampliamente el límite de descarga de la NOM-001 (10 mg/L); y el cobre rebasa los límites de la NOM-001 (4 mg/L) y la NOM-127 (2 mg/L) en las celdas generadoras. El antimonio, por su parte, solo se aproxima al valor de referencia de la NOM-157 (0.53 mg/L) en los máximos de CAT-TRR-ZD, mientras que la plata y el vanadio se mantienen por debajo de los límites en todas las celdas.

En contraste, la celda no generadora (CAT-TRR-ZH) presentó las menores excedencias del conjunto, con concentraciones de la mayoría de los elementos notablemente inferiores, aunque el plomo y el hierro continúan superando los límites de la NOM-127. Este comportamiento confirma, una vez más, el papel determinante del pH y de la capacidad neutralizante en el control de la movilidad de los EPT. En conjunto, el hecho de que elementos como el Pb, Cd, Fe, Zn, Cu y As excedan simultáneamente varios marcos normativos, incluido el más estricto, correspondiente al agua para consumo humano es la evidencia directa del riesgo que los residuos de la mina La Candelaria representan para la calidad del agua superficial (Nordstrom & Alpers, 1999; Nordstrom, 2011).

4.4. Riesgo de contaminación del agua subterránea

El área de estudio se localiza dentro del acuífero administrativo Vanegas-Catorce (clave 2401), definido por la Comisión Nacional del Agua en el norte del estado de San Luis Potosí, entre los 23° 16' y 24° 30' de latitud norte y los 100° 35' y 101° 20' de longitud oeste, con una superficie de 4,381.7 km² que abarca principalmente los municipios de Catorce y Vanegas. Administrativamente pertenece al Organismo de Cuenca VII "Cuencas Centrales del Norte", al Consejo de Cuenca Altiplano y a la Región Hidrológica 37 El Salado; sobre el sector de la Sierra de Catorce se sobrepone la cuenca hidrológica Matchuala. Desde 1964 el acuífero se encuentra bajo veda tipo III, que permite únicamente extracciones limitadas, y su uso principal es agrícola (CONAGUA, 2024).

En la Sierra de Catorce el flujo subterráneo ocurre por fracturas y conductos de disolución en las calizas; el nivel regional saturado se encuentra muy por debajo del terrero, probablemente a varios cientos de metros, porque el nivel base regional está en el valle de Vanegas-Cedral ($\approx$ 700–1 900 m s.n.m.) y el área de estudio está a 2,640 m. Lo que sí es común en la sierra son niveles colgados locales sobre horizontes de lutita (La Caja, Taraises) que alimentan manantiales y norias

en los cañones; eso explica los bordos y ojos de agua de El Potrero. En el piedemonte de El Potrero (2,400 m, sobre conglomerado) el nivel freático es más somero y accesibles por norias y pozos.

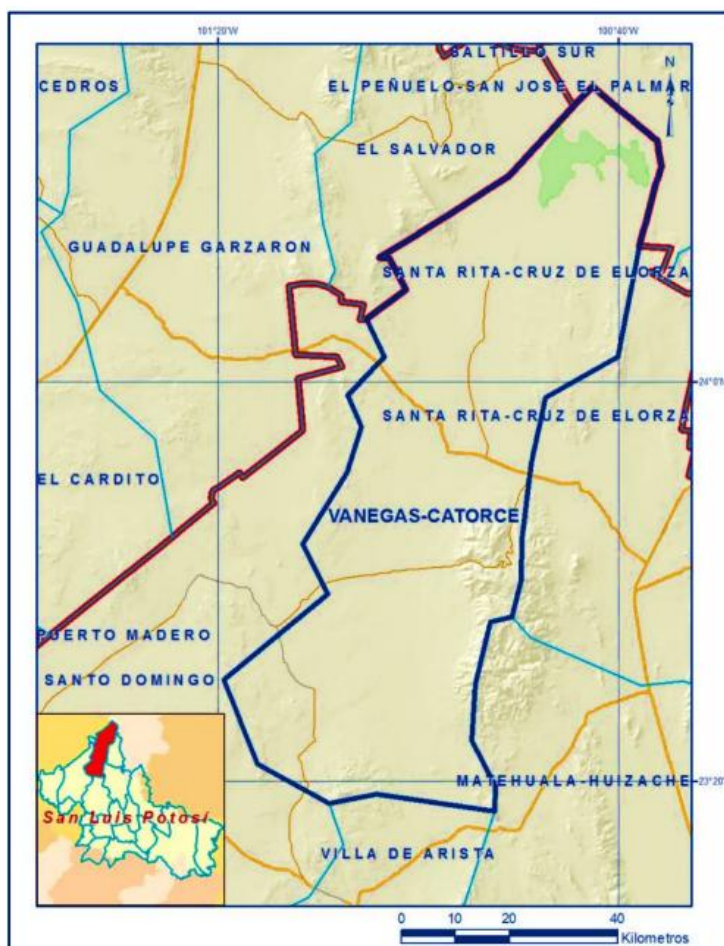


Figura 46. Localización del acuífero administrativo Vanegas-Catorce 2401 (Fuente: CONAGUA).

CONAGUA (2024) define al acuífero Vanegas-Catorce de tipo libre, heterogéneo y anisótropo, integrado por dos medios con comportamiento distinto. El superior corresponde a los depósitos aluviales, coluviales y conglomeráticos del Cuaternario que rellenan los valles y forman los abanicos de piedemonte, con permeabilidad primaria alta. Por lo que, algunos riesgos asociados para el agua subterránea podrían evaluarse en calizas fracturadas, ya que el agua infiltrada desde el terrero llega al medio saturado sin pasar por un suelo que la filtre, los Leptosoles son someros y la atenuación es mínima. Los EPT que permanecen en solución a pH neutro, As, Sb y en menor grado Zn y Cd pueden transportarse a los manantiales y norias del piedemonte.

Las calizas neutralizan el drenaje ácido y precipitan Fe, Pb y buena parte del Zn; sin embargo, el As y el Sb se mueven como oxianiones que no precipitan al subir el pH y son los que más probablemente lleguen al agua subterránea. En cuanto a las norias y manantiales de El Potrero se

ubican aguas abajo del terrero en el mismo sistema de drenaje; en un acuífero deficitario y con muy poca recarga, cualquier aporte de contaminantes se diluye poco.

Con solo 2 % de infiltración regional, la recarga ocurre en los eventos intensos de agosto septiembre, que son también los que lavan el terrero; el pulso de contaminación coincide con el pulso de recarga.

4.5. Riesgo de contaminación para el ecosistema

Después de los sedimentos del arroyo Ogarrio, el receptor de los contaminantes provenientes del residuo de la mina La Candelaria es el suelo. Las partículas finas del residuo, enriquecidas en As, Pb, Zn, Cd, Sb y V, se movilizan por escurrimiento durante la temporada de lluvias y por arrastre eólico en la época seca, y se depositan en los suelos y en las áreas de cultivo aguas abajo. Los suelos calcáreos de la zona podrían retener parte de estos elementos por precipitación y adsorción, lo que reduce su movilidad inmediata, pero produciría una acumulación progresiva; con el tiempo, cambios en el pH, en la materia orgánica o en las condiciones de humedad pueden liberarlos de nuevo. A esto se suma una fuente secundaria ya identificada, los cascos de las ex haciendas ubicadas en la mancha urbana de la localidad El Potrero donde posiblemente se practicó alguna actividad de beneficio de minerales (Díaz Barriga Yáñez, 2020).

Otro importante receptor es el agua. Los escurrimientos que drenan el terrero descargan en el arroyo y en los bordos de retención que abastecen al ganado, y se infiltran en las partes más bajas donde podría alimentar las norias de la comunidad. Los EPT que permanecen en solución a pH neutro, particularmente As y Sb, son los que más probablemente lleguen a estos cuerpos de agua, mientras que Pb, Zn y Cd tienden a viajar asociados al sedimento y a acumularse en los bordos y en los tramos de baja pendiente del cauce.

El tercer receptor es la biota. La vegetación de pastizal y matorral que crece sobre suelos enriquecidos incorpora EPT por absorción radicular y por depósito de polvo en el follaje; en especies forrajeras esto convierte al pastizal en una vía directa hacia el ganado, que pastorea libremente sobre los terrenos de las ex haciendas y abreva en los bordos. Cd y Pb se acumulan en tejidos animales y pueden transferirse a la población a través de carne y leche, mientras que el As y el Sb podrían afectar la calidad del agua de consumo humano. En la vegetación nativa, concentraciones elevadas de Zn, Cd y As en el suelo reducen la germinación, el crecimiento y la cobertura vegetal, lo que favorece la erosión y con ella una mayor dispersión de los residuos, en un ciclo que se retroalimenta. La fauna silvestre y la edáfica, invertebrados, microorganismos

responsables de la descomposición y del ciclo de nutrientes, resulta afectada por la toxicidad de Zn y Cd sobre la actividad microbiana, lo que degrada la fertilidad del suelo y la capacidad de recuperación del ecosistema (Giller, K. E., Witter, E., & McGrath, S. P., 1998).

En conjunto, el riesgo ambiental no se limita a un efecto puntual sobre los suelos adyacentes al residuo o al cauce del arroyo Ogarrio, sino que involucra una potencial degradación progresiva del sistema suelo-agua-planta-animal del que dependen tanto los ecosistemas semiáridos de la sierra como la economía de subsistencia de la comunidad. La ausencia de medidas de contención en el terrero y la presencia de fuentes secundarias en las ex haciendas hacen que esta exposición sea continua y acumulativa.



Figura 47. Actividad pecuaria en las inmediaciones de El Potrero (Fuente: Díaz Barriga Yáñez, 2020).

4.6. Modelo conceptual hidrológico

El modelo hidrológico conceptual (Figura 49), se trata de una interpretación conceptual, no a escala, cuyo propósito es representar las unidades hidrogeológicas, las zonas de recarga y descarga, la dirección del flujo subterráneo y las rutas por las cuales los residuos mineros abandonados pueden afectar al agua superficial y subterránea.

La zona de recarga potencial corresponde a las partes altas de la sierra, al suroeste del área, entre 2 650 y 2 955 m s.n.m. El flujo subterráneo conceptual sigue la topografía, se origina en la sierra y se dirige hacia el noreste, hacia el fondo del valle, con un nivel freático profundo y cada vez más somero conforme se aproxima al cauce y a los depósitos aluviales. En la roca carbonatada el flujo es controlado por fracturas; en el aluvión es intergranular y de corta trayectoria, con conexión hidráulica directa con el arroyo.

La descarga potencial se localiza en el fondo del valle, en el tramo bajo del arroyo Ogarrio y en los depósitos aluviales de El Potrero, donde el nivel freático se aproxima a la superficie. El perfil del cauce muestra un descenso de 2 648 m en la cabecera a 2 412 m en la salida del valle a lo largo de 2.76 km (pendiente media de 5.5 %), gradiente que favorece tanto el transporte superficial como el flujo subterráneo somero en dirección al poblado.

La fuente de contaminación es el depósito de residuos mineros abandonados, ubicado en la ladera. Se identifican tres rutas de transporte. La primera es el escurrimiento superficial y la erosión hídrica, que movilizan partículas y solutos del depósito hacia el arroyo durante los eventos de lluvia; en campo se observó drenaje ácido en la base del depósito y su aporte al cauce. La segunda es la infiltración y lixiviación a través del residuo y del material coluvial, que genera una pluma conceptual de transporte que sigue la dirección del flujo subterráneo somero. La tercera es el flujo subterráneo en el aluvión, que conecta esa pluma con el acuífero granular del valle y con la zona de descarga. Los receptores son el arroyo Ogarrio, en primer término, y aguas abajo El Potrero, tanto por la vía superficial (agua y sedimentos de cauce) como por la vía subterránea (acuífero aluvial somero utilizado por norias). La posición del depósito en la cabecera de la zona de recarga y su contacto directo con el cauce explican que ambas rutas converjan en el poblado.

