

Extracción química secuencial de metales pesados en el estudio de alteración química de relaves de mina en Ticapampa (Huaraz, Perú)

M. A. Jara Facundo

Dirección de Laboratorios, Instituto Geológico Minero y Metalúrgico, INGEMMET, Av. Canadá 1470- Lima 41, Perú.
mjara@ingemmet.gob.pe

RESUMEN

La parte alta del Río Santa (Huaraz, Perú) está muy influenciada por la actividad minera, principalmente por la pequeña y micro minería ubicadas en dos áreas definidas: Cordillera Blanca y Cordillera Negra, con los mayores permisos mineros localizados en las alturas de los distritos de Recuay y Ticapampa. Para evaluar la movilidad de los metales pesados en los relaves de mina abandonados de la Compañía Minera Alianza, del distrito minero de Ticapampa, e identificar las fracciones a las que se encuentran asociados, se aplicó un método de extracción química secuencial. Los resultados fueron contrastados con estudios de caracterización mineralógica, análisis químicos cuantitativos y con la determinación del potencial de acidez y de neutralización por el denominado método ABA (*Acid Base Accounting*). El procedimiento de extracción secuencial aplicado confirmó las modalidades de alteración general observadas en el área por medio de estudios mineralógicos: una relativamente fácil movilización de Pb y Cd, una fuerte inmovilización de Ag, Cr y Co, así como un comportamiento intermedio en movilidad de Cu, Zn y As. Los contenidos significativos de cadmio y plomo que se encontraron en las fracciones más móviles de los relaves estudiados pueden suponer una fuente de peligro medioambiental, considerando la naturaleza tóxica de estos elementos. A pesar de la baja movilidad del arsénico, las cantidades totales de dicho elemento son tan altas que las aguas del Río Santa se están viendo también afectadas.

Palabras clave: drenaje, metales pesados, microscopía, minería, movilidad y biodisponibilidad, Perú, relaves

Sequential chemical extraction of heavy metals in a study of the chemical alteration of mine tailings at Ticapampa (Huaraz, Peru)

ABSTRACT

The upper reaches of the Río Santa (Huaraz, Perú) are highly affected by the mining activities of generally small and very small mining companies located in two specific areas, Cordillera Blanca, and Cordillera Negra, with the largest mining claims located in the districts of Recuay and Ticapampa. To assess the mobility and bioavailability of heavy metals in the abandoned tailings pond belonging to the Alianza mining company in the district of Ticapampa, and to identify the fractions to which they are associated we applied a sequential chemical extraction. The results were compared with studies into their mineralogical characterization, a quantitative chemical analysis and a determination of potential acidity and potential neutralization by the ABA (acid-base accounting) method applied to samples of tailings. The sequential extraction procedure confirmed the mode of general alteration observed in the area through mineralogical studies: a relatively easy mobility of Pb, and Cd, and considerable immobility with regard to Ag, Cr and Co, as well as an intermediate mobility of Cu, Zn, and As. Significant cadmium and lead contents found in the most mobile fractions of the tailings may represent an environmental threat, bearing in mind the toxic nature of these elements. Despite the low mobility of arsenic, the total quantities of this element are so high that the waters of the Río Santa are being affected.

Key words: drainage, heavy metals, microscopy, mining, mobility and bioavailability, Perú, tailings

Introducción

La problemática ambiental asociada a las áreas de tradición minera no ha sido reconocida hasta tiempos relativamente recientes, debido a la falta de conocimiento de la industria minera, y de los responsables gubernamentales y el público. En la cuenca superior del Río Santa (Huaraz, Perú), existe una gran cantidad y variedad de instalaciones, efluentes, emisiones y

depósitos de residuos, producidos por operaciones mineras abandonadas o inactivas, lo que se conoce por pasivos ambientales mineros (véase Ley 28271 del Congreso de la República del Perú, 2004; ASGMI, 2010), para los que muchas veces no existe un responsable legal identificable. Entre estos pasivos ambientales, los relaves, o residuos finos y agua resultantes de procesos de lixiviación y concentración de minerales, son los que generan mayor pro-

cupación como posibles fuentes de contaminación, una vez que han sido abandonados y sometidos a años de intemperización. En el ambicioso plan de manejo ambiental que ha sido acometido por el Ministerio de Energía y Minas (1998), uno de los criterios adoptados ha sido el de priorizar la reducción y la eliminación de riesgos por estabilidad física de los depósitos de relaves (también llamados canchas de relaves o relaveras), las cuáles, debido en parte a su facilidad para erosionarse, pueden generar aportes de sedimentos sobre áreas cercanas, provocando una modificación de las características fisicoquímicas de los suelos y terrenos aluviales de su entorno. En varios de los depósitos de relaves ubicados entre Cátac y Ticapampa, debido a su ubicación geográfica a orillas del Río Santa, la contaminación del cuerpo de agua ocurre por el lavado de estos relaves o de los suelos contaminados cercanos. Como consecuencia, esta zona minera se considera un lugar de alta peligrosidad potencial para la salud y el medio ambiente.

