INFLUENCIA DE LOS MINERALES DE LOS JALES EN LA BIOACCESIBILIDAD DE ARSÉNICO, PLOMO, ZINC Y CADMIO EN EL DISTRITO MINERO ZIMAPÁN, MÉXICO

Raúl MORENO TOVAR^{1,2*}, Jesús TÉLLEZ HERNÁNDEZ¹ y Marcos G. MONROY FERNÁNDEZ¹

(Recibido diciembre 2011, aceptado mayo 2012)

Palabras clave: presa de jales, mineralogía, bioaccesibilidad, caracterización mineralógica, gástrica, intestinal

RESUMEN

El estado de Hidalgo ha sido durante siglos un importante productor de oro, plata, plomo, zinc y cobre en México gracias a la explotación minera de recursos metálicos de yacimientos tipo skarn. Estos han generando un gran volumen de residuos (jales) depositados en presas durante más de 450 años, las cuales no han sido rehabilitadas o restauradas. Los jales presentan una mineralogía variable y compleja constituida por calcosilicatos, sulfuros y sulfosales. Elementos como el As, Sb, Se, Zn, Cu, Pb, Cd, Bi y Mn, destacan por sus altas concentraciones, los cuales pueden ser considerados elementos potencialmente tóxicos (EPT), desde el punto de vista ambiental. La caracterización mineralógica por microscopia óptica de polarización (MOP), microscopia electrónica de barrido (MEB) y microsonda electrónica (ME) permitió determinar la mineralogía primaria y secundaria de los jales. Se identificó la formación de hidróxidos y sulfatos férricos como producto de la alteración preferencial de la pirrotita, de arseniatos férricos (escorodita y simplesita) resultado de la alteración a través de bordes de la arsenopirita. Se determinó el contenido bioaccesible de arsénico, plomo, cadmio y zinc empleando el método PBET (Physiologically Based Extraction Test) para las fases gástrica (pH 1.3) e intestinal (pH 7.0). Se concluyó que la bioaccesibilidad y el porcentaje de bioaccesibilidad del arsénico y el plomo es mayor en la fase gástrica, mientras que el zinc y el cadmio son variables en ambas fases.

Key words: tailing dams, mineralogy, bioaccessibility, mineralogic characterization, gastric, intestinal

ABSTRACT

The state of Hidalgo has been, through centuries, an important producer of gold, silver, lead, zinc and copper in Mexico, thanks to the exploitation of metallic resources of deposits of the skarn type, generating a great volume of residues (tailings) deposited in dams for over 450 years, which have not been rehabilitated or restored. The tailings present variable and complex mineralogy constituted by calcosilicates, sulfides and sulfosalts. Also, the concentrations of As, Sb, Se, Zn, Cu, Pb, Cd, Bi and Mn, are notable, considered potentially toxic elements (PTE). The mineralogic characterization

¹ Instituto de Metalurgia, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Av. Sierra Leona No. 550, Col. Lomas 2^a. Sección, 78210 San Luis Potosí, S.L.P., México

² Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Cd. Universitaria, Carr. Pachuca-Tulancingo km 4.5, 42184, Pachuca, Hgo., México

^{*}Autor responsable; morenot@uaeh.reduaeh.mx

by polarized optical microscope (POM), scanning electronic microscope (SEM) and microprobe (Mp), allowed determination of the primary and secondary mineralogy of the tailings. Additionally, the formation of ferric hidroxides and sulfates as products of the preferential alteration of pyrrhotite was identified, as well as ferric arsenates (scorodite and symplesite) as a result of border alterations of arsenopyrite. The bioaccessible content of arsenic, lead, cadmium and zinc was quantified using the PBET (Physiologically Based Extraction Test) method, for the gastric (pH 1.3) and intestinal (pH 7.0) phases. The bioaccessibility and percentage of bioaccessibility of arsenic and lead is highest in the gastric phase, while zinc and cadmium are variable in both phases.

INTRODUCCIÓN

La producción y uso de metales base (cobre, plomo, zinc) y preciosos (plata, oro, platino) han servido históricamente para sostener la economía y el progreso de las regiones y naciones. Sin embargo, la exploración, explotación y beneficio de estos metales ha provocado daños al ambiente principalmente por el manejo inadecuado y la disposición de residuos mineros (UNEP 2000). Entre los principales problemas asociado a los sitios mineros se puede mencionar la generación de drenaje ácido de roca (DAR) acompañado de la lixiviación de elementos potencialmente tóxicos (EPT), principalmente en climas húmedos (Freeze y Cherry 1979, Blowes y Ptacek 1994). Además de la contaminación de suelos por la dispersión eólica de contaminantes, en climas semiáridos (Caldwell y Welsh 1982).

En México la minería es una de las actividades económicas de mayor tradición, la cual se ha desarrollado por casi cinco siglos, por lo que existe una gran acumulación de residuos mineros (jales y estériles) que se han producido durante todo ese tiempo (Moreno 1998). Los yacimientos económicos se encuentran distribuidos en el país bajo un patrón de franjas metálicas de dirección NW-SE, subparalelas a la paleotrinchera de México (Damon, et al. 1981). Estas franjas conocidas como provincias metalogénicas se caracterizan por asociaciones mineralógicas características por tipo de vacimiento. De estas provincias, las correspondientes a la asociación Cu-Mo y Zn-Pb-Ag (Cu) han sido las que han aportado los yacimientos más grandes y económicos de México, y por ende el mayor volumen de residuos mineros asociados a la explotación y beneficio de estas mineralizaciones.

Para este estudio se seleccionó un sitio minero explotado extensivamente durante el último siglo, un yacimiento tipo skarn de paragénesis Zn-Pb-Ag(Cu) localizado en el distrito minero Zimapán, estado de Hidalgo, México. En este sitio minero se cuenta

con antecedentes de contaminación por arsénico de aguas naturales y suelos. La generación de drenaje ácido de mina es evidente en los residuos mineros del sitio, reportándose concentraciones de As en agua subterránea de 0.3 mg/L (Armienta et al. 2001). Sin embargo, un estudio hidrogeoquímico realizado en el agua subterránea del sitio señala que las altas concentraciones de As están relacionadas a su disolución natural a partir de la matriz del acuífero cercano a las zonas mineralizadas (Ongley *et al.* 2001). En cambio, Méndez y Armienta (2002), proponen mediante el estudio de la movilidad del As en cuatro presas de jales del sitio que la ocurrencia de los minerales de As en los jales de Zimapán, es la causa de su alta concentración en las aguas subterráneas; además de que los contenidos de As de las fases solubles e intercambiables hacen de los jales una fuente importante de contaminación en la zona.

Martínez et al. (2000), realizó un estudio del comportamiento químico de metales pesados (Fe, Mn, Pb y Zn) en los jales de una mina en Zimapán, y concluye que existe un halo de contaminación en el suelo superficial del área por partículas minerales finas, ocasionado por la dispersión eólica de partículas desde la presa de jales. Señala además (Martínez et al. 2000), que la lixiviación ácida simulada en celdas húmedas a escala de laboratorio, mostró la liberación de concentraciones importantes de Pb y Zn en solución.

Un estudio sobre el potencial riesgo para la salud asociado a la concentración natural del As en la región de Zimapán, señaló que el As en el agua subterránea proviene de tres diferentes fuentes. Las concentraciones más altas hasta de 1.09 mg/L resultan de la interacción de las rocas encajonantes del acuífero con el agua subterránea, principalmente a consecuencia de la oxidación y disolución de los minerales con arsénico dentro de matrices calcáreas (Armienta *et al.* 1997). En cambio, los contenidos menores de As son atribuidos a la lixiviación de los jales (aproximadamente 0.437 mg/L) y a la

percolación de los gases de altos hornos, con un cierto contenido en arsénico, que se depositaron en los años 40 (arriba de 0.10 mg/L). Por lo tanto, la población que vive en zonas aledañas a Zimapán ha sido expuesta a elevadas concentraciones de As en el agua de consumo humano, hasta de 1.0 mg/L (Armienta *et al.* 1997). Esto fue confirmado por un análisis del contenido de arsénico en pelo, realizado en 120 muestras de habitantes de Zimapán (Armienta *et al.* 1997), el cual reportó un contenido de As de 3.13 a 9.22 mg/kg (los niveles normales de As en pelo están entre 0.3 a 1.75 mg/kg, Galvao y Corey 1987), además de que se observaron problemas en la piel como hiperpigmentación, hipopigmentación e hiperqueratosis en habitantes de la región.