El modelo es de carácter conceptual, el nivel freático y la dirección del flujo se infieren de la topografía y de la geología, no de mediciones piezométricas, y los espesores de las unidades son aproximados. Su validación requeriría la medición de niveles estáticos en norias de El Potrero, la caracterización del espesor del relleno aluvial y el muestreo de agua subterránea; sin embargo, el modelo es suficiente para soportar la evaluación de riesgo y para orientar la propuesta de manejo de residuos hacia la interrupción de las rutas de escurrimiento e infiltración en la fuente.

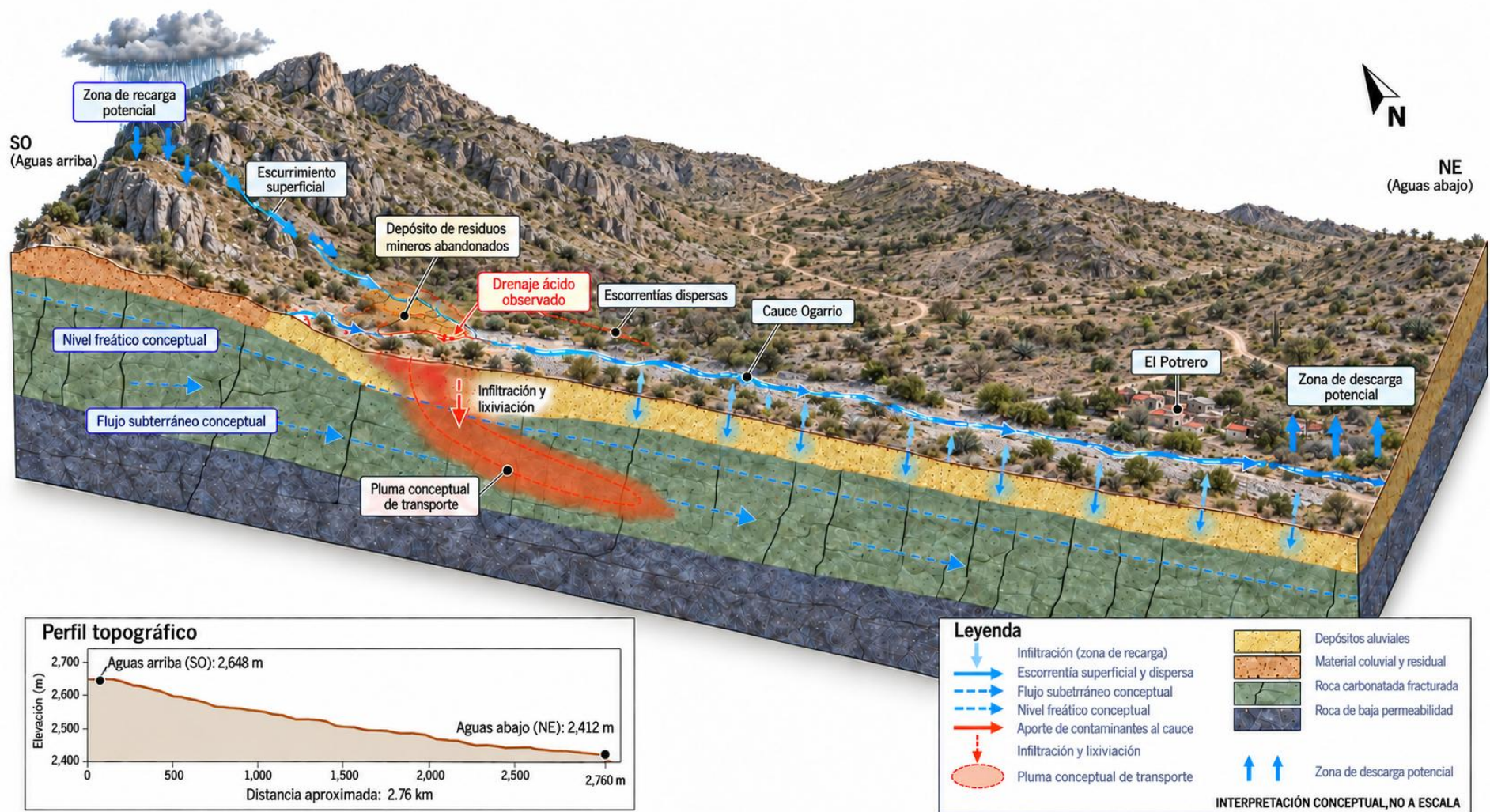


Figura 48. Modelo hidrológico conceptual del área de estudio (Elaboración propia con apoyo de herramientas de inteligencia artificial)

5. Propuesta técnica de manejo ambiental de los residuos mineros abandonados en la mina La Candelaria.

5.1. Marco normativo y conceptual para el manejo de los residuos mineros abandonados.

La caracterización geoquímica y la evaluación del riesgo desarrolladas en los capítulos anteriores demostraron que los residuos mineros abandonados de la mina La Candelaria presentan una fuente activa de contaminación para el agua superficial, tanto por su potencial de generación de drenaje ácido como por las elevadas concentraciones de elementos potencialmente tóxicos que movilizan hacia el cauce del arroyo Ogarrio. Este diagnóstico hace necesario plantear una propuesta técnica de manejo orientada, de manera prioritaria, a mitigar la afectación de los cuerpos de agua.

La propuesta se enmarca en la NOM-157-SEMARNAT-2009, que establece los elementos y procedimientos que deben considerarse al formular y aplicar los planes de manejo de residuos mineros, con el propósito de promover la prevención de la generación y la valorización de los residuos, así como su manejo integral mediante procesos, métodos y tecnologías que sean económica, técnica y ambientalmente factibles (SEMARNAT, 2011). La norma establece, además, una jerarquía de manejo que resulta directamente aplicable al presente caso: el manejo integral debe considerar en primer término la capacidad de valorización y recuperación de los residuos y, únicamente como última opción, su disposición final, la cual se limita a aquellos residuos cuya valorización o tratamiento no sea económicamente viable, tecnológicamente factible y ambientalmente adecuado (SEMARNAT, 2011).

Este marco normativo se encuentra actualmente en proceso de fortalecimiento. El 9 de septiembre de 2026 se publicó en el Diario Oficial de la Federación la Modificación de la norma, para quedar como NOM-157-SEMARNAT-2025, en la cual se reafirma el objetivo de promover la prevención de la generación y la valorización de los residuos, así como su manejo integral a través de nuevos procesos, métodos y tecnologías, e incorpora la opción de realizar un estudio integral para la caracterización de los residuos con el fin de anticipar los posibles daños ambientales (SEMARNAT, 2026). La orientación de esta actualización respalda el enfoque adoptado en el presente trabajo, en el que la caracterización geoquímica integral establece la base para el diseño de las medidas de manejo.

Conceptualmente, la jerarquía de manejo que establece la normatividad mexicana es coherente con los principios de la economía circular, paradigma que busca mantener los materiales dentro del ciclo productivo el mayor tiempo posible, reduciendo la extracción de recursos primarios y minimizando la generación de residuos y sus impactos ambientales (Ellen MacArthur Foundation, 2013; Kinnunen & Kaksonen, 2019). Aplicada a los residuos mineros, la economía circular plantea que los terreros y demás residuos no deben concebirse únicamente como pasivos ambientales, sino también como reservorios potenciales de recursos, dado que con frecuencia contienen concentraciones de metales valorizables que no fueron recuperados con las tecnologías de beneficio de su época (Lottermoser, 2010; Kinnunen & Kaksonen, 2019).

En este contexto, la presente propuesta técnica aborda dos dimensiones complementarias del manejo de los residuos. En primer lugar, siguiendo la jerarquía establecida por la normatividad, se explora el potencial de valorización de los residuos bajo los principios de la economía circular, considerando las concentraciones de elementos de interés económico identificadas en la caracterización. En segundo lugar, se plantean las estrategias de mitigación orientadas a reducir la generación de drenaje ácido y la movilización de elementos potencialmente tóxicos hacia el arroyo, objetivo que establece la prioridad ambiental del presente trabajo. Para sustentar ambas dimensiones se integran los resultados del experimento de manejo desarrollado en la celda de encapsulamiento (celda 4) y los análisis realizados por un laboratorio externo, discutidos en los apartados siguientes.

5.2. Valorización por recuperación de metales en residuos mineros abandonados de la mina La Candelaria

Con el propósito de soportar la factibilidad de recuperación de los metales contenidos en los residuos mineros abandonados, se recurrió a dos técnicas analíticas complementarias, cuya combinación permite una cuantificación más robusta y confiable del contenido metálico. La primera fue la espectrometría de absorción atómica (EAA), aplicada a las muestras de terrero previamente pulverizadas y preparadas, mediante la cual se determinó el contenido de metales de interés económico (Ag, Pb, Cu y Zn). La segunda consistió en un análisis multielemental realizado por el laboratorio externo ACTLABS, que integró la activación neutrónica instrumental (INAA) y la digestión semi-total con determinación por espectrometría de emisión óptica y de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES e ICP-MS).

Las técnicas que se utilizaron por el laboratorio externo se diferencian por el tipo de contenido metálico que cuantifican. Los análisis por ICP-OES (TD-ICP) e ICP-MS (TD-MS) se realizaron

a partir de una digestión con cuatro ácidos (clorhídrico, nítrico, perclórico y fluorhídrico), las cuales son capaces de disolver la mayor parte de la matriz. Por su parte, la activación neutrónica instrumental (INAA) es una técnica no destructiva que produce concentraciones totales de los metales, no requiere disolución previa de la muestra, por lo que resulta adecuada para cuantificar elementos como la plata y el oro en matrices complejas (Hoffman, 1992).

Emplear estas técnicas de forma independiente obedece a un criterio de verificación analítica, la absorción atómica permite una cuantificar de forma directa los metales de interés, mientras que la combinación de la digestión (ICP-OES/ICP-MS) y la activación neutrónica (INAA) puede ofrecer una determinación multielemental de mayor alcance y sensibilidad, que abarca tanto los elementos mayoritarios como los presentes en concentraciones traza (Hoffman, 1992; Lottermoser, 2010). Distinguir entre una y otra, resulta pertinente para el análisis de factibilidad, ya que la fracción de metal recuperable dependerá del método de extracción y de la mineralogía que hospeda a cada elemento. La relación entre los resultados de las distintas técnicas refuerza la confiabilidad de los contenidos metálicos determinados y, con ello, la seguridad de la evaluación del potencial de recuperación.

5.2.1. Resultados por espectrometría de absorción atómica (EAA)

Los resultados revelan contenidos elevados de los cinco metales analizados. El plomo es el elemento más abundante, se detectan concentraciones que oscilan entre 9,100 y 25,450 mg/kg y una marcada similitud en la mayoría de las muestras, lo que representa un contenido metálico considerable desde la perspectiva de una recuperación económica. El zinc es el segundo elemento en abundancia, con valores de entre 2,350 y 13,050 mg/kg, seguido del antimonio, que alcanza concentraciones de 154.5 a 794.5 mg/kg, y del cobre, que se mantiene en un rango de 217 a 870 mg/kg. La plata, aunque está presente en concentraciones menores (102 a 222.5 mg/kg), es un elemento de mayor valor económico unitario y, junto con el antimonio, se clasifican como materia prima crítica, representan relevancia para la valorización del residuo.

La magnitud y la consistencia de estos contenidos sugieren que los terreros de la mina La Candelaria conservan una fracción metálica aprovechable, que no fue recuperada por las tecnologías de beneficio de la época en que se generaron. Estos valores son comparables, e incluso superiores, a los reportados en estudios recientes que han evaluado la revalorización de residuos mineros con enfoque de economía circular; por ejemplo, en los residuos de jales mineros de La Ciénega, Perú, se reportaron concentraciones medias de 2,293 mg/kg de Pb, 719 mg/kg de Zn y 98 mg/kg de Cu como base para su evaluación como recurso secundario (Cotrino-Teatino &

Marquina-Araujo, 2025). El hecho de que las concentraciones determinadas en La Candelaria superen esos valores respalda el interés de considerar estos residuos como una fuente secundaria potencial de metales.