El trabajo que aquí se presenta está incluido en el marco de otro más amplio, en el que se investigaron las interrelaciones entre relaves, sedimentos fluviales, agua y vida acuática en la cuenca superior del Río Santa (Jara, 2003). El depósito de relaves de la Compañía Minera Alianza, sobre el que se centra este trabajo, se sitúa colindante con la ribera del Río Santa, en cuyo contacto se han venido produciendo rebales y deslizamientos de borde generados por la corriente. En este artículo se presta especial atención a verificar la posible contaminación que puede derivarse de la existencia de la relavera Alianza sobre el río, para lo que se han centrado los análisis en la aplicación de un esquema de extracción química secuencial (EQS). Las extracciones secuenciales han sido ampliamente utilizadas para la exploración y para estudiar la especiación de elementos en sistemas tales como suelos y sedimentos (entre otros: Tessier *et al.*, 1979; Sondag, 1981; Chao y Zhou, 1983; Chao, 1984). Recientemente, los procedimientos de extracción secuencial se han aplicado cada vez más en entornos de desechos mineros, para estudiar los complejos procesos de oxidación de los sulfuros, la retención de elementos en fases secundarias y, al menos teóricamente, la movilidad potencial de los mismos (por ejemplo: Ribet *et al.*, 1995; McGregor *et al.*, 1995; Fanfani *et al.*, 1997; Dold, 2003). En concreto, en este trabajo se ha aplicado el esquema propuesto por Fanfani *et al.* (1997) levemente modificado. Como apoyo a la interpretación de resultados se han examinado además datos de agua obtenidos en puntos cercanos a la relavera investigada, y se han llevado a cabo otros ensayos físicos, químicos y mineralógicos.

Descripción de la zona de estudio

La cuenca del Río Santa se ubica en el Norte del Perú, perteneciendo a la vertiente del Pacífico. La superficie de la cuenca colectora es de 14.954 km². Políticamente, se localiza en el departamento de Ancash. La cuenca alta está influenciada por una variada e intensa actividad minera, principalmente de la pequeña minería ubicada en dos áreas mineras definidas: Cordillera Blanca en las cabeceras de los Ríos Tuco y Shique, y Cordillera Negra, estando los mayores permisos de explotación en las alturas de los distritos de Recuay y Ticapampa. El Río Santa nace en el Nevado de Tuco y discurre por la Quebrada Tuco, continuando su descenso hasta la Laguna de Aguashcocha, sin verter sus aguas en ella, para posteriormente unirse con el río que proviene de la Laguna de Conococha. En su recorrido, es alimentado progresivamente por una serie de afluentes, los cuales están orientados en una dirección este-oeste. Los afluentes con cabeceras en la Cordillera Blanca, de mayor altura, aportan la mayor parte del caudal que alimenta al Río Santa. El periodo de alta descarga empieza en diciembre, llega a proporcionar el máximo caudal en febrero y marzo, y concluye en abril. El periodo de aguas bajas empieza en junio y termina en septiembre. En la Figura 1 se muestra un esquema geográfico amplio del entorno de la relavera Alianza.

Las mineralizaciones explotadas en la zona comprenden principalmente sulfuros como enargita, piritita, galena, esfalerita, arsenopirita y tetraedrita. La mineralización de cobre se concentra en forma de sulfosales y la mineralización de Pb-Zn presenta en menor cantidad arsenopirita, estibina, piritita y marcasita.

La relavera de la Compañía Minera Alianza se ubica en el Distrito de Ticapampa, construida a orillas del río en el km 170, en paralelo a la carretera asfaltada Pativilca-Huaraz. Sus dimensiones son: 750 x 200 metros, con una altura máxima de 19 metros, lo que supone alrededor de 5 millones de toneladas métricas de relaves. El depósito presenta varios niveles y sectores que han sido utilizados en forma alternada desde hace más de 50 años y, en los últimos años, por la Empresa Minera Alianza. Los residuos almacenados proceden del tratamiento de minerales para la obtención de plata, plomo y zinc. La relavera se encuentra inactiva o abandonada desde el año 1985. Después de varios años de paralización, se ha observado que la escorrentía superficial procedente desde el depósito de relaves posee un pH cercano a la neutralidad, si bien el contenido de metales pesados en el agua es alto.