A pesar de estas evidencias de contaminación atribuida parcialmente a los jales, no existen estudios sobre la relación entre las características de los residuos y su mineralogía con los potenciales impactos en el ambiente y riesgos en salud asociados. Por lo anterior, el objetivo de este estudio fue determinar la bioaccesibilidad como un indicador de la biodisponibilidad (*in vitro*) de los elementos potencialmente tóxicos (EPT) contenidos en muestras de jales procedentes de distintas presas de jales del sitio, con el fin de relacionar la bioaccesibilidad con la mineralogía de los residuos.

MATERIALES Y MÉTODOS

Área de estudio

En la **figura 1** se delimita el distrito minero Zimapán, el cual se sitúa en la porción occidental del estado de Hidalgo a 200 km al noroeste de la ciudad de México. Sus coordenadas geográficas son 20° 44'

00" de latitud norte y 99° 23' 00" de longitud oeste. Este distrito está situado en una región con un clima sub-cálido, con una precipitación media anual de 1070 mm y una temperatura promedio de 21° C. Las primeras minas fueron descubiertas en 1575, lo que originó que este distrito se poblara y posteriormente se levantaron algunas haciendas de beneficio, fundándose el poblado de Zimapán en 1576. En el siglo XVII aumentó su importancia, al ser descubierta la mina Lomo de Toro en 1632, con lo cual inicia el esplendor de este distrito. Durante la Guerra de Independencia (1810) la explotación fue interrumpida por un período de trece años, después de 1823 se tuvo otra época de esplendor (60 minas). En 1945 fueron descubiertos nuevos cuerpos de óxidos en la mina Lomo de Toro y en esa misma década la compañía Fresnillo S.A. de C.V. inició sus actividades. Actualmente el distrito está en operación, pero con relativa baja producción. El distrito minero Zimapán cuenta con varias presas de jales (antiguas y recientes), siendo la principal por su volumen la presa El Monte localizada a 9.5 km aproximadamente hacia la parte noreste del poblado de Zimapán, con ocho presas de jales que ocupan 9.58 hectáreas, donde la octava presa de jales estuvo en operación constante hasta el año 2000. Además, existen presas antiguas en la periferia noroeste del poblado de Zimapán (presas San Miguel y Santa María), las cuales tienen aproximadamente 50 años de depósito (**Fig. 1**).

La composición y morfología del yacimiento, así como su relación de contacto con los intrusivos, diques y diquestratos, ubican al depósito como un skarn proximal cálcico de tipo Pb-Zn-Ag (Einaudi 1981). En las minas El Carrizal y El Monte está constituida principalmente por sulfuros y sulfosales: galena (PbS), esfalerita (ZnS), pirita (FeS₂), calcopirita

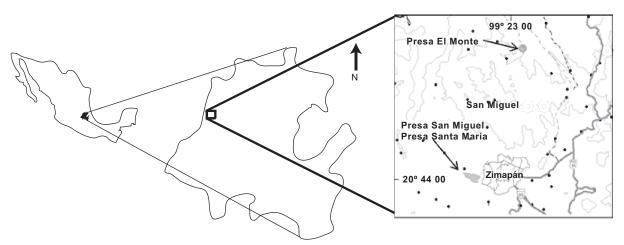


Fig. 1. Plano de localización del distrito minero Zimapán y de las presas de jales San Miguel, Santa María y El Monte

(CuFeS₂), arsenopirita (AsFeS₂), pirrotita (Fe_{1-x}S), bornita (Cu₅FeS₄), estibina (Sb₂S₃) y boulangerita (Pb₅Sb₄S₁₁). Entre los minerales no metálicos se encuentra una variedad de minerales de calcosilicatos entre los cuales se observa wollastonita, tremolita, actinolita, augita, granates, hedenbergita, entre otros. Específicamente, en la chimenea Las Ánimas se ha reconocido wollastonita (CaSiO₃), andradita (3CaO. Fe₂O₃•3SiO₂), diópsida [CaMg(SiO₃)₂], idocrasa [Ca₆(Al(OH,F))Al₂(SiO₄)₅], piroxeno-manganeso [(FeMn)SiO₃], salita [CaFe(SiO₃)₂], magnetita (Fe₃O₄), scheelita (CaWO₄), esfalerita (ZnS), galena (PbS), calcopirita (CuFeS₂), pirita (FeS₂), arsenopirita (AsFeS₂), pirrotita (Fe_{1-x}S), galenobismutina (PbS.Bi₂S₃), cuarzo (SiO₂), calcita (CaCO₃) y sulfosales de plomo; meneghinita (Pb₁₃CuSb₇S₂₄), boulangerita (Pb₅Sb₄S₁₁), jamesonita (Pb₄FeSb₆S₁₄), freibergita [(Ag,Cu,Fe)₁₂(AsSb)₄S₁₃], pirargirita (Ag₃SbS₃), proustita (Ag₃AsS₃) y bindheimita [Pb₂Sb₂O₆(O,OH)] de carácter supergénico (Villaseñor et al. 1987). La textura cataclástica es común en el yacimiento y se refleja en el fracturamiento de la pirrotita y de la calcopirita (Gemmell 1983).

Muestreo

Se realizó un muestreo de orientación en los taludes de las presas, el cual permitió conocer el tipo de mineralogía en las presas de jales, así como su comportamiento durante los procesos de alteración causado por agentes externos que favorecen la alteración meteórica. Se colectaron 38 muestras de las presas Santa María (12), San Miguel (7) y El Monte (19). El muestreo sobre los taludes de las presas fue de tipo canal con una longitud de 1.0 a 1.50 m por 0.30 m de espesor, con un peso aproximado por muestra de 1.5 kg. La referencia del punto de muestreo se realizó mediante un posicionador geográfico satelital (GPS). El manejo de las muestras fue cuidadoso por los efectos de contaminación que puedan ocurrir durante su colección, transporte y manipulación para los diferentes análisis. La preparación de muestras de jales consistió en secado a temperatura ambiente (de manera natural), en un cuarto cerrado y libre de corrientes de aire para evitar el contacto con el mismo y el polvo, así como la contaminación de partículas de una muestra a otra. Para obtener estas condiciones las muestras se colocaron en recipientes de plástico (palanganas) aproximadamente por 25 días.

Análisis químico

El análisis químico cuantitativo de elementos traza y mayores calculados con base en óxidos se llevó a cabo por espectrometría de plasma de

inducción acoplada de emisión (ICP), previa digestión de las muestras en horno de microondas marca CEM, empleando una mezcla (HCl+HNO₃, con una relación 3:1). Las muestras fueron analizadas en un espectrómetro de plasma Termo Jarrel Ash. El control de calidad de los análisis se aseguró mediante el empleo de estándares 1595-006, 1595-004 y 1595-005 High Purity, por cada 10 muestras leídas. Los límites de detección para las muestras sólidas fueron: Pb y Zn=0.02, Cd=0.005, Cu=0.01, As=0.0004, Bi=0.003, Sb=0.05, Se=0.0007, Fe=0.03, Cr=0.05, Ni=0.01, Mg=0.02, Mn=0.04, Na=0.08, Al=0.02, Ba=0.02 y K=0.05; todas las concentraciones expresadas en mg/ kg. El análisis químico por sulfato se determinó por el método gravimétrico, precipitando el sulfato con cloruro de bario al 10%, y el carbonato por volumetría (IICT 1999).

Análisis mineralógico

Para los análisis de microscopía óptica de polarización (MOP), electrónica de barrido (MEB) y microsonda electrónica (ME), se prepararon secciones pulidas embebidas en resina epóxica, trabajadas con abrasivos y pasta de diamante para obtener superficies de espejo, en las cuales se observaron texturas, asociaciones mineralógicas, intercrecimientos y halos de alteración (fases secundarias en el MOP). Para los microanálisis al MEB y la ME después de su pulido se procedió a recubrirlas con una capa de carbón. Los análisis por microscopia óptica y electrónica de barrido, se realizaron con el siguiente equipo: microscopios ópticos de polarización marca Olympus modelo BH y Leica modelo DC300 y microscopio electrónico de barrido marca Phillips modelo XL30 y los análisis por microsonda electrónica en un equipo marca CAMECA modelo SX50. El tiempo de conteo para el microanálisis fue de 10 segundos para cada elemento (S, Fe, As, Zn, Cd, Cu, Ni, Pb, Co, Mn, Sb, Ag y Bi). Se utilizaron estándares naturales y sintéticos para elementos como el S, Fe, Ni (pirita natural), para el As, Zn, Cd y Pb (arsenopirita, esfalerita, galena sintéticas) y para el Sb (estibina natural), entre otros; con variación en los límites de detección dependiendo del tiempo de conteo y voltaje (20 kv) en las líneas kα, Lα y Mα con una corrección de iteraciones ZAF.