Tabla 10. Resultados del análisis realizado por Espectrometría de Absorción Atómica, en el Laboratorio Químico del Instituto de Metalurgia de la UASLP.

Muestra	Ag	Pb	Cu	Zn	Sb
	<i>[mg/kg]</i>				
CAT-TRR-ZA	148.80	21,000.00	860.00	11,000.00	794.50
CAT-TRR-ZB	222.50	22,600.00	217.00	9,950.00	362.00
CAT-TRR-ZC	154.05	22,050.00	800.00	11,150.00	479.00
CAT-TRR-ZD	187.50	21,750.00	765.00	13,050.00	741.50
CAT-TRR-ZE	115.00	18,500.00	695.00	8,500.00	491.00
CAT-TRR-ZF	123.00	9,100.00	219.50	4,500.00	154.50
CAT-TRR-ZG	119.50	10,600.00	381.50	2,350.00	643.00
CAT-TRR-ZH	102.05	25,450.00	870.00	10,600.00	442.00
CAT-TRR-ZI	127.50	17,950.00	790.00	11,200.00	580.50

Poder determinar el contenido metálico es el primer paso para evaluar la factibilidad de recuperación. El aprovechamiento efectivo va a depender de factores adicionales, como la ley mínima explotable de cada metal, la mineralogía que caracteriza a los elementos, que es determinante para seleccionar el método de extracción, la eficiencia de recuperación alcanzable y los costos asociados al proceso. La existencia de Ag, Pb, Cu Zn y Sb, coherente con la mineralización polimetálica del yacimiento, abre la posibilidad de una recuperación conjunta mediante procesos de flotación o hidrometalúrgicos, tecnologías que han demostrado su aplicabilidad en la revalorización de residuos sulfurados de plomo-zinc (Araya et al., 2021). La evaluación detallada de estas alternativas, que excede el alcance del presente trabajo, representa una línea de investigación necesaria para abordar la viabilidad técnica y económica de la recuperación.

5.2.2. Resultados de laboratorio externo ACTLABS

Los resultados del análisis multielemental realizado por el laboratorio externo ACTLABS se presentan en la Tabla 11, expresados como contenido en el residuo (mg/kg). Estos valores confirman y complementan los obtenidos por absorción atómica. La plata presentó concentraciones de entre 85 y 326 mg/kg, el cobre de 243 a 966 mg/kg, el zinc de 1,680 a 7,850 mg/kg y el antimonio de 238 a 1,190 mg/kg, en rangos coincidentes con los determinados por

absorción atómica. Esta correspondencia entre dos métodos analíticos independientes refuerza la confiabilidad de los contenidos metálicos reportados.

En el caso del plomo, el laboratorio reportó valores superiores a 5,000 mg/kg en las diez muestras, esta cifra corresponde al límite superior de cuantificación del método. Las determinaciones por absorción atómica que sí cuantificaron el plomo por encima de ese umbral, indican que su contenido real alcanza valores de entre 9,100 y 25,450 mg/kg, e incluso superiores, lo que confirma al Pb como el elemento más abundante del conjunto y el de mayor contenido metálico recuperable por volumen.

Tabla 11. Resultados del análisis realizado por el laboratorio externo ACTLABS por las técnicas ICP-OES (TD-ICP), ICP-MS (TD-MS) y (ICP-OES/ICP-MS) y la activación neutrónica (INAA).

Muestra	Ag	Pb	Cu	Zn	Sb
	mg/kg				
CAT-TRR-ZA	178.	> 5,000	922	5,940	1,190
CAT-TRR-ZB	166	> 5,000	264	5,690	464
CAT-TRR-ZC	174	> 5,000	834	5,820	674
CAT-TRR-ZD	206	> 5,000	855	7,850	798
CAT-TRR-ZE	117	> 5,000	753	4,970	600
CAT-TRR-ZF	85	> 5,000	243	2,800	238
CAT-TRR-ZG	146	> 5,000	493	1,680	743
CAT-TRR-ZH	159	> 5,000	935	5,970	729
CAT-TRR-ZI	326	> 5,000	928	6,960	678
CAT-TRR-ZJ	129	> 5,000	966	3,350	756

El conjunto de resultados obtenidos por ambas técnicas confirma que los terreros de la mina La Candelaria conservan contenidos apreciables de plata, plomo, cobre, zinc y antimonio.

La presencia de estos cinco metales en concentraciones significativas, se relaciona con la mineralización del yacimiento y con las asociaciones geoquímicas determinadas, mantiene la pertinencia de considerar estos residuos como una fuente secundaria potencial de metales, por lo que su recuperación podría contribuir tanto a la sustentabilidad económica de las acciones de manejo como a la reducción de la carga contaminante del residuo. La viabilidad técnica y económica de esta recuperación, requerirá estudios metalúrgicos y de factibilidad específicos que exceden el alcance del presente trabajo.

Los cinco elementos identificados como de interés económico en los residuos tienen aplicaciones industriales relevantes y un valor de mercado que respalda la recuperación:

Plata (Ag). Es el metal precioso de mayor valor unitario. Además de su uso tradicional en joyería, orfebrería y acuñación, la plata es un insumo estratégico para la industria tecnológica moderna,

es el mejor conductor eléctrico y térmico conocido, lo que la hace indispensable en electrónica, contactos eléctricos y, de manera creciente, en la fabricación de paneles fotovoltaicos. En los residuos analizados, se presenta en concentraciones menores (hasta 326 mg/kg), pero su alto valor la convierte en un incentivo económico.

Plomo (Pb). Es el más abundante en los residuos (hasta más de 25,000 mg/kg). Su principal aplicación mundial es la fabricación de baterías de plomo-ácido, empleadas en el sector automotriz y en sistemas de almacenamiento de energía; también se utiliza en aleaciones, blindajes contra radiación y protección eléctrica. Dada su elevada concentración, el plomo representa el mayor contenido metálico recuperable por volumen.

Cobre (Cu). Es uno de los metales industriales de mayor demanda global, considerado un indicador de la actividad económica. Su excelente conductividad eléctrica lo hace esencial en la industria eléctrica y electrónica, la construcción, y de forma creciente en las tecnologías de electromovilidad y energías renovables, que han intensificado su demanda. En los residuos alcanza concentraciones de hasta 966 mg/kg.

Zinc (Zn). Es el segundo elemento más abundante en los residuos (hasta 13,050 mg/kg). Su principal uso es el galvanizado para la protección del acero contra la corrosión, además de la producción de aleaciones (como el latón), productos químicos y aplicaciones en la industria farmacéutica y de fertilizantes.

Antimonio (Sb). Es, en el contexto actual, el elemento con el argumento económico y estratégico más relevante. Se clasifica como materia prima crítica por Estados Unidos y la Unión Europea, el antimonio es indispensable en la fabricación de retardantes de flama (su principal uso), baterías de plomo-ácido, municiones, semiconductores y vidrio solar, aplicaciones en las que resulta difícilmente sustituible (USGS, 2026; European Commission, 2023). Su mercado ha experimentado una fuerte tensión, tras las restricciones de exportación impuestas por China, principal productor mundial en 2024, su precio se multiplicó varias veces, alcanzando máximos históricos cercanos a los 60,000 USD por tonelada hacia 2025-2026 (USGS, 2026). Dado que México no figura entre los grandes productores y que la demanda supera crecientemente a la oferta, el antimonio contenido en estos residuos (hasta 1,190 mg/kg) representa una oportunidad de valorización particularmente atractiva.

Con el fin de dimensionar el potencial económico de los residuos, sus leyes metálicas se compararon con las de dos grandes proyectos mineros polimetálicos actualmente en operación en México (Tabla 12). Considerando las equivalencias entre unidades (1 mg/kg = 1 g/t; 1 % = 10 000 mg/kg), los residuos de la mina La Candelaria presentan una ley media de plata de aproximadamente 168 g/t con valores de hasta 326 g/t, superior a la ley reportada por Peñasquito

(34.24 g/t), la mayor operación productora de oro y plata de México, y comparable a la de Fresnillo (152 g/t), considerada la mina de plata primaria más importante del mundo. De igual manera, la ley media de plomo de los residuos (~1.8 %) supera la de ambos proyectos (0.35 % en Peñasquito y 1.31 % en Fresnillo), mientras que la ley de zinc, aunque menor, se mantiene en un rango apreciable. Estas cifras evidencian que, en términos de ley, los residuos de La Candelaria contienen concentraciones de plata y plomo equiparables o superiores a las de yacimientos primarios que se explotan de forma rentable, lo que respalda la pertinencia de considerarlos como una fuente secundaria de metales con potencial de valorización.

Tabla 12. Comparación de las leyes metálicas de los residuos mineros de la mina La Candelaria con proyectos mineros en operación en México.

Origen	Proyecto	Productos	Ag [g/ton]	Pb [%]	Zn [%]
RMA La Candelaria	Terreros	Ag, Pb, Cu, Zn, Sb	85–326 (media ~168)	0.9–2.5 (media ~1.8)	0.17–0.79 (media ~0.55)
Newmont	Peñasquito, México	Au, Ag, Pb, Zn	34.24	0.35	0.81
Fresnillo plc	Fresnillo	Ag (Pb, Zn subprod.)	152	1.31	2.83

Notas:

Equivalencias aplicadas: 1 mg/kg = 1 g/ton (Ag); 1 % = 10,000 mg/kg (Pb, Zn).

RMA de La Candelaria: rangos (mín.–máx.) y media de las muestras CAT-TRR-ZA a ZJ. El Pb se expresa en % a partir de los valores reales por AA (9,100–25,450 mg/kg), ya que ACTLABS lo reportó como ">5,000 mg/kg" (límite superior del método). El Zn corresponde a los datos de ACTLABS (1,680–7,850 mg/kg).

Las leyes de Peñasquito y Fresnillo corresponden a datos de reserva de 2024 reportados por las empresas.

Fuentes:

Newmont Corporation (2025). Fourth Quarter and Full Year 2024 Results. <https://www.newmont.com>

Fresnillo plc (2025). Annual Report and Accounts 2024. <https://www.fresnilloplc.com>

Con base en la comparación anterior, es posible afirmar que existe un potencial de recuperación de metales de los residuos de la mina La Candelaria, aunque su confirmación está condicionada a diversos factores. Un aspecto favorable, y que representa la principal ventaja de estos residuos a diferencia de un yacimiento primario, es que el material ya se encuentra extraído, fragmentado y depositado en superficie. Las operaciones mineras con las que se compararon las leyes de La Candelaria (Peñasquito y Fresnillo) incorporan en sus costos las etapas de exploración, desarrollo, extracción y trituración del mineral, que representan una fracción significativa del costo total de producción. En el caso de los terreros, estas etapas ya fueron realizadas en su momento, por lo que el aprovechamiento del material evitaría los costos asociados a la extracción.

Aunque, existen áreas de oportunidad que deben evaluarse antes de considerar viable la recuperación. La principal es el volumen disponible, a diferencia de los grandes yacimientos, cuyo tonelaje justifica las economías de escala que sustentan su rentabilidad, el volumen

acumulado en los terreros podría resultar limitado y poco atractivo para el sector minero convencional. A ello se suma la necesidad de determinar la recuperación metalúrgica real alcanzable, es decir, la proporción de cada metal que efectivamente podría extraerse mediante los procesos de beneficio aplicables (flotación, lixiviación u otros), la cual depende de la mineralogía que guarda a los elementos y del grado de alteración de las fases, aspectos ya caracterizados en este trabajo.