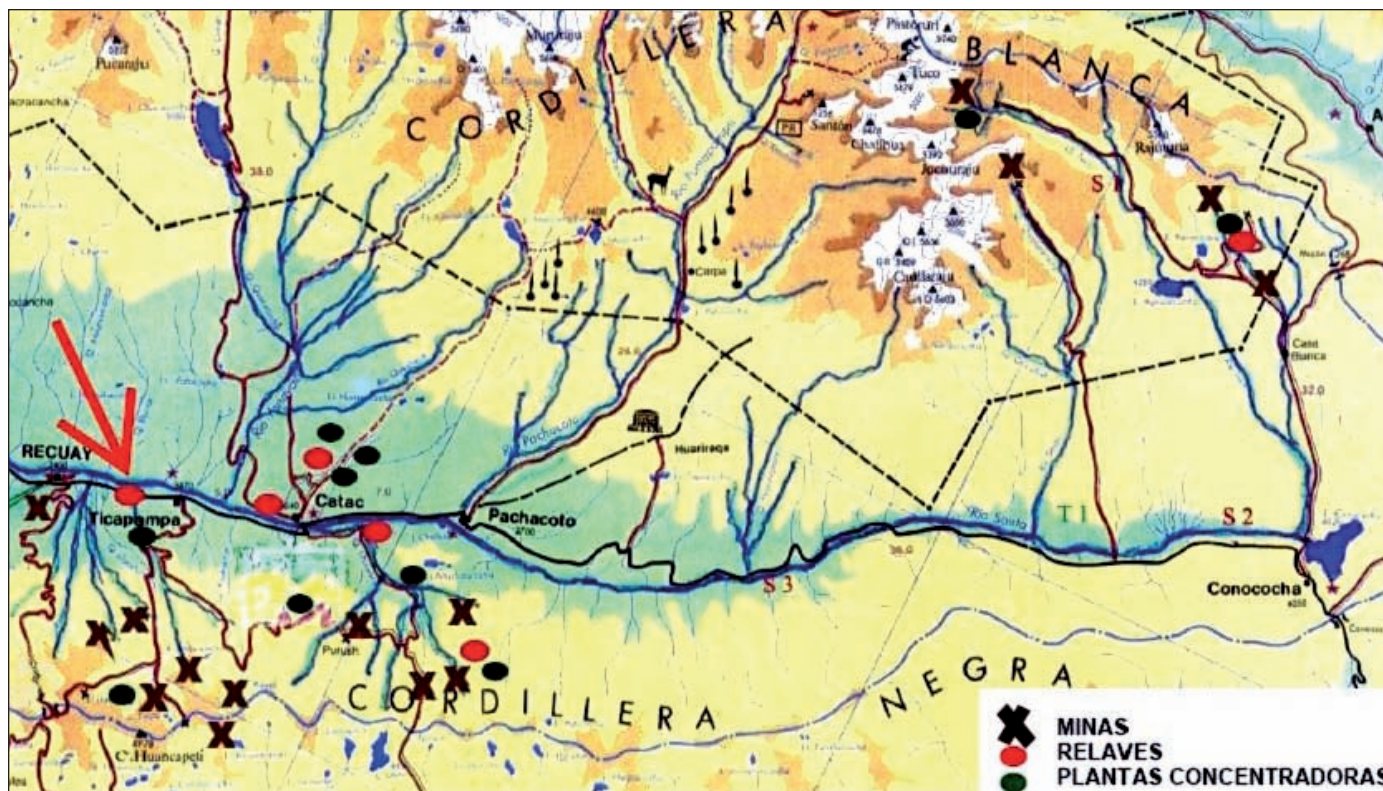


Figura 1. Mapa de ubicación general, ubicación de minas, plantas metalúrgicas y presas de relaves
 Figure 1. General map showing the location of the mines, metallurgical plants and tailings dams