Análisis para bioaccesibilidad

Se estudiaron nueve muestras de treinta y ocho de las tres presas de jales (Santa María, San Miguel y El Monte), las cuales se seleccionaron por presentar las más altas concentraciones de los elementos como el As, Pb, Zn y Cd. Para la determinación de la bioaccesibilidad de elementos químicos potencialmente

tóxicos se utilizó aproximadamente 5 g de muestra homogeneizada no clasificada (no se cribó). En este estudio se utilizó el Método de Extracción de Base Fisiológica PBET (Physiologically Based Extraction Test; Ruby et al. 1993, Ruby et al. 1996), para determinar la bioaccesibilidad del As, Pb, Zn y Cd en las muestras seleccionadas. El método PBET es un sistema de prueba in vitro que permite predecir la bioaccesibilidad de EPT como As, Pb, Zn y Cd de naturaleza inorgánica contenidos en una matriz sólida. Este método establece parámetros representativos del tracto gastrointestinal de los seres humanos tales como pH del estómago, temperatura, composición química y tiempo de residencia, similares a los procesos de digestión humana. El método PBET fue diseñado en relación a los parámetros del tracto gastrointestinal de niños de 2 a 3 años, ya que se cree que el mayor riesgo de exposición a los metales es por la ingestión accidental de suelo. La comparación y validación de este método es específicamente para pruebas realizadas en animales, pero su utilidad se basa en la predicción a la exposición humana y en la extrapolación de datos en animales a los seres humanos. Para el Pb, los resultados del método PBET son correlacionados linealmente con los resultados del modelo Sprague-Dawley en ratas; para el As, los resultados son estimados con resultados del estudio de biodisponibilidad en conejos y primates (Ruby et al. 1996) y para el Cd con los resultados de los estudios de biodisponibilidad de la ingesta de suelos contaminados por lechones (Schroder et al. 2003) y ratones (Juhasz et al. 2010; 2011). El método involucra el empleo de un equipo (compartimientos que semejan el tracto gástrico o el intestinal) y condiciones (atmósfera y temperatura similares a las del cuerpo humano) que simulan el tracto gastrointestinal una vez que el material ha sido ingerido. La atmósfera inerte es asegurada por el constante burbujeo de gas argón en el medio y la temperatura a 37 °C, la cual se mantiene a través de un baño de agua con temperatura controlada por termostatos. Los parámetros seleccionados para este estudio (tiempo y pH) se basaron en los estudios de incubación estomacal, donde se señala que a un tiempo de 1 hora y a un pH de 1.3 se obtiene la

mayor bioaccesibilidad (Ruby et al. 1996). De igual manera se realizó a 4 h como tiempo de tránsito intestinal ya que es el seleccionado por Ruby et al. (1996), aunque ellos encuentran una mejor correlación entre los experimentos de bioaccesibilidad a pH de 2.5 en los experimentos con ratas, se decidió emplear un pH de 1.3 porque la disolución de Pb disminuye notablemente al aumentar el pH, por lo que se prefirió sobreestimar ya que la concentración de plomo es baja. La solución gástrica se ajustó a un pH de 1.3, mientras que para la solución intestinal, se incrementa el pH de la pulpa a 7.0, agregando una solución saturada de NaHCO₃, como la reportada por Rodríguez et al. (1996). El As fue analizado en ambas soluciones extraídas, gástrica e intestinal utilizando el espectrómetro Perkin Elmer Analyst 100 acoplado al FIAS 100 HGS. Las concentraciones de Pb, Zn y Cd en las soluciones extraídas fueron analizados en un espectrómetro de absorción atómica Varian Spectra AA 220 acoplado a un horno de grafito Varian GTA-100. La bioaccesibilidad es expresada como el porcentaje de la concentración total que fue extraída tanto en la fase gástrica como la intestinal.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Composición química de los residuos mineros

Los resultados obtenidos de los valores de pH de pasta en las muestras de las tres presas presentan ligeras variaciones en su valor promedio. El valor de pH promedio es de 6.3, lo que indica que las muestras están cerca del límite de la neutralidad y sólo algunas tienden hacia la alcalinidad con un valor de pH superior a 7. El análisis químico de las muestras de jales mostró que poseen un alto contenido de EPT. Destacando la concentración en arsénico, plomo y cadmio, aunque también tiene un significado ambiental la concentración de Bi, Se, Sb, Zn, Cu, Cr y Ni. En el **cuadro I** se reportan los valores en concentración mínima, máxima, promedio y mediana de 38 muestras que corresponden al conjunto de las tres presas de jales. A partir del análisis de estas muestras se confirmó que la con-

CUADRO I. ELEMENTOS TRAZA EN mg/kg, EN MUESTRAS DE JALES DEL DISTRITO MINERO ZIMAPÁN

Muestra	Pb	Zn	Cd	Cu	As	Bi	Sb	Se	Fe	Cr	Ni
Mínimo	1300	3 500	31.6	261	119	12.0	91.6	0.1	21300	57	22
Máximo	16000	32400	1752.2	2008	38700	379.1	3 884	65.8	3 00 000	399	173
Promedio	3 9 3 4 . 2	11363.2	609.4	912.7	13 134.8	127.1	565.5	19.3	122273.7	196.8	85.4
Mediana	3 600	10450	567.15	850.5	11 105	104.5	496.7	17.03	1 04 550	159.5	67.5

centración de todos estos elementos es heterogénea de una muestra a otra y de una presa de jales a otra.

El arsénico es relevante por su concentración con valores que van desde 119 hasta 38700 mg/ kg, con un valor promedio y mediana de 13135 ± 11105 mg/kg. Las concentraciones más altas de este elemento se obtuvieron en la presa San Miguel. El zinc y el plomo son otros elementos con significado ambiental en mayor concentración después del arsénico. El Zn varía en concentración desde 3500 a 32 400 mg/kg, con un promedio y mediana de 11363 ± 10450 mg/kg, mientras que el Pb varía de 1300 a 16000 mg/kg con promedio y mediana de 3934 ± 3600 mg/kg. Las concentraciones de Zn y Pb son mayores en la presas San Miguel y El Monte, aunque con una cierta tendencia a mayor homogeneidad para el Pb en esta última, como también reporta Moreno et al. (2003). La concentración de Cd a pesar de ser menor que aquellas de As, Zn y Pb, podría tener un mayor significado ambiental, ya que el cadmio presenta una movilidad ambiental más elevada que la mayoría de los metales pesados, debido a la relativa solubilidad de sus sales e hidróxidos, lo que lo convierte en un contaminante común (Moreno 2003). Se presenta en concentraciones de 31 hasta 1752 mg/kg con promedio y mediana de 609 ± 567 mg/kg. Las concentraciones reportadas para Cu, Sb, Bi, Se, Cr y Ni, aun cuando son heterogéneas para cada muestra, se presentan en concentraciones características para este tipo de depósitos.

Con respecto a los elementos mayores calculados con base en óxidos (los cuales son expresados como sus respectivos óxidos) (**Cuadro II**), se observaron valores más altos y más o menos homogéneos de CaO y SiO₂, con valores promedio y mediana de 14.2 \pm 13.23 % y 19.50 \pm 18.80 %, respectivamente. El MgO presenta valores homogéneos con un promedio y mediana de 1.08 \pm 1.16%, así como las concentraciones menores de MnO (0.18 \pm 0.16 %) y TiO₂ (0.17 \pm 0.12 %), los cuales representan a la química característica de los depósitos de metasomatismo de contacto (calcosilicatos y carbonatos). La presencia de los carbonatos se confirma por el análisis de CO₃²⁻,

que también presenta valores altos y homogéneos $(6.68\pm6.51~\%)$. Los elementos como el Na₂O y P₂O₅ presentan cierta homogeneidad en sus valores, con un promedio de 0.61~% y 0.12~%, respectivamente, características de la composición química del intrusivo, fuente de minerales sódico-cálcicos y apatito. El SO₄= presenta valores heterogéneos que van desde 0.21~hasta 12.50%, con un promedio de 4.2~%. La presencia del sulfato se atribuye a la oxidación férrica y precipitación de minerales sulfurosos primarios (pirita, pirrotita, arsenopirita, calcopirita) que forman minerales secundarios (yeso, anglesita, cerusita e hidroxisulfatos de hierro).