Por lo anterior, la determinación de la factibilidad de recuperación requiere una evaluación integral de costo-beneficio que contemple, por un lado, el valor de los metales contenidos estimado a partir de sus leyes, el tonelaje disponible y los precios de mercado, y, por otro, los costos de las etapas necesarias para su aprovechamiento, incluidos el procesamiento, la recuperación metalúrgica y la gestión ambiental de los residuos resultantes. Dicha evaluación, que excede el alcance del presente trabajo, representa una línea de investigación necesaria para confirmar si el aprovechamiento de estos residuos es económicamente viable, además de ambientalmente conveniente, en el marco de la valorización que promueve la norma mexicana y los principios de la economía circular.

5.3. Propuesta de disposición final de los residuos mineros abandonados de la mina La Candelaria.

Como alternativa de control y mitigación de la contaminación asociada a la liberación de EPT y a la generación de drenaje ácido, y en apego al enfoque de manejo integral que promueve la NOM-157-SEMARNAT-2009, se desarrolló un experimento de disposición de residuos en celda de humedad. La prueba se diseñó combinando dos muestras de comportamiento geoquímico diferente, la muestra CAT-TRR-ZB, que fue caracterizada por un elevado potencial de generación de acidez ($PA = 346.25 \text{ kg CaCO}_3/\text{t}$) y una capacidad de neutralización nula, y la muestra CAT-TRR-ZH, que presentó el mayor potencial de neutralización ($PN = 172.6 \text{ kg CaCO}_3/\text{t}$).

El arreglo experimental consistió en disponer el material en tres capas continuas, una capa base de muestra ZH, una capa intermedia de muestra ZB y una capa superior de muestra ZH (Figura 49), de modo que el residuo neutralizante confinara al residuo generador de acidez. Bajo esta disposición, el agua aportada en cada ciclo infiltra primero el material neutralizante, luego el generador y nuevamente el neutralizante antes de drenar, buscando favorecer la mitigación de la acidez producida.

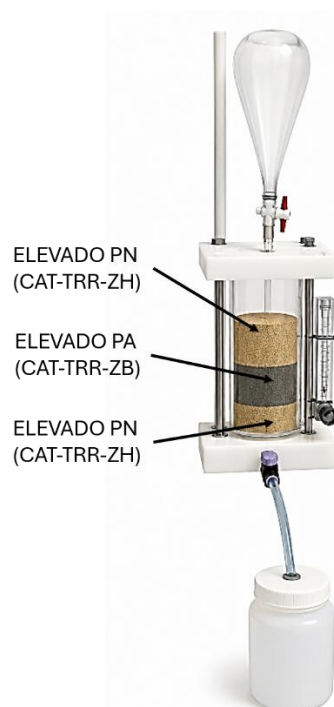


Figura 49. Ilustración de la celda con las muestras: CAT-TRR-ZB y CAT-TRR-ZH.

Las cantidades de cada muestra colocadas en la celda se determinaron mediante una balance de los respectivos PA y PN de cada muestra obtenidos de las pruebas de balance ácido-base, con el objetivo de que la mezcla cumpliera el criterio establecido en el Cuadro 3 de la NOM-157-SEMARNAT-2009, es decir, una Relación de Potencial de Neutralización ($RPN = PN/PA$) igual a 3, de modo que el potencial de neutralización aportado por la muestra CAT-TRR-ZH fuera suficiente para contrarrestar el potencial de acidez de la muestra CAT-TRR-ZB. La proporción de masas se calculó mediante la expresión (13).

$$m_{ZH} / m_{ZB} = (RPN \times PA_{ZB}) / PN_{ZH} \quad (13)$$

donde m_{ZH} y m_{ZB} son las masas de cada muestra, PA_{ZB} es el potencial de acidez de la muestra CAT-TRR-ZB (346.25 kg $CaCO_3/t$), PN_{ZH} es el potencial de neutralización de la muestra CAT-TRR-ZH (172.6 kg $CaCO_3/t$) y RPN es la relación objetivo.

La aplicación de esta expresión arrojó una proporción aproximada de 6:1 entre el material neutralizante (CAT-TRR-ZH) y el material generador de acidez (CAT-TRR-ZB). A partir de esta proporción, y considerando una masa total de 1 kg de residuo colocada en la celda, se dispusieron 858 g de muestra CAT-TRR-ZH y 142 g de muestra CAT-TRR-ZB. El material se colocó en tres

capas continuas, una capa base de CAT-TRR-ZH, una capa intermedia de CAT-TRR-ZB y una capa superior de CAT-TRR-ZH, repartiendo el material neutralizante en las dos capas externas (429 g cada una), de manera que el residuo generador de acidez quedara confinado por el material con capacidad de neutralización. Esta configuración favorece que el agua aportada en cada ciclo atravesase primero el material alcalinizante, después el generador y nuevamente el neutralizante antes de drenar, promoviendo la disminución de la acidez producida. La celda se sometió a ciclos semanales de aire seco y húmedo y un día de muestreo de lixiviado, registrando en cada uno los parámetros indicadores del proceso en el lixiviado.

5.3.1. Resultados de potencial de generación de drenaje ácido en celda de encapsulamiento

El comportamiento del pH en la celda de encapsulamiento (Figura 50) evidencia la efectividad de la estrategia de neutralización. Al inicio del ensayo, el lixiviado presentó un pH ácido (3.8 en la primera semana), el cual se atribuye a la oxidación inicial de los sulfuros presentes en la muestra CAT-TRR-ZB. Sin embargo, a diferencia de la celda que contenía únicamente la muestra ZB, cuyo pH se mantuvo fuertemente ácido (entre 1.5 y 2.9) durante todo el ensayo, en la celda de encapsulamiento el pH ascendió de manera progresiva a lo largo de las primeras semanas y se estabilizó en valores entre 6.5 y 7.0, hacia el final de la prueba.

Esta evolución demuestra que la capacidad de neutralización aportada por la muestra CAT-TRR-ZH fue suficiente para contrarrestar la acidez generada por la muestra CAT-TRR-ZB y mantener en un intervalo de pH cercano a la neutralidad. El incremento del pH durante las primeras semanas refleja la disolución progresiva de las fases carbonatadas de la muestra neutralizante, principalmente la calcita, que atenuó la acidez producida por la oxidación de los sulfuros. La estabilización posterior en condiciones neutralizantes indica que se alcanzó un equilibrio entre la generación y la neutralización de acidez.

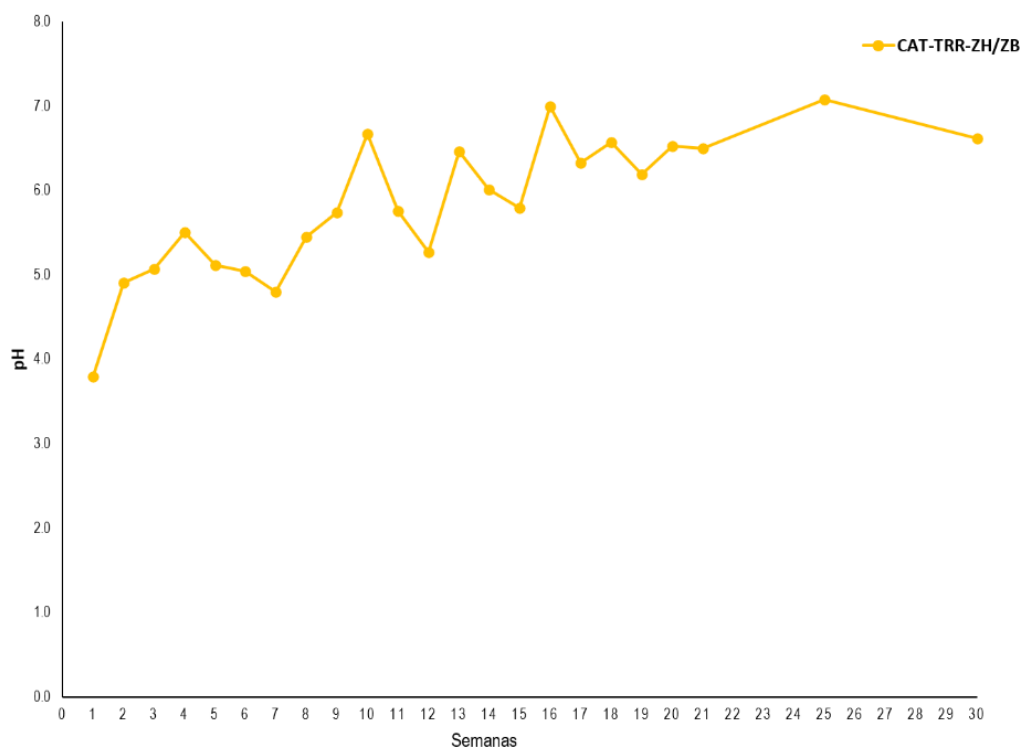


Figura 50. Resultados de pH en la celda de encapsulamiento (muestras CAT-TRR-ZB y CAT-TRR-ZH).

En cuanto al potencial de óxido-reducción (Eh) en la celda de encapsulamiento (Figura 51) presentó una evolución relacionada con la neutralización observada en el pH. Al inicio del ensayo, el lixiviado registró valores de Eh elevados (375 mV), característicos de un ambiente oxidante. A partir de la primera semana, el Eh descendió hasta estabilizarse, desde la semana 6 aproximadamente, en un intervalo menor, entre 160 y 195 mV.

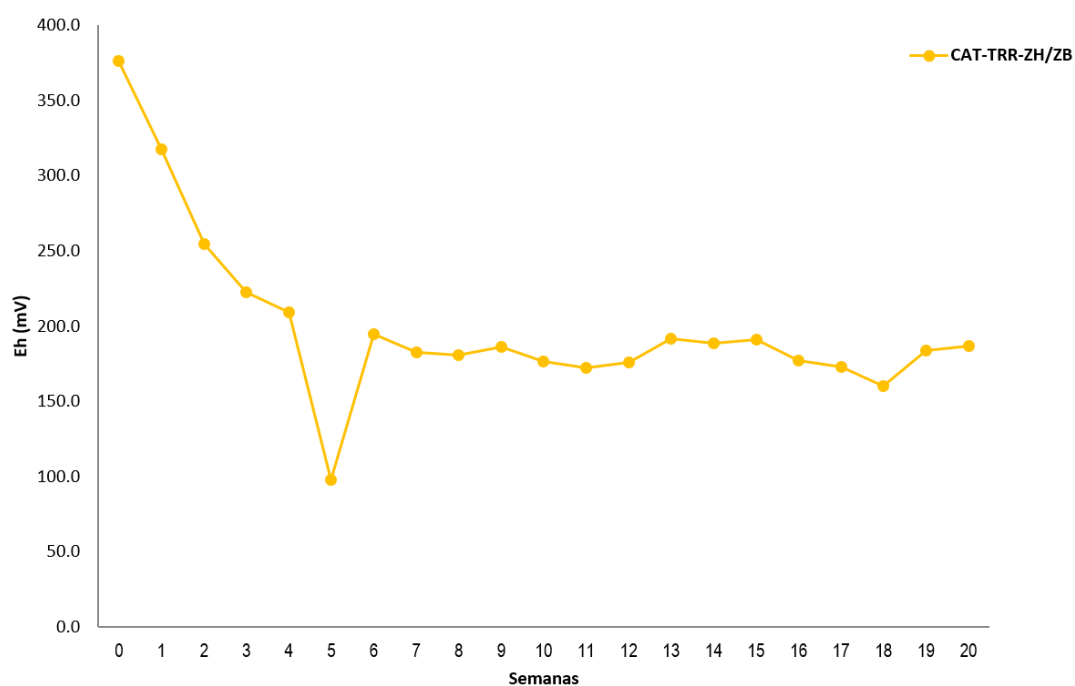


Figura 51. Evolución del Eh en los lixiviados de la celda de encapsulamiento (muestras CAT-TRR-ZB y CAT-TRR-ZH).