Material y métodos

Trabajos de campo

En septiembre y diciembre de 2001 se realizaron campañas preliminares de toma de muestras de agua y sedimento. En una segunda campaña (agosto del 2002) se tomaron nuevas muestras de agua, sedimento y material biológico en ocho estaciones situadas a lo largo del Río Santa y siete en los principales afluentes. Las estaciones de muestreo a lo largo del río se etiquetaron sucesivamente desde S1 (en la Quebrada Tuco) a S8 (aguas abajo de Recuay). Las estaciones más cercanas a la presa de relaves son S6 (en posición de aguas arriba) y S7 (en posición de aguas abajo). También se tomó una muestra en la Laguna de Querococha, la cual puede considerarse representativa de las características naturales inalteradas y se identificó como MB (muestra en blanco). Las muestras para análisis de metales pesados y cationes mayores se recolectaron en frascos de polipropileno de medio litro, por duplicado, para la medida del total recuperable (no filtrados). Las muestras de aguas que se colectaron para análisis de metales pesados y cationes, sin filtrar y filtradas, fueron inme-

diatamente preservadas en el campo a pH < 2,0 con 1ml (18 gotas) de HNO₃ ultra puro, y conservadas a 4°C durante su transporte hasta el laboratorio.

Las muestras de relaves se tomaron en seis puntos seleccionados, tres correspondientes a la superficie (MR1, MR2, MR3), y tres en el talud lateral sur (MR4, MR5, MR6). En la Figura 2 se muestra la situación de dichas muestras. Se extrajeron mediante perforaciones de 30 a 45 cm de profundidad y diámetro de 40 cm (véase Figura 3a, b, c). A partir de las muestras individuales se formó otra muestra compuesta que se denominó MRCO.

Métodos de laboratorio

Granulometría

La preparación de las muestras y el análisis granulométrico de los relaves se efectuaron en la Escuela Académico-Profesional de Ingeniería Metalúrgica de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos (Lima). Se realizó un análisis granulométrico de la muestra compuesta, utilizando las mallas Tyler N° 100, 150, 200 y 400, que se corresponden con aperturas de celda de 150, 106, 74, y 37 μm respectivamente.



Figura 2. Área de estudio y localización de los puntos de muestreo
 Figure 2. Study area and location of sampling points

Mineralogía

Como complemento a la caracterización química de los relaves, que se centró en la extracción secuencial química, se aplicaron, además, métodos de microscopía óptica y difracción de rayos X (DRX).

Se utilizó un difractor SHIMADZU® XRD-6000, con tubo de Cu de 2 kW de potencia a 40 kV y 30 mA y detector de tipo contador de centelleo de NaI. Se barrió a una velocidad de 2°/min. A partir de los valores de intensidades relativas e los difractogramas de polvo obtenidos, se realizó una estimación semicuantitativa de los minerales identificados, a partir de los valores de intensidades relativas, utilizando los factores de intensidad proporcionados por Schultz (1964).

También se efectuó un estudio mineralógico óptico de las muestras individuales y de la muestra compuesta para determinar en forma semicuantitativa los minerales sulfurados, mediante el conteo de granos de mineral presentes en el campo visual de estudio

(ver Figura 3h), con lecturas de unos diez campos diferentes para cada muestra y calculando el promedio.

Caracterización química

Los análisis químicos de muestras de agua y relaves fueron realizados en los laboratorios del Instituto Geológico Minero y Metalúrgico (INGEMMET) con los mejores medios disponibles.

El pH de las muestras de relaves fue obtenido por suspensión de la muestra en agua bidestilada en una relación 1:2,5 (sólido/líquido). El ensayo estático de generación de drenaje ácido se llevó a cabo por Contabilidad Acido-Base (*Acid-Base Accounting*, ABA), siguiendo el método de Sobek *et al.* (1978). Dicho método estima de forma teórica el potencial de generación de acidez máxima (PA) y la capacidad de la neutralización o potencial de neutralización (PN). El contenido total de azufre se obtuvo por el método gravimétrico del BaSO₄ (previa digestión oxidativa de la muestra molida a tamaño inferior a 74 μm y precipitación del ión sulfato liberado con BaCl₂). Al ser los sulfuros los minerales más reconocibles mediante microscopía óptica (ver Figura 3h), es posible estimar de forma semicuantitativa la proporción de los mismos en la masa de residuos, y con ello inferir el porcentaje de azufre pirítico, siendo conocidos el peso específico de las muestras, el peso molecular de los sulfuros y la estequiometría de los mismos. El PA se calculó multiplicando el porcentaje de S-pirítico por el factor 31,25 para expresarlo en kg CaCO₃ equivalente/t de material. PN se determinó experimentalmente agregando HCl en exceso a las muestras, en comparación a la cantidad necesaria para disolver todos los minerales consumidores de ácido o neutralizadores. El ácido que permanece después de efectuar la reacción se determinó por titulación utilizando una solución de NaOH 0,5 N (Sobek *et al.*, 1978). El Potencial Neto de Neutralización, (PNN = PN-PA) determina teóricamente si la muestra generará acidez con el tiempo. Según los criterios de Ferguson y Morin (1991), si PNN es superior a +20, los materiales son considerados como no productores de acidez. Del mismo modo, si PNN resulta entre -20 y +20, los materiales son considerados inciertos con respecto a su potencial de generación de acidez. Finalmente, si PNN es menor que -20, los materiales son considerados productores de acidez. Si se siguen los criterios de Price *et al.* (1997), el residuo será generador de acidez con PN/PA < 1, siendo incierto cuando PN/PA está entre 1 y 2, y no será generador de acidez cuando PN/PA > 2.