Presencia de minerales en los residuos mineros

En las presas de jales del distrito de Zimapán los minerales metálicos son abundantes y complejos. Los minerales metálicos representan aproximadamente entre 20 y 50 % del total de minerales que constituyen las muestras de jales estudiadas. En el cuadro III se presentan los minerales metálicos determinados de manera cualitativa por microscopía óptica de polarización en las nueve muestras que fueron seleccionadas por sus altos valores en concentración. En orden de abundancia relativa, estos corresponden a sulfuros (pirita, pirrotita, marcasita, arsenopirita, calcopirita, galena, esfalerita) y algunas sulfosales (boulangerita) que contienen elementos potencialmente tóxicos. Por medio de la combinación de la microscopía óptica de polarización, microscopía electrónica de barrido y microsonda electrónica se identificaron algunas partículas con minerales oxidados con contenidos metálicos (óxidos, sulfatos y arseniatos). Estos minerales corresponden a fases secundarias por alteración de los compuestos primarios reportados en el **cuadro III.** Los principales elementos presentes en los minerales identificados en forma cualitativa (Cuadro III) coinciden con los cuantificados químicamente (Cuadro I). Con respecto a los minerales no metálicos, identificados también por microscopia óptica de polarización, se observó abundante calcita (CaCO₃), algunos calcosilicatos, como diópsida [CaMg(SiO₃)₂], hedenbergita [CaFe₃(SiO₃)₂], au-

CUADRO II. ELEMENTOS MAYORES EN %. EN MUESTRAS DE JALES DEL DISTRITO MINERO ZIMAPÁN

Muestra	Al ₂ O	CaO	K ₂ O	MgO	MnO	Na ₂ O	P ₂ O ₅	TiO ₂	SiO ₂	CO ₃	SO ₄
Mínimo	0.661	7.093	0.12	0.132	0.038	0.039	0.034	0.050	1.732	0.50	0.021
Máximo	9.088	28.347	4.818	1.674	0.374	0.916	0.206	0.433	30.399	17.38	12.50
Promedio	3.682	14.196	1.985	1.083	0.182	0.617	0.120	0.176	19.486	6.684	4.197
Mediana	2.834	13.229	1.210	1.161	0.167	0.606	0.136	0.125	18.804	6.515	3.890

Muestra	Py	Po	Mc	Aspy	Cpy	Gl	Sph	Boul
ZIM 06	+++	+	+	+++	++	+	+	+
ZIM 07	++	+	+++	++	+	+	++	-
ZIM 11	++	++	+	+++	+	+	+	±
ZIM 17	+++	+++	++	++	+	++	++	+
ZIM 24	+	++	++	+	++	+	+	-
ZIM 32	++	++	+	+	+	+	+	\pm
ZIM 33	++	++	+	+	+	+	+	_
ZIM 35	++	++	++	+++	+	+	+	_
ZIM 63	+++	++	++	+	+	+	+	+

CUADRO III. COMPOSICIÓN MINERALÓGICA CUALITATIVA EN MUESTRAS DE JALES DEL DISTRITO MINERO ZIMAPÁN

Pirita=Py Pirrotita=Po, Marcasita=Mc, Arsenopirita=Aspy, Calcopirita=Cpy, Galena=Gl, Esfalerita=Sph, Boulangerita=Boul; +++ Abundante (>5%); ++ Mediana (1-5%); + Menor (0.1-1%); ± Traza (<0.1%); - No existe

gita (CaMgSi₂O6) y wollastonita (CaSiO₃), cuarzo (SiO₂) en menor proporción. La presencia de estos minerales confirma por otra parte el análisis químico reportado en el **cuadro II.**

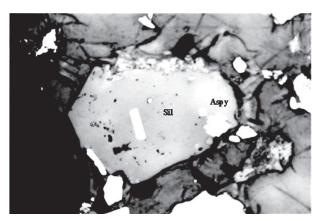


Fig. 2. Fotomicrografia al MOP mostrando arsenopirita (Aspy) asociada o incluida en silicatos (Sil), nicoles paralelos, objetivo 20x, campo horizontal de la fotomicrografia 0.45 mm, muestra ZIM6 de la presa de jales San Miguel

A continuación se describen los minerales de los elementos potencialmente tóxicos, identificados por la combinación de microscopía óptica de polarización, electrónica de barrido y microsonda electrónica.

Arsénico

El arsénico se identificó principalmente como arsenopirita (FeAsS). Ésta se encuentra normalmente incluida o asociada con silicatos (**Fig. 2**) y asociada a pirita (FeS₂) y a marcasita (FeS₂). La arsenopirita también se encuentra liberada y en ocasiones presenta sus bordes alterados a óxidos o arseniatos de hierro (**Fig. 3**). Los datos del microanálisis puntual

al microscopio electrónico de barrido permitieron establecer composiciones estequiométricas calculadas con base en tres átomos que corresponden a la fórmula teórica de la arsenopirita: Fe_(0.99) As_(0.99) $S_{(1.13)}$, $Fe_{(1.0)} As_{(1.0)} S_{(1.0)}$, $Fe_{(1)} As_{(1)} S_{(1)} = FeAsS$. Otros microanálisis realizados en diferentes partículas presentan una composición compleja y heterogénea. El **cuadro IV** presenta cinco microanálisis puntuales en fases precipitadas, características de los bordes de alteración de la arsenopirita, siendo difícil calcular la estequiometría para asignar a estas composiciones una fase secundaria determinada. Sin embargo, las composiciones reportadas de los microánalisis uno y tres parecen corresponder a arseniatos férricos (Fig. 3), los microanálisis dos y cuatro a sulfo-arseniatos férricos y el microanálisis cinco a complejos arseniato-antimoniatos férricos. Los análisis por microsonda electrónica en los bordes de la arsenopirita confirmaron la presencia de arseniatos de hierro como la escorodita (FeAsO₄•2H₂O) y la simplesita [Fe₃(AsO₄)₂•8H₂O], (Fig.3). El análisis

CUADRO IV. ELEMENTOS POTENCIALMENTE TÓXICOS EN CRISTALES DE ARSENOPIRITA

Elemento	1	2	3	4	5
Elemento		W% c	lel microa	nálisis	
О	36.96	24.72	28.57	10.37	21.15
As	27.07	30.11	25.59	40.60	18.17
Si	8.86	-	7.73	-	7.83
Fe	27.11	29.2	31.73	32.32	5.79
S	-	9.36	-	16.71	-
K	-	6.62	-	-	-
Ca	-	-	6.38	-	-
Sb	-	-	-	-	42.96
Cu	-	-	-	-	4.09

1, 2, 3, 4 y 5 = bordes de alteración



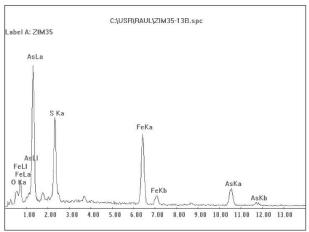


Fig. 3. Fotomicrografia al MEB con electrones retrodispersados y su espectro de EDS, mostrando arsenopirita con bordes de alteración a un arseniato férrico (?), muestra ZIM35 de la presa de jales Santa María

elemental reporta valores porcentuales para el Fe y As muy cercanos a los establecidos en la formula teórica de ambas especies secundarias, así como los cálculos normalizados en FeO₃ y As₂O₅. Sin embargo, estos resultados estequiométricos sólo fueron óptimos para algunos puntos analizados. Los análisis por microsonda electrónica en partículas de pirita y boulangerita (Pb₅Sb₄S₁₁) mostraron la presencia de arsénico como solución sólida en concentraciones que van de 0.02 a 1.10 % wt para la pirita, mientras que para la boulangerita, este se presenta como elemento traza en la mayoría de los cristales analizados, con valores en concentración que varían de 0.30 a 0.65 % wt.