Posteriormente, la tasa de producción de hierro (Figura 52) representa uno de los indicadores más claros de la eficiencia de la estrategia de neutralización. Al inicio del ensayo, la liberación de hierro fue elevada (125 mg/L en la primera medición), asociada a la oxidación inicial de los sulfuros de la muestra CAT-TRR-ZB. A partir de ese momento, la tasa descendió de manera drástica, disminuyendo hasta estabilizarse, desde la semana 7 aproximadamente, en valores muy bajos de 0.03 a 0.1 mg/L.

La marcada reducción observada en esta celda se explica por el control que ejerce el pH sobre la solubilidad del hierro, al elevarse el pH a valores neutros por acción del material neutralizante, el hierro disuelto, principalmente en forma de Fe^{3+} , precipita como oxihidróxidos y deja de movilizarse en el lixiviado (Nordstrom & Alpers, 1999; Blowes et al., 2014).

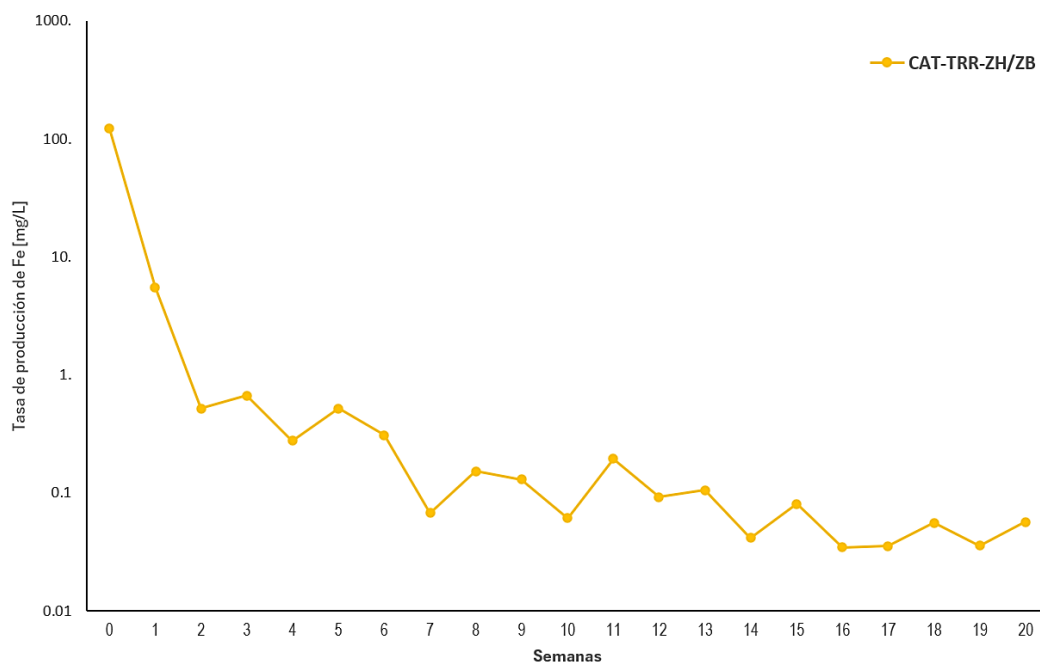


Figura 52. Tasa de producción de Fe en los lixiviados de la celda de encapsulamiento (muestras CAT-TRR-ZB y CAT-TRR-ZH).

En cuanto a la producción acumulada de hierro, presenta un ligero incremento durante la primera semana, de aproximadamente 122 a 127 mg/L, seguido de una estabilización prácticamente completa, manteniéndose en torno a 130 mg/L durante el resto del ensayo (Figura 53). La estabilización de la curva acumulada refleja que se alcanzó una condición en la que la liberación de hierro quedó efectivamente controlada, en relación con la interrupción del ciclo de oxidación de sulfuros que sustenta la generación de drenaje ácido (Nordstrom & Alpers, 1999; Blowes et al., 2014).

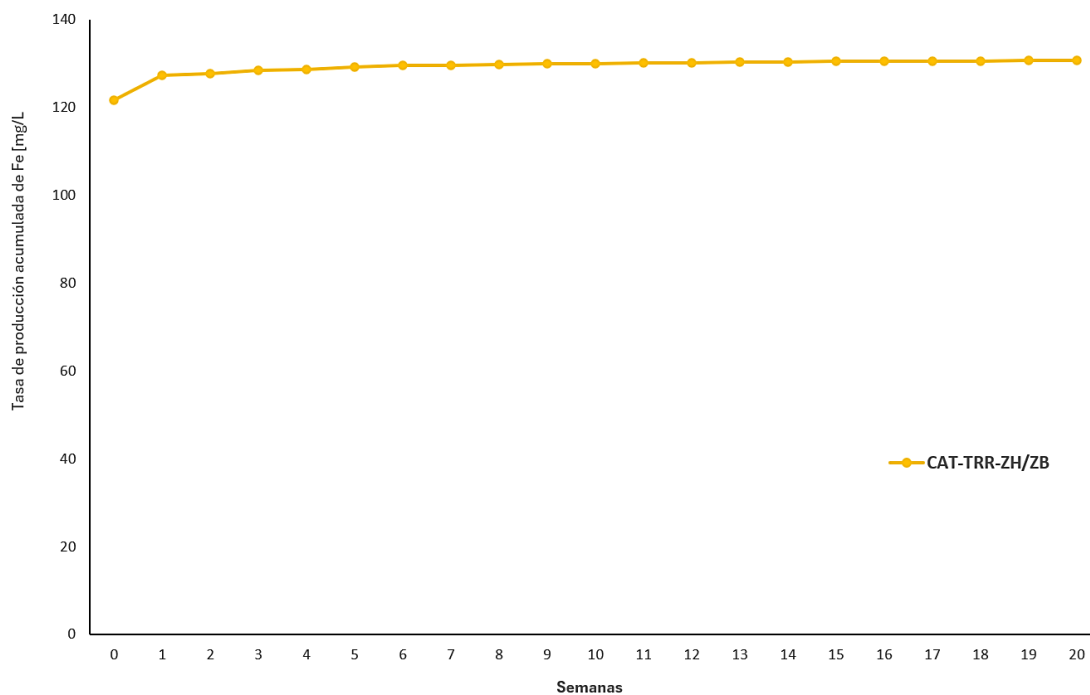


Figura 53. Tasa de producción acumulada de Fe en los lixiviados de la celda de encapsulamiento (muestras CAT-TRR-ZB y CAT-TRR-ZH).

La tasa de producción de sulfato (Figura 54) evidencia una atenuación notable de la oxidación de sulfuros respecto a las celdas generadoras. El valor inicial fue comparativamente bajo (4,000 mg/kg en la primera semana) y descendió con rapidez hacia la segunda semana, manteniéndose posteriormente en valores bajos, en general inferiores a 2,000 mg/kg, durante el resto del ensayo. Este comportamiento contrasta con el de las celdas que contenían únicamente las muestras generadoras (CAT-TRR-ZB y CAT-TRR-ZD), cuyas tasas iniciales de producción de sulfato alcanzaron valores de 27,000 y 49,000 mg/kg, respectivamente.

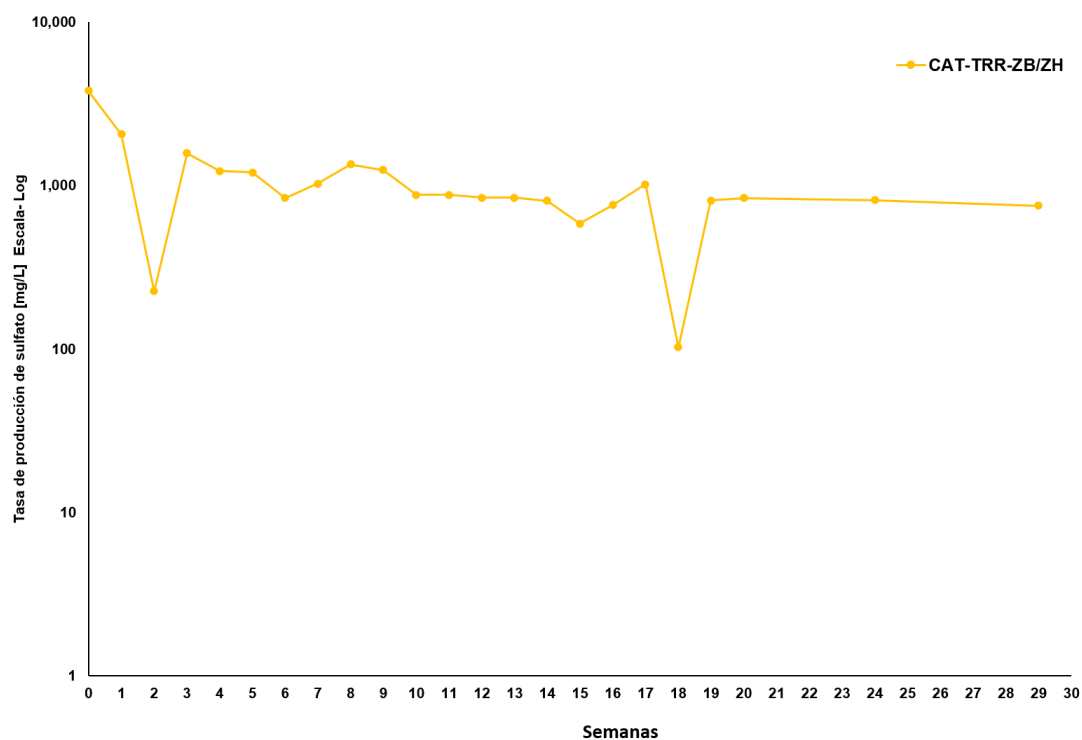


Figura 54. Evolución la tasa de producción semanal de Sulfato en los lixiviados de la celda de encapsulamiento (muestras CAT-TRR-ZB y CAT-TRR-ZH).

La producción acumulada de sulfato (Figura 55) presenta un incremento gradual y sostenido a lo largo del ensayo, hasta alcanzar aproximadamente 24,500 mg/kg al término de las 29 semanas, con una ligera tendencia a la estabilización en los ciclos finales. Aunque la curva mantiene una pendiente positiva que indica la oxidación de sulfuros, no se detuvo por completo. La celda acumuló un sulfato total del orden de una cuarta a una sexta parte del liberado por las celdas de CAT-TRR-ZB y CAT-TRR-ZD.

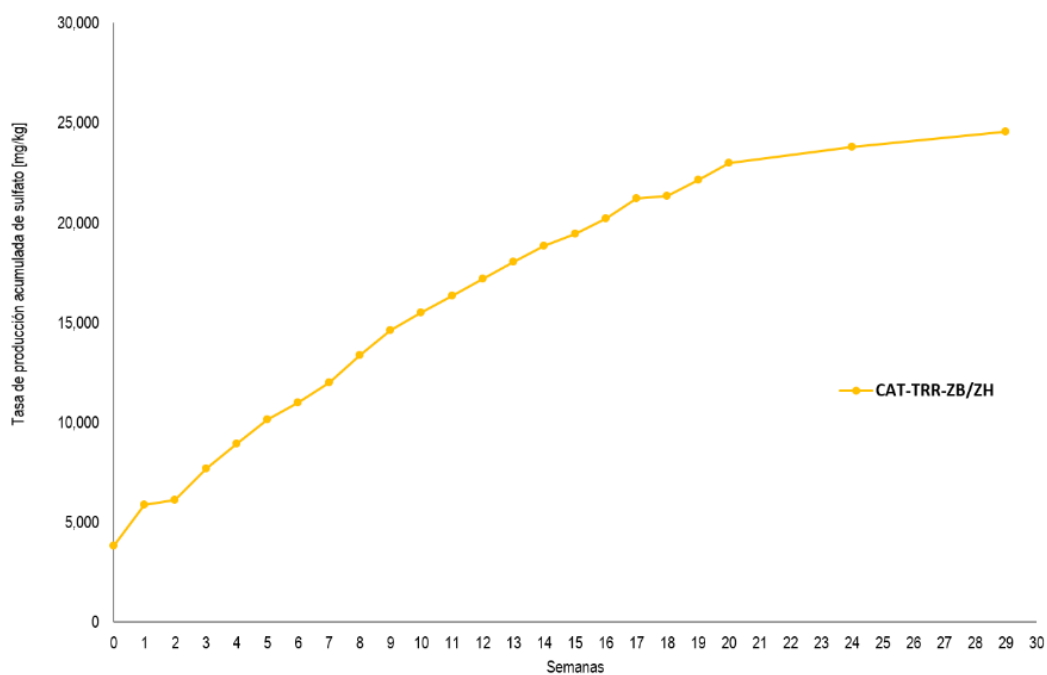


Figura 55. Tasa de producción acumulada de Sulfato en los lixiviados de la celda de encapsulamiento (muestras CAT-TRR-ZB y CAT-TRR-ZH).