El contenido de los relaves en elementos totales se

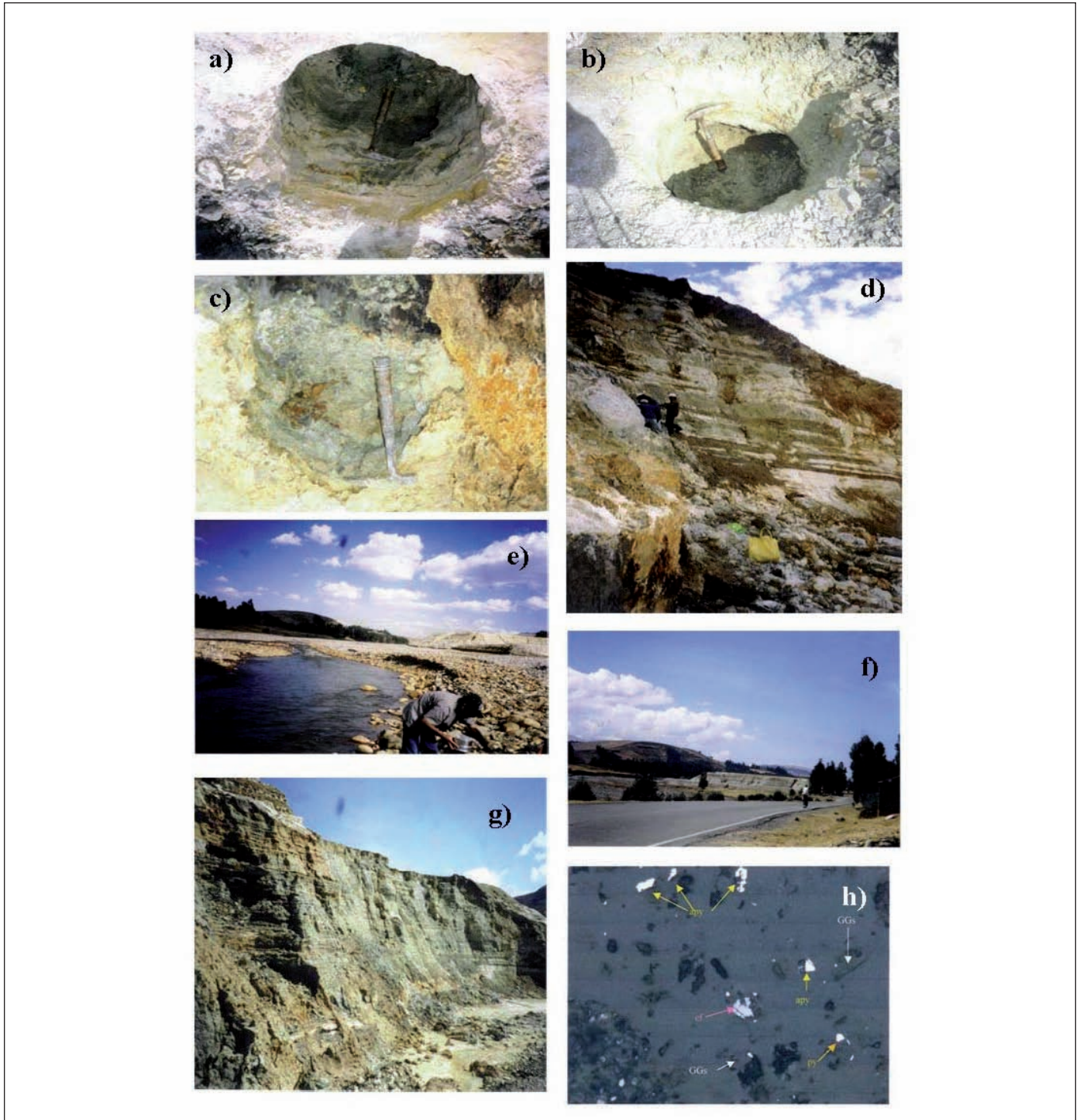


Figura 3. Fotografías ilustrativas de los materiales estudiados. a) Muestra de relave MR1: superficial, sur, a 24 metros del borde, b) Muestra de relave MR2: superficial centro, c) Muestra de relave MR5: talud lateral a 9 metros por debajo del borde, d) Tomando muestra de relave MR5, e) Punto de muestreo S7 (aguas abajo de Ticapampa), al fondo la relavera Alianza. f) Cara lateral norte de la relavera Alianza (Ticapampa), ubicada en paralelo al Río Santa y a la carretera, g) Talud lateral sur de la relavera Alianza. h) Análisis óptico de granos libres de arsenopirita, (apy) con granos libres de pirita (py) y gangas (GGs), en una muestra de relaves

Figure 3. Photographs of the materials studied: a) tailings sample MR1, from the surface 24 metres south of the pond edge; b) tailings sample MR2, from the surface of the pond centre; c) tailings sample MR5, from the slope 9 metres below the edge of the dam; d) collecting tailings sample MR5; e) sampling point S7 (downstream from Ticapampa) with the Alianza dam in the background; f) the northern side of the Alianza tailings-pond dam, running parallel to the Río Santa and the road; g) southern slope of the Alianza tailings dam; h) optical analysis of free grains of arsenopyrite (apy), of pyrite (py) and gangue minerals (GGs) in a sample of tailings

midió después de una digestión multiácida ($\text{HCl} + \text{HNO}_3 + \text{HClO}_4 + \text{HF}$). Igualmente, las muestras de relaves se sometieron a un procedimiento de extracción química secuencial de acuerdo con el esquema de seis-pasos modificado de Fanfani *et al.* (1997), el cual a su vez está basado en el clásico esquema de Tessier (Tessier *et al.*, 1979). Además de añadir un paso final para determinar la fracción residual, se aplica como primer paso un lavado con agua desionizada, cuyo objeto es discriminar entre yeso frente a la posible presencia de calcita, la cual, teóricamente, se disolvería en el paso segundo (Dold, 2003). El esquema empleado fue diseñado para obtener la distribución de los metales traza presentes en relaves mineros en seis fracciones: I) soluble en agua (1 g de muestra secado a 105°C al que se añaden 40 ml de agua desionizada y agitada durante 2 h a temperatura ambiente), II) intercambiable (agitación durante 30 minutos con una solución 1M MgCl_2 a