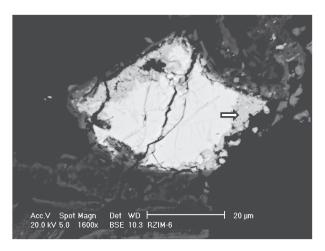
Plomo

La galena (PbS) es el principal mineral portador de Pb, es un mineral primario que se encuentra generalmente asociado a la pirita, sea en inclusiones,



Fig. 4. Fotomicrografia al MOP mostrando galena (Gl) incluida en pirita (Py), nicoles paralelos, objetivo 20x, campo horizontal de la fotomicrografia 0.45 mm, muestra ZIM06 de la presa de jales San Miguel

siguiendo fracturamiento o en contacto con la misma (Fig. 4). En ocasiones, se encuentra asociada a esfalerita y arsenopirita. Las fases secundarias con Pb fueron identificadas principalmente en los bordes de la galena en forma de alteración y de composición muy variada. El análisis por difracción de rayos x permitió determinar las fases minerales de anglesita (PbSO₄), cerusita (PbCO₃), plumbojarosita [Pb((Fe₃(OH)₆(SO₄)₂)₂] v muy escaso el antimoniato complejo con Pb-Fe-Cu. Por otra parte, el microanálisis al microscopio electrónico de barrido confirmó la presencia de anglesita (Fig. 5), así como la de la cerusita (Fig. 6). Otros minerales de Pb presentes en los jales, aunque en menor proporción que la galena son las sulfosales de plomo (boulangerita, jamesonita). Estas se presentan en asociación con sulfuros (pirita-calcopirita-sulfosal, esfalerita-arsenopirita-galena-sulfosal y arsenopiritasulfosal). El **cuadro V** presenta los resultados de los microanálisis 1, 2, 3, 4, que permitieron identificar a la especie mineral boulangerita, con variación en su contenido elemental de plomo (rangos de incertidumbre de error que van variando en concentración con respecto al Pb), por medio de su cálculo estequiométrico con base en veinte átomos que corresponden a su fórmula teórica Pb₅Sb₄S₁₁. En otros microanálisis se observa que es la misma especie mineral (muy similar), pero con la presencia de otros elementos como el Si y O (microanálisis 5 y 6), que representarían al cuarzo que está como constituyente en las vetillas dentro de la mena. También se observan otros elementos como el Fe, As y el Cu (microanálisis 4, 5 y 6), los cuales son constituyentes de estas especies minerales, así como la plata. Sin embargo, los cálculos estequiométricos no permitieron asignar para estas composiciones una fase mineral determinada. Esto puede ser debido a que



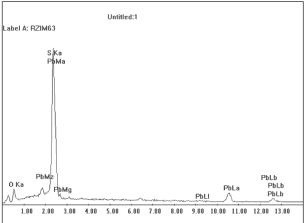


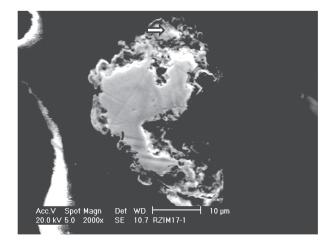
Fig. 5. Fotomicrografia al MEB con electrones retrodispersados y su espectro de EDS, mostrando galena con bordes de alteración a sulfato de plomo (anglesita), muestra ZIM06 de la presa de jales San Miguel

las partículas presentan bordes y fracturas alteradas (**Fig. 7**), causadas por procesos de meteorización y por factores antrópicos, como son los reactivos que se

CUADRO V. ELEMENTOS POTENCIALMENTE TÓXICOS EN CRISTALES DE SULFOSALES

Elamanta	1	2	3	4	5	6
Elemento		W	% del m	icroanáli	sis	
S	17.36	15.46	16.43	15.51	1.73	-
Sb	21.64	17.59	18.44	17.39	27.49	42.96
Pb	61.00	65.75	65.13	67.10	37.39	-
Cu	-	1.19	-	-	2.7	4.09
As	-	-	-	-	-	18.17
Fe	-	-	-	-	6.44	5.79
O	-	-	-	-	18.27	21.15
Si	-	-	-	-	5.97	7.83

1, 2, 3, 4 y 5 = bordes de alteración



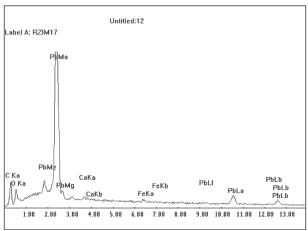
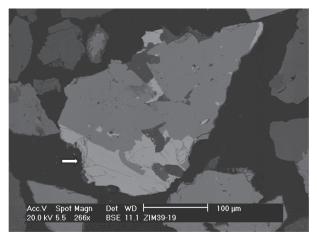


Fig. 6. Fotomicrografia al MEB con electrones retrodispersados y su espectro de EDS, mostrando galena con bordes de alteración a carbonato de plomo (cerusita), muestra ZIM17 de la presa de jales El Monte

utilizan en la flotación y la aereación intensa a que se sujetan los minerales durante este proceso.

Zinc

La esfalerita (ZnS) es la principal especie mineral portadora de Zn en los jales, es relativamente abundante, aunque menos que la pirita, pirrotita y arsenopirita. Normalmente se encuentra asociada a pirita, pirrotita y calcopirita (**Fig. 8**), y en menor proporción a marcasita y galena. En ocasiones se observa con inclusiones de pirita y calcopirita en desorden o siguiendo un alineamiento sobre sus clivajes, además de fracturada y alterada en sus bordes. El **cuadro VI** presenta los microanálisis realizados en cristales de esfalerita (1, 2, 3, 4, 5, 6, 7), los cuales mostraron valores de hierro que varían desde 5.3 hasta 13.77 en peso porcentual, por lo que correspondería a la especie mineral marmatita (esfalerita ferrífera, con contenidos de hierro hasta de 36.5 %).



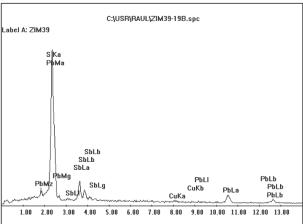


Fig. 7. Fotomicrografia al MEB con electrones retrodispersados y su espectro de EDS, mostrando boulangerita con bordes y fracturas alteradas, muestra ZIM39 de la presa de jales Santa María

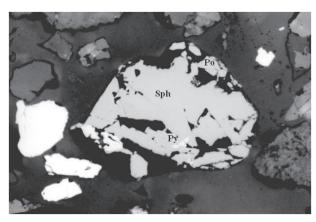


Fig. 8. Fotomicrografia al MOP mostrando esfalerita (Sph) asociada a pirita (Py) y pirrotita (Po), nicoles paralelos, objetivo 20x, campo horizontal de la fotomicrografia 0.45 mm, muestra ZIM39 de la presa de jales Santa María

Cadmio

Los principales compuestos minerales son la greenockita (CdS), la otavita (CdCO₃) y la monteponita (CdO), además, el Cd, Mn, Fe y Hg pueden ser constituyentes traza dentro de la estructura cristaloquímica de la esfalerita. Sin embargo, el estudio de la mineralogía por las diferentes técnicas mencionadas, no permitió determinar alguna especie mineral con contenidos de cadmio en porcentajes significativos. El cadmio se identificó solamente como un elemento en forma de impureza (valor en concentración de 0.97 en peso porcentual) dentro de la estructura cristalina de la esfalerita, microanálisis 2 del **Cuadro VI**.

Hierro

A diferencia de los minerales primarios con arsénico, plomo y zinc, los minerales sulfurosos de hierro presentes en las muestras de jales (pirita, FeS_2 ; pirrotita, $Fe_{1-X}S$; marcasita, FeS_2), presentan un mayor grado de alteración a través de fracturas y bordes con presencia de minerales secundarios tipo oxihidróxidos y sulfatos de hierro. La pirrotita es el sulfuro más afectado, se observa como una transformación que pudiera ser progresiva, ya que algunos cristales están completamente modificados, sobre todo en las presas de jales más antiguas del distrito (**Fig. 9**). Los microanálisis puntuales de los productos de alteración de la pirrotita indican la presencia de oxihidróxidos y sulfatos férricos característicos de los procesos de alteración (Jambor 1994).