La CE (Figura 56) presentó un valor inicial moderado ($7,500 \mu\text{S}/\text{cm}$ en la primera semana), seguido de un descenso rápido durante las primeras semanas y se estabilizó en valores bajos, entre $1,000$ y $2,500 \mu\text{S}/\text{cm}$, durante el resto de la prueba. Dado que la conductividad eléctrica es un indicador de la carga iónica total disuelta en el lixiviado, su reducción señala una menor movilización de iones, principalmente sulfatos y metales, como consecuencia de la neutralización.

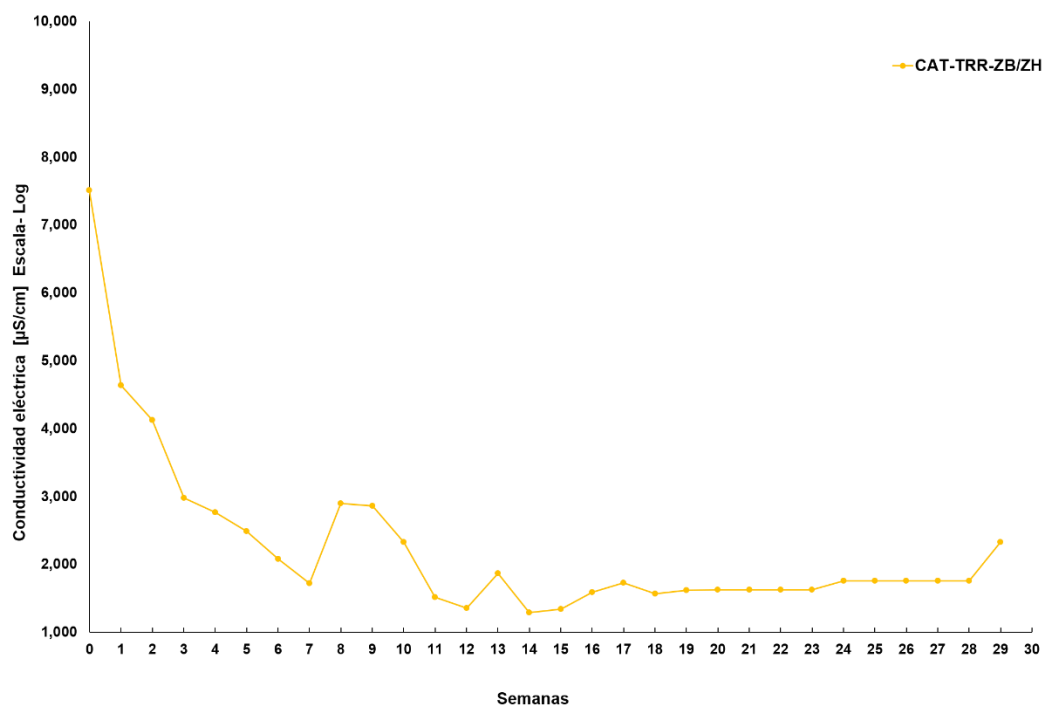


Figura 56. Evolución de la Conductividad Eléctrica de los lixiviados de la celda de encapsulamiento (muestras CAT-TRR-ZB y CAT-TRR-ZH).

La tasa de producción de calcio (Figura 57) se mantuvo elevada y se sostuvo durante los ciclos semanales, con valores que oscilaron entre 200 y 450 mg/L, pero sin una tendencia clara a disminuir. Esta liberación continua de calcio es la evidencia directa del mecanismo de neutralización, ya que el calcio procede de la disolución de las fases carbonatadas principalmente la calcita.

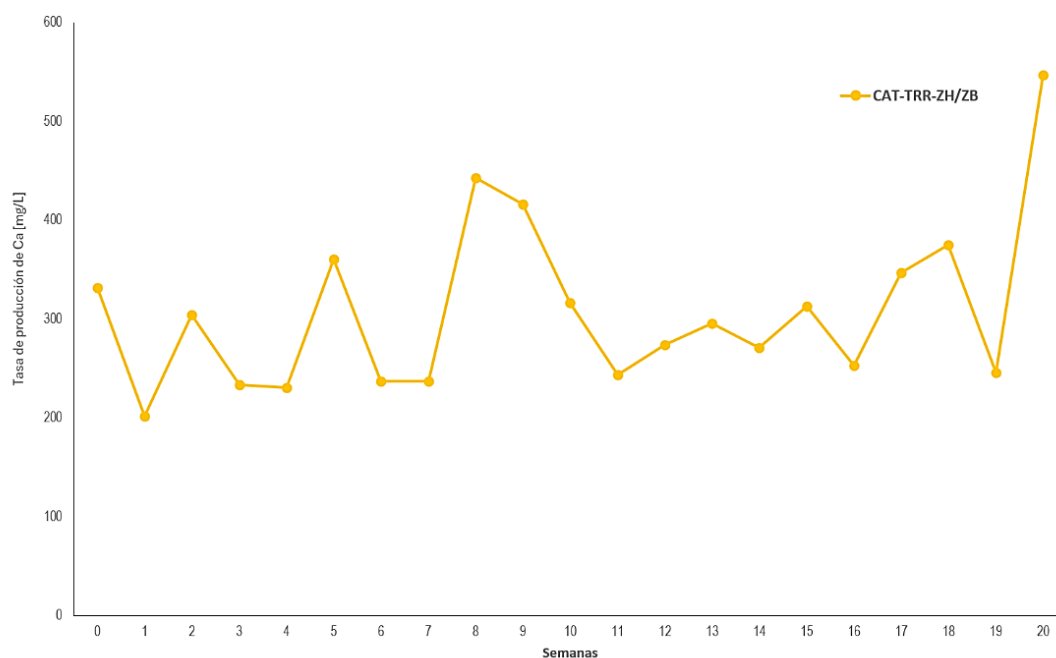


Figura 57. Evolución la tasa de producción semanal de Calcio en los lixiviados de la celda de encapsulamiento (muestras CAT-TRR-ZB y CAT-TRR-ZH).

La producción acumulada de calcio (Figura 58) muestra un incremento que se mantiene y se observa prácticamente lineal a lo largo de todo el ensayo, alcanzando 6,500 mg/L al término de las 20 semanas, sin evidencia de estabilización. Esta tendencia ascendente y constante confirma que la disolución del material carbonatado de la muestra neutralizante se mantuvo activa de manera ininterrumpida durante todo el periodo evaluado.

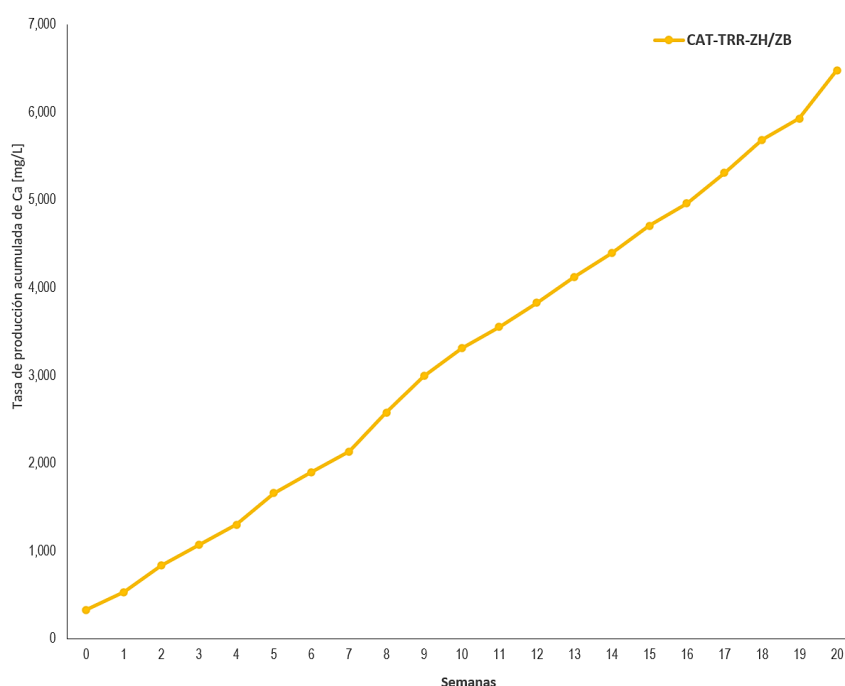


Figura 58. Tasa de producción acumulada de Calcio en los lixiviados de la celda de encapsulamiento (muestras CAT-TRR-ZB y CAT-TRR-ZH).

El método experimental aplicado en la celda de encapsulamiento demostró que la disposición de un material generador de acidez (CAT-TRR-ZB) con un material de elevada capacidad de neutralización (CAT-TRR-ZH), en una proporción calculada partiendo del balance ácido-base conforme al criterio de la NOM-157-SEMARNAT-2009, es una alternativa viable y eficiente para el control del drenaje ácido de mina.

Los parámetros evaluados a lo largo de los ciclos, describió, de manera consistente y complementaria, la efectividad de esta estrategia, el pH ascendió desde valores ácidos iniciales hasta estabilizarse en condiciones neutras (6.5- 7.0), el potencial de óxido-reducción disminuyó hacia condiciones menos oxidantes, y la liberación de hierro, sulfato y carga iónica total se redujo de forma sustancial respecto a las celdas que contenían únicamente los residuos generadores.

Estos resultados demuestran que no solo se neutralizó la acidez ya generada, sino que actuó sobre la raíz del proceso, al restringir la oxidación de los sulfuros, al mantenerse valores de pH neutros, el hierro precipitó como oxihidróxidos, y perdió su papel como agente oxidante de la piritita, además, se vio interrumpido el ciclo de generación de acidez. La liberación sostenida de calcio, por su parte, que el mecanismo de neutralización se mantuvo activo durante todo el periodo evaluado, gracias a la disolución progresiva del material carbonatado aportado por la muestra CAT-TRR-ZH.

Desde la perspectiva del manejo ambiental, y en cumplimiento con la valorización y el manejo integral que promueve la NOM-157-SEMARNAT-2009, la disposición final controlada de un residuo minero, representa una medida de mitigación técnicamente viable y de bajo costo, es posible aprovechar la heterogeneidad geoquímica de los residuos siempre que se haga una caracterización que permita conocer la mineralogía e identificar los materiales generadores de drenaje ácido y aquellos con capacidad neutralizante.

Sin embargo, al aplicar esta estrategia a escala real requiere considerar evaluar la neutralización a largo plazo, dado que la reserva alcalina se consume de manera progresiva, como se evidenció en el crecimiento sostenido de la liberación de calcio. Por ello, el diseño de una aplicación en campo deberá garantizar una proporción de material neutralizante suficiente para sostener el control de la acidez durante toda la vida útil del depósito, así como verificar, mediante el monitoreo de los elementos potencialmente tóxicos, que la neutralización se vuelva efectivamente en una menor movilización de todos los metales de interés.

6. Conclusiones y recomendaciones

El presente trabajo cumplió con el objetivo de evaluar geoquímicamente los residuos mineros abandonados de la mina La Candelaria y de proponer una alternativa de manejo encaminada a prevenir la contaminación del agua superficial. La caracterización realizada permitió comprender el comportamiento geoquímico de los terreros, dimensionar el riesgo que representan para el arroyo Ogarrio y plantear medidas de mitigación y aprovechamiento soportadas con evidencia experimental.