pH 7), III) asociada a carbonatos (lixiviado por agitación durante 5 horas con acetato de sodio (NaOAc) 1M , ajustado a pH 5 con ácido acético (HOAc) en caliente, IV) asociada a oxihidróxidos y óxidos amorfos (extracción por 6 horas a 96°C (baño maría) con $0,04\text{M}$ $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ en 25% (v/v) HOAc , V) asociada a materia orgánica y sulfuros (extracción a 85°C por 5 horas, con 30% de H_2O_2 , ajustando a pH 2 con HNO_3 y posterior agitación a temperatura ambiente con NH_4OAc $3,2\text{M}$ en 20% (v/v) de HNO_3), y VI) residual (digestión con una mezcla de ácidos fuertes: 3ml de HF más 5 ml de HNO_3 más 5 ml de HClO_4 , diluyendo con agua desionizada a una concentración final de ácidos de $1,2\text{N}$). Dado que la última extracción se realiza con ataque triácido ($\text{HCl} + \text{HClO}_4 + \text{HF}$) en caliente, la suma de las medidas de todas las fracciones se podría considerar equivalente al contenido total. Sin embargo, los porcentajes de recuperación de la suma de fracciones con respecto a los contenidos totales obtenidos por digestión ácida variaron bastante de unos elementos a otros, como más adelante se explica.

En las muestras de agua acidificadas y en los extractos se analizaron los contenidos de Ag, As, Cd, Co, Cu, Cr, Fe, Hg, Mn, Pb y Zn. De la medida de contenidos en elementos de los extractos obtenidos por digestión ácida y mediante extracción química secuencial de las muestras de relaves se consideró de interés estudiar: Ag, As, Cd, Cu, Cr, Fe, Pb y Zn. La medida se realizó por la técnica de Espectrometría de Absorción Atómica, con llama para concentraciones en ppm, y con horno de grafito para concentraciones menores (lecturas de los elementos Cd, Cu, Pb y Cr en las fracciones soluble, intercambiable y ligada a carbonatos, por ser detectables solo por esta técnica). Las mediciones de As y metales pesados se realiza-

ron con el espectrofotómetro Perkin Elmer Modelo 3100, equipado con software y corrector de fondo de deuterio, y el mercurio se determinó en el espectrofotómetro AAnalyst 300, por el sistema de vapor frío. Se emplearon curvas apropiadas de calibración preparadas con los componentes de las soluciones de extracción para todas las fracciones, agrupadas por elementos: Cu, Pb, Zn, Fe, Mn (grupo 1) y As, Ag, Ni, Cr, Cd (grupo 2), en dos rangos para cada grupo (concentraciones altas y bajas).