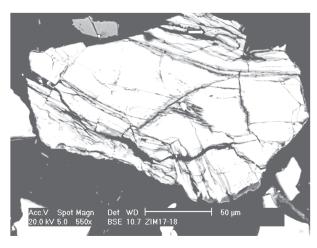
Pruebas de bioaccesibilidad

Se determinó la bioaccesibilidad de EPT en nueve muestras seleccionadas de jales, haciendo énfasis en el análisis de As, Pb, Cd y Zn. Se consideró la importancia de determinar la bioaccesibilidad de los tres primeros EPT, dado que su contenido en las muestras de jales es superior a las concentraciones de referencia totales para la Norma Oficial Mexicana. La cual establece los criterios de remediación de suelos contaminados por metales tóxicos en diferentes usos de suelos y por ende aplicable a la industria minera: 260 mg/kg para As; 800 mg/kg para Pb y 450 mg/kg para Cd (NOM-147-SEMARNAT/SSA1 2004). El Zn a pesar de no estar considerado como un elemento potencialmente tóxico por esta Norma Oficial Mexicana, ya que es considerado un nutrimento esencial en el desarrollo del ser humano, es tóxico cuando su concentración supera un cierto límite. Además, se analizó debido a su típica asociación mineralógica con el cadmio. De acuerdo a Ruby et al. (1996), la biodisponibilidad absoluta de los valores de As y de Pb es definida como la fracción de Pb y As ingeridos

Elemento	1	2	3	4	5	6	7
Elemento			W % del	microar	iálisis		
S	42.11	39.44	35.31	34.32	34.89	34.60	33.71
Fe	5.3	12.53	11.0	10.83	10.54	12.66	13.77
Zn	52.6	47.07	5369	54.85	54.57	52.73	52.52
Cd	-	0.97	-	-	-	-	-

CUADRO VI. ELEMENTOS POTENCIALMENTE TÓXICOS EN CRISTALES DE ESFALERITA

1, 2, 3, 4 y 5= bordes de alteración



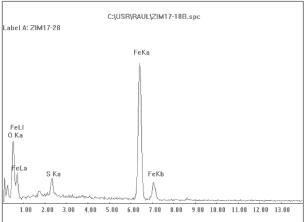


Fig. 9. Fotomicrografia al MEB con electrones retrodispersados y su espectro de EDS, mostrando pirrotita con bordes de alteración a sulfato férrico (?), muestra ZIM17 de la presa de jales El Monte

y que es absorbida dentro del sistema circulatorio, mientras que la biodisponibilidad relativa es la biodisponibilidad del As y Pb en residuos mineros (jales) o en el suelo con respecto al Pb y As disuelto en agua. El término bioaccesibilidad es utilizado para definir la fracción de Pb y As disueltos en el estomago y está disponible para la absorción durante su tránsito

a través del intestino delgado (Ruby *et al.* 1996). Por otra parte, es difícil la comparación de los resultados de bioaccesibilidad obtenidos en el presente estudio con otros ya reportados sobre el tema, ya que cada EPT requiere de condiciones particulares para que el ensayo de bioaccesibilidad pueda estimar su biodisponibilidad correspondiente. De acuerdo con Juhasz *et al.* (2010; 2011), en los modelos de regresión lineal desarrollados para determinar pruebas in vitro ideales para predecir la biodisponibilidad relativa de As, Cd y Pb, la correlación entre bioaccesibilidad y biodisponibilidad relativa varía dependiendo del método utilizado, por lo tanto un sólo método in vitro no es adecuado para predecir la biodisponibilidad de estos contaminantes.

En este trabajo los porcentajes de bioaccesibilidad de As, Pb, Zn y Cd se obtuvieron a partir del mismo experimento (método PBET), ya que el objetivo de este estudio es determinar la bioaccesibilidad como indicador de la biodisponibilidad de los elementos potencialmente tóxicos contenidos en la mineralogía de los residuos.

Arsénico

El interés en determinar la bioaccesibilidad del As es que se considera uno de los metales más tóxicos. Se seleccionó el pH de 1.3 porque es de esperar que la solubilidad de los elementos aumente a pH menores. Como la solubilidad preliminar medida para el As en los jales fue baja, a pesar que su concentración total en los jales es elevada, el pH de 1.3 proporciona el mayor porcentaje de As bioaccesible. A pesar de que el arsénico se encuentra presente en altas concentraciones en estas nueve muestras, su porcentaje de bioaccesibilidad tanto en la fase gástrica como en la fase intestinal en todas las muestras es menor de 5 % (Cuadro VII). Esto implica que el contenido de arsénico biodisponible en el tracto gastrointestinal es notablemente inferior al arsénico total inicialmente disponible. Esto parece ser un comportamiento normal para este tipo de muestras puesto que la principal fase portadora de arsénico es la arsenopirita. La cual tiene una limitada disolución bajo las condiciones del tracto gastrointestinal (Ruby et al. 1999). También se observa que los bordes de las partículas de arsenopirita están alterados a arseniatos y que la baja concentración de estos puede ser un factor determinante para que el porcentaje de bioaccesibilidad del arsénico se mantenga relativamente bajo. Aunque estos tienen una mayor bioaccesibilidad que la arsenopirita, ya que un porcentaje muy alto de arsénico presente en una muestra puede pasar inofensivamente a través del sistema digestivo sin ser absorbida por el cuerpo. Esto debido a la baja solubilidad de la arsenopirita, su estructura cristalina e incapacidad de ser disuelta en los fluidos gastrointestinales (Meunier et al. 2010). En este estudio se observó que el porcentaje de bioaccesibilidad del As medido a un pH de 1.3 después de 1 hora es considerablemente menor, el porcentaje promedio es de 1.5 % (Cuadro VII), contra 34 % - 55 % (con variación del pH de 1.3 a 2.5) determinado por Ruby et al. (1996). Por lo tanto, a un pH de 2.5 se esperaría un promedio menor, alrededor de 1.3 % en este trabajo, contra un 40 % promedio en el caso del estudio de Ruby et al. (1996).

Plomo

El plomo es considerado también como otro de los metales tóxicos y al igual que el arsénico se seleccionó un valor de pH de 1.3 en este estudio, ya que la solubilidad de estos elementos aumenta a valor de pH menor. El plomo presenta, en seis de las nueve muestras seleccionadas, un porcentaje de bioaccesibilidad significativo en la fase gástrica, en intervalos que varían entre 50 y 75 %. Sólo en las muestras ZIM6, ZIM7 y ZIM32 se observó que la bioaccesibilidad del Pb es menor de 5 %, aunque las muestras proceden tanto de presas de jales antiguas como recientes. Por lo que el contenido de Pb bioaccesible en estas tres muestras es significativamente

inferior al resto incluso para la muestra ZIM6 que tiene la mayor concentración de Pb total. Por otra parte, la bioaccesibilidad del Pb en la fase intestinal disminuye hasta valores menores de 14%, por lo que los contenidos de Pb bioaccesible en esta fase no sobrepasan valores de 700 mg/kg (Cuadro VIII). Al valor de pH seleccionado de 1.3, el porcentaje de Pb bioaccesible se sobreestima, si se considera que el pH más apropiado para estimar la biodisponibilidad de Pb es de 2.5, de acuerdo al estudio de Ruby et al. (1996). Sin embargo, es posible tener una aproximación del porcentaje de bioaccesibilidad a este valor de pH, si se conoce la bioaccesibilidad a un valor de pH de 1.3, partiendo de la disminución de la bioaccesibilidad reportada entre valores de pH 1.3 y 2.5 (Ruby et al. 1996). Para el Pb, los datos reportados a 1 h muestran que el porcentaje de bioaccesibilidad a valor de pH 2.5 fue entre 60 % y 27 % menor del medido a un valor de pH 1.3, con un promedio de 44 %. Ruby et al. (1996) reportan valores entre 9.5 hasta 83 % de bioaccesibilidad, contra 1 a 75 % en este estudio, y a un valor de pH 2.5 reportaron porcentajes de bioaccesibilidad menores de 3.8 hasta 24 %, mientras que en este estudio se esperarían valores menores de uno hasta 33 %, considerando un promedio de disminución en la bioaccesibilidad de 44 %. La relación entre los minerales y la bioaccesibilidad del Pb es más significativa en estos jales. El incremento de la bioaccesibilidad del Pb en la fase gástrica está asociada al mayor grado de alteración de la galena al carbonato de plomo (muestras ZIM 11, 17, 24, 33, y 35), mientras que una limitada bioaccesibilidad del plomo en la fase gástrica está asociada al predominio de galena y su alteración a sulfatos (anglesita y plumbojarosita) en las muestras ZIM 06, 07, 32 y 63. Los resultados obtenidos para las muestras con carbonato de plomo son acordes a los reportados por Ruby et al. (1999), no así los de los sulfatos de Pb, con los que se esperaría un mayor