Caracterización geoquímica y mineralógica. Los terreros están formados por una matriz dominada por cuarzo, silicatos y calcita, con sulfuros como piritita y esfalerita, y una amplia presencia de fases secundarias de alteración (yeso, jarosita, plumbojarosita, anglesita, cerusita y beudantita). Esta característica mineralógica constituye evidencia directa de un proceso de oxidación de sulfuros avanzado. Los elementos potencialmente tóxicos Pb, Sb, As, Cd y V superan los límites máximos permisibles, y la mayoría muestra concentraciones altas en las fracciones más finas, lo que incrementa su movilidad potencial. El análisis de correlación reveló asociaciones geoquímicas relacionadas con la mineralogía de los residuos, la relación Cd–Zn, se atribuye a la esfalerita; la asociación Ag–Pb, a la galena; y el vínculo Zn–Cu, propio de los elementos calcófilos; mientras que el vanadio, de carácter litófilo, mostró un comportamiento independiente e inverso.

Potencial de generación de drenaje ácido. La relación entre el pH, la conductividad eléctrica y la mineralogía confirmó que la acidez de los residuos está controlada por el balance entre la oxidación de sulfuros y la capacidad neutralizante de los carbonatos. Las pruebas estáticas de balance ácido-base, conforme a la NOM-157-SEMARNAT-2009, clasificaron a la mitad de las muestras como generadoras potenciales de drenaje ácido. Las pruebas cinéticas en celdas de humedad corroboraron este comportamiento, las muestras generadoras (CAT-TRR-ZB y CAT-TRR-ZD) mantuvieron condiciones ácidas y oxidantes, con una liberación sostenida de hierro y sulfato, mientras que la muestra no generadora (CAT-TRR-ZH) conservó condiciones neutras gracias a su contenido de calcita. El hierro se confirmó como el principal indicador del proceso de generación de acidez.

Riesgo de contaminación hídrica. La evaluación de los sedimentos del cauce del arroyo Ogarrio demostró que la contaminación ha migrado desde el depósito hacia el sistema hídrico, las concentraciones de Pb, Sb, V, As y Cd superan los valores de referencia a lo largo del transecto estudiado. La distribución espacial evidenció un gradiente decreciente del Pb, el Cd y el Sb desde el depósito, característico de un proceso de dispersión por transporte hídrico, en contraste con el

vanadio, cuya distribución homogénea responde a un control litológico distinto. Asimismo, las concentraciones de EPT en los lixiviados de las celdas húmedas superaron los límites de la NOM-127-SSA1-2021 y la NOM-001-SEMARNAT-2021 para elementos como Pb, Cd, Fe, Zn, Cu y As, lo que evidencia el riesgo real que los residuos representan para la calidad del agua superficial. El pH se identificó como el principal factor de control de la movilidad de los metales.

Propuesta de manejo. Desde la perspectiva de la valorización y en el marco de la economía circular que promueve la normatividad, los residuos conservan contenidos de Ag, Pb, Cu, Zn y Sb comparables e incluso superiores a los de yacimientos primarios actualmente en explotación, lo que sustenta su consideración como una fuente secundaria potencial de metales, condicionada a estudios de factibilidad técnica y económica. En cuanto a la mitigación, el experimento de encapsulamiento que combinó un residuo generador de acidez con uno de elevada capacidad de neutralización en una proporción calculada mediante balance ácido-base, demostró ser una estrategia eficaz para el control del drenaje ácido, las pruebas mantuvieron condiciones neutras y redujo de forma sustancial la liberación de hierro, sulfato y carga iónica respecto a los residuos generadores.

Conclusión integradora. Los resultados demuestran que los residuos mineros abandonados de la mina La Candelaria poseen una doble naturaleza, constituyen, por un lado, un pasivo ambiental que genera drenaje ácido y moviliza elementos potencialmente tóxicos hacia el agua superficial, y por otro, un recurso de metales con potencial de aprovechamiento. El encapsulamiento de residuos con capacidad neutralizante se plantea como una medida de manejo técnicamente viable, de bajo costo y ambientalmente aceptable, que aprovecha la propia heterogeneidad geoquímica del residuo para prevenir la contaminación de los cuerpos de agua, de acuerdo con el objetivo central de este trabajo.

Se recomienda la evaluación de la factibilidad de recuperación de metales, ya que requiere estudios metalúrgicos específicos y la estimación del volumen disponible en los terreros. Para la aplicación a escala real del encapsulamiento de residuos mineros abandonados, resulta necesario evaluar la durabilidad de la neutralización a largo plazo, dado el consumo progresivo de la reserva alcalina y garantizar, mediante monitoreo de los elementos potencialmente tóxicos, que el control del drenaje ácido se traduzca efectivamente en una menor movilización de todos los metales de interés.

Referencias

- Araya, N., Kraslawski, A., & Cisternas, L. A. (2021). Towards mine tailings valorization: A comprehensive review of the existing treatment and reprocessing options. *Journal of Cleaner Production*, 295, 126–139.
- Bigham, J. M., & Nordstrom, D. K. (2000). Iron and aluminum hydroxysulfates from acid sulfate waters. En C. N. Alpers, J. L. Jambor & D. K. Nordstrom (Eds.), *Sulfate Minerals: Crystallography, Geochemistry, and Environmental Significance. Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 40, 351–403.
- Blowes, D. W., Ptacek, C. J., Jambor, J. L., Weisener, C. G., Paktunc, D., Gould, W. D., & Johnson, D. B. (2014). The geochemistry of acid mine drainage. En H. D. Holland & K. Turekian (Eds.), *Treatise on Geochemistry* (2^a ed., Vol. 11, pp. 131–190). Elsevier.
- Canadian Council of Ministers of the Environment [CCME]. (2018). *Canadian soil quality guidelines for the protection of environmental and human health*. En Canadian Environmental Quality Guidelines (n.º 1, pp. 1–6). CCME.
- Castro-Larragoitia, J., Kramar, U., & Puchelt, H. (1997). 200 years of mining activities at La Paz/San Luis Potosí/Mexico: Consequences for environment and geochemical exploration. *Journal of Geochemical Exploration*, 58(1), 81–91.
- Chiprés, J. A., Castro-Larragoitia, J., & Monroy, M. G. (2009). Exploratory and spatial data analysis (EDA–SDA) for determining regional background levels and anomalies of potentially toxic elements in soils from Catorce–Matehuala, Mexico. *Applied Geochemistry*, 24(8), 1579–1589.
- Cook, N. J., Ciobanu, C. L., Pring, A., Skinner, W., Shimizu, M., Danyushevsky, L., Saini-Eidukat, B., & Melcher, F. (2009). Trace and minor elements in sphalerite: A LA-ICPMS study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73(16), 4761–4791.
- Cotrino-Teatino, M. A., & Marquina-Araujo, J. J. (2025). Recovery of strategic elements from mining tailings at La Ciénega, Peru, through geochemical and mineralogical assessment: A focus on circular economy policy. *Resources Policy*.
- Darling, P. (Ed.). (2011). *SME Mining Engineering Handbook* (3^a ed.). Society for Mining, Metallurgy, and Exploration.

- Dold, B. (2014). Evolution of acid mine drainage formation in sulfidic mine tailings. *Minerals*, 4(3), 621–641.
- Ellen MacArthur Foundation. (2013). *Towards the circular economy: Economic and business rationale for an accelerated transition*. Ellen MacArthur Foundation.
- European Commission. (2023). *Study on the critical raw materials for the EU 2023: Final report*. Publications Office of the European Union.
- Fresnillo plc. (2025). *Annual Report and Accounts 2024*. <https://www.fresnilloplc.com>
- George, L., Cook, N. J., Ciobanu, C. L., & Wade, B. P. (2015). Trace and minor elements in galena: A reconnaissance LA-ICP-MS study. *American Mineralogist*, 100(2–3), 548–569.
- Hartman, H. L., & Mutmanský, J. M. (2002). *Introductory Mining Engineering* (2^a ed.). John Wiley & Sons.
- Hoffman, E. L. (1992). Instrumental neutron activation in geoanalysis. *Journal of Geochemical Exploration*, 44(1–3), 297–319.
- Hudson-Edwards, K. A., Macklin, M. G., Curtis, C. D., & Vaughan, D. J. (1996). Processes of formation and distribution of Pb-, Zn-, Cd-, and Cu-bearing minerals in the Tyne Basin, northeast England. *Environmental Science & Technology*, 30(1), 72–80.
- Jambor, J. L., Nordstrom, D. K., & Alpers, C. N. (2000). Metal-sulfate salts from sulfide mineral oxidation. En C. N. Alpers, J. L. Jambor & D. K. Nordstrom (Eds.), *Sulfate Minerals: Crystallography, Geochemistry, and Environmental Significance. Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 40, 303–350.
- Johnson, D. B., & Hallberg, K. B. (2005). Acid mine drainage remediation options: A review. *Science of the Total Environment*, 338(1–2), 3–14.
- Kinnunen, P. H.-M., & Kaksonen, A. H. (2019). Towards circular economy in mining: Opportunities and bottlenecks for tailings valorization. *Journal of Cleaner Production*, 228, 153–160.
- Kossoff, D., Dubbin, W. E., Alfredsson, M., Edwards, S. J., Macklin, M. G., & Hudson-Edwards, K. A. (2014). Mine tailings dams: Characteristics, failure, environmental impacts, and remediation. *Applied Geochemistry*, 51, 229–245.

- Lindsay, M. B. J., Moncur, M. C., Bain, J. G., Jambor, J. L., Ptacek, C. J., & Blowes, D. W. (2015). Geochemical and mineralogical aspects of sulfide mine tailings. *Applied Geochemistry*, 57, 157–177.
- Lottermoser, B. G. (2010). *Mine wastes: Characterization, treatment and environmental impacts* (3ª ed.). Springer-Verlag.
- Moses, C. O., Nordstrom, D. K., Herman, J. S., & Mills, A. L. (1987). Aqueous pyrite oxidation by dissolved oxygen and by ferric iron. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51(6), 1561–1571.
- Newmont Corporation. (2025). *Newmont reports fourth quarter and full year 2024 results; provides full year 2025 guidance*. <https://www.newmont.com>
- 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. *Applied Geochemistry*, 26(11), 1777–1791.
- Nordstrom, D. K., & Alpers, C. N. (1999). Geochemistry of acid mine waters. En G. S. Plumlee & M. J. Logsdon (Eds.), *The Environmental Geochemistry of Mineral Deposits. Reviews in Economic Geology*, 6A, 133–160. Society of Economic Geologists.
- Nordstrom, D. K., Blowes, D. W., & Ptacek, C. J. (2015). Hydrogeochemistry and microbiology of mine drainage: An update. *Applied Geochemistry*, 57, 3–16.
- Oblasser, A., & Chaparro Ávila, E. (2008). *Estudio comparativo de la gestión de los pasivos ambientales mineros en Bolivia, Chile, Perú y Estados Unidos* (Serie Recursos Naturales e Infraestructura n.º 131). Comisión Económica para América Latina y el Caribe.
- Rimstidt, J. D., & Vaughan, D. J. (2003). Pyrite oxidation: A state-of-the-art assessment of the reaction mechanism. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67(5), 873–880.
- Romero, F. M., Armienta, M. A., & González-Hernández, G. (2007). Solid-phase control on the mobility of potentially toxic elements in an abandoned lead/zinc mine tailings impoundment, Taxco, Mexico. *Applied Geochemistry*, 22(1), 109–127.
- Romero, F. M., Armienta, M. A., Gutiérrez, M. E., & Villaseñor, G. (2008). Factores geológicos y climáticos que determinan la peligrosidad y el impacto ambiental de jales mineros. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 24(2), 43–54.
- Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales [SEMARNAT]. (2002). *Norma Oficial Mexicana NOM-021-SEMARNAT-2000*, que establece las especificaciones de fertilidad, salinidad y clasificación de suelos, estudio, muestreo y análisis. Diario Oficial de la Federación, 31 de diciembre de 2002.

- Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales [SEMARNAT]. (2004a). *Norma Oficial Mexicana NOM-141-SEMARNAT-2003*. Diario Oficial de la Federación.
- Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales [SEMARNAT]. (2004b). *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, vanadio*. Diario Oficial de la Federación.
- Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales [SEMARNAT]. (2011). *Norma Oficial Mexicana NOM-157-SEMARNAT-2009, que establece los elementos y procedimientos para instrumentar planes de manejo de residuos mineros*. Diario Oficial de la Federación, 30 de agosto de 2011.
- Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales [SEMARNAT]. (2022). *Norma Oficial Mexicana NOM-001-SEMARNAT-2021, que establece los límites permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en cuerpos receptores propiedad de la nación*. Diario Oficial de la Federación, 11 de marzo de 2022.
- Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales [SEMARNAT]. (2026). *Aviso de consulta pública del Proyecto de Modificación de la NOM-157-SEMARNAT-2009, para quedar como PROY-NOM-157-SEMARNAT-2025*. Diario Oficial de la Federación, 2 de enero de 2026.
- Secretaría de Salud. (2021). *Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-2021, agua para uso y consumo humano. Límites permisibles de la calidad del agua*. Diario Oficial de la Federación.
- Singer, P. C., & Stumm, W. (1970). Acidic mine drainage: The rate-determining step. *Science*, 167(3921), 1121–1123.
- Skoog, D. A., Holler, F. J., & Crouch, S. R. (2008). *Principios de análisis instrumental* (6ª ed.). Cengage Learning.
- Skousen, J., Simmons, J., McDonald, L. M., & Ziemkiewicz, P. (2002). Acid–base accounting to predict post-mining drainage quality on surface mines. *Journal of Environmental Quality*, 31(6), 2034–2044.
- Smedley, P. L., & Kinniburgh, D. G. (2002). A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Applied Geochemistry*, 17(5), 517–568.

- Smith, K. S., & Huyck, H. L. O. (1999). An overview of the abundance, relative mobility, bioavailability, and human toxicity of metals. En G. S. Plumlee & M. J. Logsdon (Eds.), *The Environmental Geochemistry of Mineral Deposits. Reviews in Economic Geology*, 6A, 29–70. Society of Economic Geologists.
- Sobek, A. A., Schuller, W. A., Freeman, J. R., & Smith, R. M. (1978). *Field and laboratory methods applicable to overburdens and minesoils* (EPA-600/2-78-054). U.S. Environmental Protection Agency.
- Talavera Mendoza, O., Yta, M., Moreno Tovar, R., Dótor Almazán, A., Flores Mundo, N., & Duarte Gutiérrez, C. (2005). Mineralogy and geochemistry of sulfide-bearing tailings from silver mines in the Taxco, Mexico area to evaluate their potential environmental impact. *Geofísica Internacional*, 44(1), 49–64.
- Torex Gold Resources Inc. (2025). *Torex Gold reports Q4 and full year 2024 results*. <https://torexgold.com>
- U.S. Geological Survey. (2025). *Mineral commodity summaries 2025*. U.S. Department of the Interior. <https://pubs.usgs.gov/periodicals/mcs2025/>
- U.S. Geological Survey. (2026). *Mineral commodity summaries 2026: Antimony*. U.S. Department of the Interior. <https://pubs.usgs.gov/periodicals/mcs2026/>
- Williamson, M. A., & Rimstidt, J. D. (1994). The kinetics and electrochemical rate-determining step of aqueous pyrite oxidation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58(24), 5443–5454.
- Younger, P. L., Banwart, S. A., & Hedin, R. S. (2002). *Mine Water: Hydrology, Pollution, Remediation*. Kluwer Academic Publishers.

ANEXOS

Anexo 1.

Coordenadas del muestreo realizado en el depósito de residuos mineros abandonados.

Tabla 13. Coordenadas en formato UTM de muestreo en terreros.

Submuestras	X	Y	Id. Muestra
CAT-TRR-ZA-01	310267	2622617	CAT-TRR-ZA
CAT-TRR-ZA-02	310271	2622626	
CAT-TRR-ZA-03	310270	2622637	
CAT-TRR-ZB-01	310259	2622608	CAT-TRR-ZB
CAT-TRR-ZB-02	310264	2622626	
CAT-TRR-ZB-03	310257	2622626	
CAT-TRR-ZC-01	310252	2622608	CAT-TRR-ZC
CAT-TRR-ZC-02	310253	2622623	
CAT-TRR-ZC-03	310250	2622619	
CAT-TRR-ZD-01	310231	2622608	CAT-TRR-ZD
CAT-TRR-ZD-02	310238	2622612	
CAT-TRR-ZD-03	310224	2622620	
CAT-TRR-ZE-01	310219	2622606	CAT-TRR-ZE
CAT-TRR-ZE-02	310213	2622610	
CAT-TRR-ZE-03	310215	2622615	
CAT-TRR-ZF-01	310184	2622604	CAT-TRR-ZF
CAT-TRR-ZF-02	310213	2622610	
CAT-TRR-ZF-03	310207	2622612	
CAT-TRR-ZG-01	310174	2622607	CAT-TRR-ZG
CAT-TRR-ZG-02	310196	2622624	
CAT-TRR-ZG-03	310205	2622613	
CAT-TRR-ZH-01	310174	2622604	CAT-TRR-ZH
CAT-TRR-ZH-02	310182	2622605	
CAT-TRR-ZH-03	310177	2622608	
CAT-TRR-ZI-01	310196	2622641	CAT-TRR-ZI
CAT-TRR-ZI-02	310203	2622639	
CAT-TRR-ZI-03	310209	2622635	
CAT-TRR-ZJ-1	310224	2622644	CAT-TRR-ZJ
CAT-TRR-ZJ-2	310221	2622641	
CAT-TRR-ZJ-3	310220	2622644	

Anexo 2.

Coordenadas de muestreo de sedimentos registradas de los linderos de los depósitos de residuos mineros abandonados, así como del cauce del arroyo Ogarrio.

Tabla 14. Coordenadas en formato UTM de las muestras de sedimentos.

Muestra	X	Y
CAT-TRR-Se-01	310216	2622639
CAT-TRR-Se-02	310217	2622648
CAT-TRR-Se-03	310251	2622653
CAT-TRR-Se-04	310259	2622663
CAT-TRR-Se-05	310258	2622648
CAT-TRR-Se-06	310270	2622640
CAT-TRR-Se-07	310271	2622647
CAT-TRR-Se-08	310286	2622648
CAT-TRR-Se-09	310291	2622656
CAT-TRR-Se-10	310305	2622670
CAT-TRR-Se-11	310301	2622682

Tabla 15. Coordenadas en formato UTM de las muestras de sedimentos del cauce del arroyo Ogarrio.

Muestra	X	Y
CAT-SeA-01	310054	2622426
CAT-SeA-02	310111	2622572
CAT-SeA-03	310132	2622602
CAT-SeA-04	310160	2622626
CAT-SeA-05	310182	2622634
CAT-SeA-06	310185	2622651
CAT-SeA-07	310219	2622657
CAT-SeA-08	310235	2622663
CAT-SeA-09	310276	2622685
CAT-SeA-10	310308	2622703
CAT-SeA-11	310345	2622724
CAT-SeA-12	310394	2622732
CAT-SeA-13	310408	2622734
CAT-SeA-14	310452	2622761
CAT-SeA-15	310475	2622788
CAT-SeA-16	310534	2622919
CAT-SeA-17	310609	2623068
CAT-SeA-18	310638	2623278
CAT-SeA-19	310613	2623467
CAT-SeA-20	310626	2623575

CAT-SeA-21	310729	2623700
CAT-SeA-22	310785	2623763
CAT-SeA-23	310853	2623936
CAT-SeA-24	310972	2624113
CAT-SeA-25	311132	2624206

Anexo 3.

Resultados de elementos EPT de las muestras de residuos mineros abandonados en relación con el tamaño de partícula.

Tabla 16. Concentraciones de EPT correspondiente al tamaño de partícula.

Clave de la muestra	Fracción [mm]	As	Ag	Cd	Sb	Pb
		[mg/kg]				
CAT-TRR-ZA	2.00 - 0.25	111.00	77.33	72.00	1,248.67	13,467.67
	0.25 - 0.12	<5	111.67	87.67	1,671.00	15,774.67
	0.12 - 0.074	<5	109.25	97.25	1,954.25	20,106.33
	< 0.074	<5	120.67	90.00	2,075.00	19,503.00
CAT-TRR-ZB	2.00 - 0.25	505.33	74.33	82.00	534.67	18,834.33
	0.25 - 0.12	588.50	109.00	97.25	589.75	20,526.00
	0.12 - 0.074	511.80	142.20	103.60	661.00	26,512.00
	< 0.074	302.00	200.00	130.33	895.33	53,163.33
CAT-TRR-ZC	2.00 - 0.25	187.50	81.33	76.33	719.67	16,337.67
	0.25 - 0.12	<5	123.67	36.00	1,023.33	22,064.33
	0.12 - 0.074	<5	138.67	46.00	1,126.00	28,901.50
	< 0.074	<5	137.33	38.00	1,177.33	39,845.33
CAT-TRR-ZD	2.00 - 0.25	361.50	174.25	212.00	1,228.75	24,067.33
	0.25 - 0.12	343.67	159.00	241.33	1,340.67	30,335.00
	0.12 - 0.074	<5	160.50	252.25	1,308.25	34,921.67
	< 0.074	204.00	170.25	286.00	1,450.50	43,592.33
CAT-TRR-ZE	2.00 - 0.25	163.50	45.50	47.67	771.33	7,315.00
	0.25 - 0.12	<5	61.67	63.00	924.33	14,690.33
	0.12 - 0.074	<5	60.00	58.67	1,108.00	16,699.00
	< 0.074	<5	90.33	70.67	1,365.33	23,336.33
CAT-TRR-ZF	2.00 - 0.25	160.50	28.50	40.00	345.67	3,572.67
	0.25 - 0.12	<5	30.00	34.00	497.67	6,078.33
	0.12 - 0.074	<5	30.50	<10	496.00	7,727.33
	< 0.074	<5	39.75	<10	580.25	9,258.75
CAT-TRR-ZG	2.00 - 0.25	<5	69.67	<10	951.67	7,675.67
	0.25 - 0.12	<5	86.00	<10	1,344.67	9,948.33
	0.12 - 0.074	<5	93.33	<10	1,454.00	11,323.33

	< 0.074	<5	115.67	<10	1,695.67	14,020.00
	2.00 - 0.25	209.75	44.75	85.25	794.00	11,698.33
CAT-TRR-ZH	0.25 - 0.12	<5	60.67	116.33	1,301.00	17,272.00
	0.12 - 0.074	<5	68.33	105.00	1,302.67	23,839.00
	< 0.074	<5	84.67	88.67	1,508.00	23,037.67
	2.00 - 0.25	<5	73.67	121.00	741.00	10,074.67
CAT-TRR-ZI	0.25 - 0.12	<5	84.67	97.00	1,219.33	13,938.67
	0.12 - 0.074	<5	66.33	77.33	1,320.33	17,632.67
	< 0.074	<5	96.67	81.67	1,475.00	19,203.67
	2.00 - 0.25	<5	73.67	121.00	741.00	10,074.67
NOM-157 LMP [mg/kg]		100	100.00	20.00	10.60	100.00
NOM-147 LMP [mg/kg]		22	390.00	37.00	N/A	400.00

Anexo 4.

En este anexo se presentan los difractogramas de las muestras de residuos mineros analizadas. La identificación de fases cristalinas se realizó por comparación con los patrones de la base de datos PDF (Powder Diffraction File) del ICDD.