Resultados y discusión

Caracterización de las muestras de agua

En la Tabla 1 se muestran los valores obtenidos de una serie de parámetros relacionados con la calidad de las aguas. La comparación de los valores medidos para las estaciones próximas al depósito de relaves (S6 aguas arriba y S7 aguas abajo) no deja lugar a dudas. Aunque no se pueda descartar alguna influencia procedente de los terrenos de la orilla opuesta, es evidente el efecto negativo que supone la ubicación de la relavera sobre la calidad de aguas del Río Santa. Puede apreciarse el incremento en todos los elementos medidos, especialmente el Zn (46 veces mayor en S7 que en S6) y sobre todo el As (88,6 veces mayor en S7 que en S6). Este efecto se observa también en las gráficas de la Figura 4, en las que se representa la evolución de los valores de metales en función de su posición en el Río Santa, expresada como el logaritmo de la relación de la concentración medida con respecto a los valores obtenidos para la Laguna de Querococha. La representación del logaritmo en lugar del valor real sólo responde a cuestiones gráficas. El tramo situado entre los puntos S6 y S7 es el único tramo a lo largo del recorrido del Río Santa en el que la relación representada en las gráficas crece para todos los elementos medidos, lo que apoya el interés que puede tener el estudio de la relavera Alianza. Igualmente, se incrementa el contenido en sulfatos, aunque la carga sólida en suspensión desciende, sin que exista una explicación lógica de este hecho (Tabla 1).

Análisis fisicoquímicos y mineralógicos

La forma atípica de verter los relaves al depósito por distintos puntos del contorno de la presa ha originado que la relavera sea una mezcla bastante homogénea de partículas de distintos tamaños, conforme se pudo apreciar en los análisis granulométricos de las

Parámetro	S6	S7	Laguna de Querococha
Sólidos totales disueltos (mg/l)	106,5	111,0	28,6
Sólidos totales en suspensión (mg/l)	7,0	5,0	3,0
pH	7,4	7,1	7,8
SO ₄ ²⁻ (mg/l)	26,0	136,0	10,5
Fe (mg/l)	0,2	0,9	0,05
Al (mg/l)	0,1	0,7	0,02
Mn (mg/l)	0,1	0,8	0,02
Zn (µg/l)	2,6	120,0	<0,02
Pb (µg/l)	1,7	10,7	<0,02
Cu (µg/l)	3,2	22,0	<0,02
As (µg/l)	1,0	88,6	<0,05
Cd (µg/l)	0,3	5,0	<0,01
Co (µg/l)	0,8	5,1	<0,01
Cr (µg/l)	0,8	10,0	<0,01

Tabla 1. Datos fisicoquímicos de muestras filtradas de agua en el Río Santa. S6: aguas arriba de la relavera Alianza; S7: aguas abajo de la relavera Alianza

Table 1. Physical-chemical data of filtered water samples from the Río Santa: S6, upstream of the Alianza tailings dam; S7, downstream of the Alianza tailings dam

seis muestras recolectadas (Jara, 2003). Los resultados de los análisis granulométricos que se reúnen en la Tabla 2 corresponden a la muestra compuesta formada a partir de cantidades equivalentes de las seis muestras (MR1 a MR6) tomadas en seis puntos distintos de la relavera. Se observa que el retenido acumulado de la malla 100 (>150 µm) es de 10,2% y el pasante acumulado de la malla 200 (74 µm) es de 64,4%. Estos resultados de granulometría son similares a los que se obtienen actualmente en las plantas metalúrgicas peruanas de flotación de minerales. El porcentaje de material que pasa por la malla 400 llega a 34,1%, que corresponde a partículas muy finas (menores a 37 micras), lo que da idea del alto contenido en partículas fácilmente erosionables por el agua y el aire. Por otro lado, granulometrías tan finas como las encontradas en las muestras analizadas, al margen de los posibles cambios sufridos desde el cese de los vertidos en la relavera, dan idea del