CUADRO VII. CONCENTRACIÓN TOTAL, BIOACCESIBILIDAD Y PORCENTAJES DE BIOACCESIBILIDAD DE ARSÉNICO EN FASES GÁSTRICA (FG) E INTESTINAL (FI)

Muestra	As total (mg/kg)	As bioaccesible en FG (mg/kg)	As bioaccesible en FI (mg/kg)	As bioaccesible en FG (%)	As bioaccesible en FI (%)
ZIM6	38720	491	288	1.27	0.75
ZIM7	28200	459	304	1.63	1.07
ZIM11	29 000	465	363	1.60	1.25
ZIM17	14680	225	175	1.54	1.19
ZIM24	11 240	150	135	1.34	1.20
ZIM32	15 040	251	201	1.67	1.33
ZIM33	14560	248	163	1.70	1.18
ZIM35	20200	521	275	2.58	1.36
ZIM63	11 020	180	298	1.63	2.70

Muestra	Pb total (mg/kg)	Pb bioaccesible en FG (mg/kg)	Pb bioaccesible en FI (mg/kg)	Pb bioaccesible en FG (%)	Pb bioaccesible en FI (%)
ZIM6	11 040	68	0	1	Nd
ZIM7	5 0 6 0	104	0	2	Nd
ZIM11	8 040	6086	685	76	9
ZIM17	4140	2 191	313	53	8
ZIM24	3 828	2701	408	71	11
ZIM32	4074	109	55	3	1
ZIM33	1860	1 3 5 8	121	73	7
ZIM35	1980	1459	285	74	14
ZIM63	5 9 0 4	1958	649	33	11

CUADRO VIII. CONCENTRACIÓN TOTAL, BIOACCESIBILIDAD Y PORCENTAJES DE BIOACCESIBILIDAD DE PLOMO EN FASES GÁSTRICA (FG) E INTESTINAL (FI)

porcentaje de bioaccesibilidad, según lo reportado por los mismos autores.

Zinc

El zinc está considerado como un elemento potencialmente tóxico sólo en altas concentraciones, sin embargo el sulfuro de zinc (esfalerita) puede contener concentraciones de cadmio (típica asociación mineralógica esfalerita-greenockita), hierro, manganeso y mercurio entre otros. El cuadro IX presenta los valores en concentración total, bioaccesibilidad y porcentaje de bioaccesibilidad del zinc, donde se observa que la bioaccesibilidad de este elemento es variable de una muestra a otra para ambas fases (gástrica e intestinal) y con porcentajes que van desde menos de 10 % hasta casi 80 %. Debido a los altos porcentajes de bioaccesibilidad y altas concentraciones de Zn en las muestras, sus contenidos bioaccesibles son relativamente elevados y similares a los reportados para el arsénico. Por otra parte la comparación entre los contenidos bioaccesibles de Zn en las fases gástrica e intestinal, demostró que existe una alta correlación entre ambos contenidos con una pendiente cercana a uno (Fig. 10). Lo cual significaría que este elemento

no cambia su bioaccesibilidad con el cambio de condiciones fisicoquímicas en el tracto gastrointestinal, al menos para las especies portadoras de zinc presentes en estos residuos, las cuales pueden estar presentes bajo la forma de sulfuros, óxidos, carbonatos, silicatos e hidróxidos; una explicación al hecho de que no cambia su biodisponibilidad con el pH posiblemente esté relacionado con las propiedades anfotéricas del zinc. Para el Zn los reportes relacionados con la bioaccesibilidad de este elemento se refieren principalmente a temas nutricionales y agrícolas.

Cadmio

Generalmente el cadmio está presente en la estructura cristalina de la esfalerita o como inclusiones en forma de sulfuro de cadmio (greenockita) y contrario al zinc éste si es considerado como un elemento con potencial tóxico. Los resultados demostraron que no existe una relación entre la concentración total de cadmio con sus contenidos biodisponibles en las fases gástrica e intestinal y contrario a lo observado para el zinc, tampoco existe una relación entre los porcentajes de bioaccesibilidad de cadmio obtenidos para ambas fases (**Cuadro X**). En cambio, si existe una alta corre-

CUADRO IX. CONCENTRACIÓN TOTAL, BIOACCESIBILIDAD Y PORCENTAJES DE BIOACCESIBILIDAD DE ZINC EN FASES GÁSTRICA (FG) E INTESTINAL (FI)

Muestra	Zn total (mg/kg)	Zn bioaccesible en FG (mg/kg)	Zn bioaccesible en FI (mg/kg)	Zn bioaccesible en FG (%)	Zn bioaccesible en FI (%)
ZIM6	22 400	1 581	2443	7	11
ZIM7	3 040	550	352	18	12
ZIM11	14790	11 821	11 894	80	80
ZIM17	14340	657	1016	5	7
ZIM24	7440	1 075	1 627	14	22
ZIM32	7392	1 841	648	25	9
ZIM33	9900	4619	6841	47	69
ZIM35	10980	5 127	5 1 5 8	47	47
ZIM63	8580	904	1834	11	21

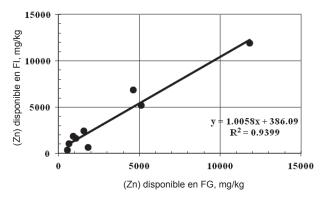


Fig. 10. Correlación entre los contenidos biodisponibles de zinc en fase gástrica e intestinal de las muestras de jales del distrito minero Zimapán

lación entre las concentraciones y la bioaccesibilidad en fase gástrica para Zn y Cd (**Fig. 11**), esto confirma la asociación geoquímica existente entre ambos elementos en depósitos polimetálicos (Moreno et al. 2003). El porcentaje de bioaccesibilidad en fase gástrica es heterogéneo variando desde 6 hasta 68 %, similar en cuanto a la heterogeneidad de resultados de las pruebas realizadas en suelos contaminados por Schroder et al. (2003), que reportan valores entre 11 y 96 % de cadmio bioaccesible, determinado por el método in vitro gastrointestinal (IVG). Juhasz et al. (2010), señala que debido al bajo valor de pH del entorno de la fase gástrica, se produce la liberación de As, Cd v Pb como resultado de los procesos de disolución que dependen de la mineralogía, aunado al pH de la fase gástrica del método in vitro.

CONCLUSIONES

En el distrito Zimapán los minerales están constituidos por sulfuros, sulfosales y calcosilicatos. Presen-

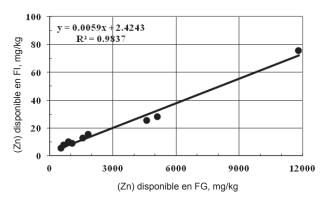


Fig. 11. Correlación entre los contenidos biodisponibles de zinc y cadmio en la fase gástrica para las muestras de jales del distrito minero Zimapán

ta minerales secundarios característicos de alteración y oxidación de sulfuros de hierro bajo condiciones ácidas (Jambor 1994, Cruz et al. 2005). Los jales muestran concentraciones importantes, siendo el arsénico el más abundante. Los análisis por microscopía electrónica de barrido y microsonda electrónica confirmaron la presencia de arseniatos (escorodita y simplesita), sulfatos (anglesita y plumbojarosita) y carbonatos (cerusita). Los resultados de los análisis para determinar la bioaccesibilidad mostraron que el contenido de As biodisponible en la fase gástrica es inferior al As total inicialmente disponible, debido a su limitada capacidad de disolución o a la baja solubilidad de la arsenopirita en los fluidos gastrointestinales. Para el Pb, el incremento de la bioaccesibilidad está en función de los minerales secundarios (producto de la alteración), la cual es mayor en carbonatos y menor en sulfatos. El Zn presentó una bioaccesibilidad heterogénea y alta correlación entre las fases gástrica e intestinal, debido quizá a sus propiedades anfotéricas. El Cd mostró una alta correlación con el Zn en la fase gástrica debido a su asociación geoquímica.

CUADRO X. CONCENTRACIÓN TOTAL, BIOACCESIBILIDAD Y PORCENTAJES DE BIOACCESIBILIDAD DE CADMIO EN FASES GASTRICA (FG) E INTESTINAL (FI)

Muestra	Cd total (mg/kg)	Cd bioaccesible en FG (mg/kg)	Cd bioaccesible en FI (mg/kg)	Cd bioaccesible en FG (%)	Cd bioaccesible en FI (%)
ZIM6	154	13	22	8	14
ZIM7	22	5	6	24	28
ZIM11	110	75	26	68	24
ZIM17	119	8	12	6	10
ZIM24	60	9	12	15	20
ZIM32	55	15	11	28	19
ZIM33	46	25	29	55	64
ZIM35	48	28	18	59	38
ZIM63	73	10	12	14	17

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo (UAEH) a través de sus programas de superación personal (PROMEP) y al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por el apoyo brindado para la realización de estudios de posgrado.

REFERENCIAS

- Armienta M.A., Rodríguez R. y Cruz O. (1997). Arsenic content in hair of people exposed to natural arsenic polluted groundwater at Zimapán, México. Environ. Cont. and Toxicology. 59, 583-589.
- Armienta M.A., Villaseñor G., Rodríguez R., Ongley L.K. y Mango H. (2001). The role of arsenic-bearing rocks in groundwater pollution at Zimapán Valley, México. Environ. Geology 40, 571-581
- Blowes D.W. y Ptacek C.J. (1994). Acid-neutralization mechanisms in inactive mine tailings. En: *Short course handbook on environmental geochemistry of sulfide mine-waste*. (J.L. Jambor y D.W. Blowes, Eds.). Mineral. Assoc. of Canada. Vol. 22, pp. 271-291.
- Caldwell J.A. y Welsh J.D. (1982). Tailings disposal in rugged, hig precipitation environments: an overview and comparative assessment. En: *Marine tailings disposal*. (D.V. Ellis Ed.) Ann Arbor Science, pp. 5-62.
- Cruz R., Monroy M. y Gonzalez I. (2005). Electrochemical characterization of pyrrhotite reactivity under simulated weathering conditions. Appl. Geochem. 20, 109-121.
- Damon P.E., Shafiqullah M. y Clark K.F. (1981). Evolución de los arcos magmáticos en México y su relación con la metalogénesis. Rev. Inst. de Geol. 5, 223-238.
- Einaudi M.T., Meinert L.D. y Newberry R.J. (1981). Skarn deposits. Economic Geology. 75th Anniversary, 317-391.
- Freeze R. y Cherry J.A. (1979). *Groundwater*. Prentice Hall, Inc. Englewood Cliffs, N. J. 604 pp.
- Galvao L.A.C. y Corey G. (1987). Arsénico. Serie Vigilancia 3. Centro Panamericano de Ecología Humana y Salud. Organización Panamericana de la Salud, Organización Mundial de la Salud, Metepec.
- Gemmell J.B. (1983). Ore microscopy study of the Concordia NW block, El Monte mine, Zimapán district, Mexico. Cía. Fresnillo. 28 pp.
- IICT (Instituto de Investigaciones en Ciencias de la Tierra). 1999. Manual del laboratorio de suelos. Inédito. UAEH. pp. 47.
- Jambor J.L. (1994). Mineralogy of sulfide-rich tailings and their oxidation products. En: *Short course handbook on environmental geochemistry of sulfide mine-waste*.

- (J.L. Jambor y D.W. Blowes, Eds.). Mineral. Assoc. of Canada. Vol. 22, pp. 59-102.
- Juhasz A.L., Smith E., Weber J., Gancarz D., Rees M., Rofe A., Kuchel T., Sansom Ll. y Naidu R. (2010). Predicting the relative bioavailability of arsenic, cadmium and lead via the incidental soil ingestion pathway using in vitro techniques. 19th World congress of soil science, soil solutions for a changing world, Brisbane, Australia, pp. 89-91.
- Juhasz A.L., Weber J., Naidu R., Gancarz D., Rofe A., Todor D. y Smith E. (2011). Determination of cadmium relative bioavailability in contaminated soils and its predicting using in vitro methologies. 6th International wokshop on chemical bioavailability in the terrestrial environment. Adelaide, Australia, pp. 62-63.
- Martínez N.V., Turrubiarte K.L., y Flores L. M. (2000). Comportamiento químico de Pb y Zn en suelos aledaños a una presa de jales. Sociedad Química de México.
- Méndez M. y Armienta M.A. (2003). Arsenic phase distribution in Zimapán mine tailings, México. Geofis. Int. 42, 131-140.
- Meunier L., Walker S. R., Wragg J., Parsons M. B., Koch I., Jamieson H.E. y Reimer K.J. (2010). Effects of soil composition and mineralogy on the bioaccesessibility or arsenic from tailings and soil in gold mine districts of Nova Scotia. Environ. Sci. and Tech. 44, 2667-74.
- Moreno Grau M.D. (2003). *Toxicología ambiental. Evaluación de riesgo para la salud humana*. McGraw Hill, 1^a ed. 370 pp.
- Moreno Tovar R. (1998). Caracterización mineralógica y química de desechos mineros (jales), aplicada a la recuperación de valores económicos en Zimapán y Pachuca, Edo. de Hidalgo. Tesis de Maestría. Instituto Politécnico Nacional, México, D. F., 89 pp.
- Moreno Tovar R., Téllez Hernández J. y Monroy Fernández M.G. (2003). Caracterización de jales sulfurosos del estado de Hidalgo como apoyo a la identificación de modelos geoambientales. Memoria de la XXV Conv. Inter., de la AIMMG de México. Acapulco, México.
- Ongley L.J., Armienta M.A., Heggeman K., Lathrop A.S., Mango H., Miller W. y Pickelner S. (2001). Arsenic removal from contamined water by the Soyatal Formation, Zimapán minig district, Mexico, a potential lowcost low-tech remediation system. Geochem-Explor. Env. A. 1, 23-31.
- Rodríguez R.R., Basta N.T., Casteel S.W. y Pace L.W. (1999). An in vitro gastrointestinal method to estimate bioavailable arsenic in contaminated soils and solid media. Environ. Sci. Technol. 33, 642-649.
- Ruby M.V., Davis A., Link T.E., Schoof R., Chaney R.L., Freeman G.B. y Bergstrom P. (1993). Development of an in vitro screening test to evaluate the in vivo bioac-

- cesibility of ingested mine-waste lead. Environ. Sci. Technol. 27, 2870-2877.
- Ruby M.V., Davis A., Schoof R., Eberle S. y Sellstone C.M. (1996). Estimation of bioavailability using a physiologically based extraction test. Environ. Sci. Technol. 30, 420-430.
- Ruby M.V., Schoof R., Brattin W., Goldade M., Post G., Harnois M., Mosby D.E., Casteel S.W., Berti W., Carpenter M., Edwards D., Cragin D. y Chappell W. (1999). Advances in evaluating the oral bioavailability of inorganics in soil for use in human health risk assessment. Environ. Sci. Technol. 33, 3697-3705.
- Schroder J. L., Basta N.T. y Si J. (2003). In vitro gastrointestinal method to estimate relative bioavailable cadmium in contaminated soil. Environ. Sci. Technol. 37, 1365-1370.
- SEMARNAT/SSA1 (2004) Norma Oficial Mexicana NOM-147. Establece criterios para determinar las concentraciones de remediación de suelos contaminados por arsénico, bario, berilio, cadmio, cromo hexava-

- lente, mercurio, níquel, plata, plomo, selenio, talio y/o vanadio. Secretaria del Medio Ambiente y Recursos Naturales. México, Diario Oficial de la Federación. 26 de abril de 2006.
- UNEP (2000). Mining and sustainable development II. Challenges and perspectives. United Nations Environment Programme. Industry and Environ. 23, 95 pp.
- Villaseñor Cabral M.G., Gómez Caballero A., Medina de La Paz J.L., Condliffe E. y Lozano Santa Cruz R. (1987). Boulangerita de la chimenea Las Ánimas, Zimapán, Estado de Hidalgo: mineralogía y metalogenia. Soc. Mex. de Mineralogía, A. C., Bol. de Mineralogía 3, 30 p.
- Yta M. y Moreno T.R. (1997). La mineralización en los distritos mineros Pachuca-Real del Monte y Zimapán. Su papel en la evolución metalogénica del estado de Hidalgo, México. En: II Convención sobre la evolución geológica de México y recursos asociados. (UNAM_UAEH, Eds.), Libro guía de excursión geológica, México. 3, pp. 73-87.