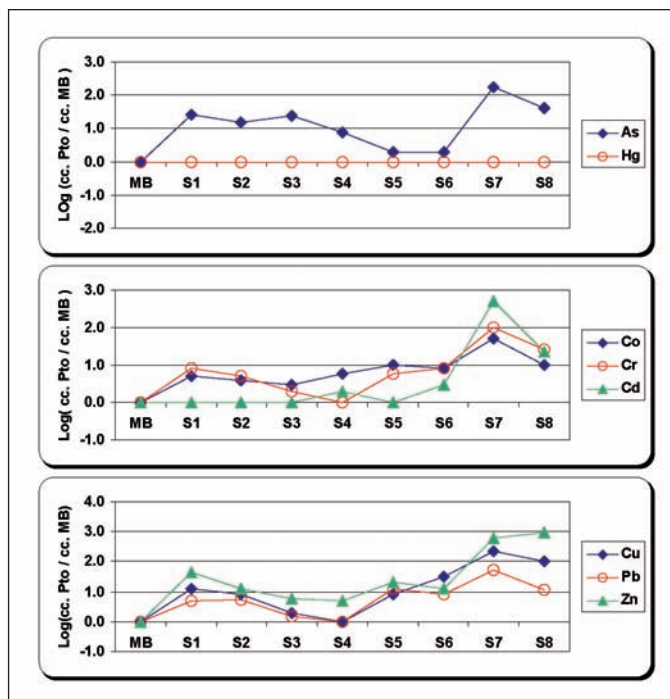


Figura 4. Distribución longitudinal de los metales pesados (As, Hg, Co, Cr, Cd, Cu, Pb y Zn) en muestras de agua de la cuenca superior del Río Santa

Figure 4. Downstream distribution of heavy metals (As, Hg, Co, Cr, Cd, Cu, Pb and Zn) in water samples from the upper basin of the Río Santa

potencial reactivo de estos residuos, si se aceptan por ejemplo las afirmaciones de Strömberg y Banwart (1994), los cuales opinan que 0,25 mm es el límite superior de la gama de tamaños que son más susceptibles de sufrir mayor alteración y generar acidez.

Por otro lado, en general, el tamaño de grano no parece modificar sustancialmente el contenido total de elementos en el material depositado en la relavera para materiales de granulometría mayor a 37 µm de tamaño de celda. Sin embargo, a excepción del Cr, se observa que los contenidos en elementos metálicos, arsénico y hierro son algo superiores en las fracciones granulométricas de tamaño inferior a 37 µm, las más fácilmente erosionables (Tabla 3). La simple constatación de la presencia importante de elementos tóxicos (As, Zn, Pb, Cd) en las fracciones más finas podría considerarse un primer aviso del potencial contaminante de este tipo de materiales.

Mediante microscopía óptica, se reconocen bien arsenopirita, así como pirita en granos libres y esfalerita en cantidades menores. Los resultados de los análisis por difracción de rayos X realizados en 6 muestras (MR1, MR2, MR3, MR4, MR5 y MR6) indican

Malla N°	Abertura (µm)	Peso retenido (g)	% Retenido parcial	% Retenido acumulado	% Pasante acumulado
100	150	27,15	10,22	10,22	100,00
150	106	37,65	14,17	24,39	89,78
200	74	30,13	11,34	35,73	75,61
400	37	80,11	30,15	65,88	64,27
		90,66	34,12	100,00	34,12

Tabla 2. Análisis granulométrico de la muestra compuesta de relaves
 Table 2. Analysis of particle sizes in a composite tailings sample

que la mineralogía de los relaves parece ser esencialmente similar en toda la relavera (Tabla 5). Predomina el cuarzo en un alto porcentaje (entre 57 y 87%), acompañado de moscovita y clorita y otros silicatos, entre los minerales primarios considerados como ganga. Que dominen estos minerales es habitual en los residuos finos procedentes del tratamiento de minerales (Blowes *et al.*, 2003). Los sulfuros primarios también se detectan bien, estando presente la pirita (FeS₂) en todas las muestras (aproximadamente entre 3 y 5%), con presencia puntual de esfalerita (ZnS), arsenopirita (FeSAs) y galena (PbS), que se complementan con otros minerales en menor proporción. No es descartable la existencia de otros oxihidróxidos o oxihidroxisulfatos. Es sabido que, muchas veces, los minerales secundarios representan sólo una pequeña proporción en este tipo de muestras, y algunos de ellos son de baja cristalinidad, por lo que en ocasiones no se detectan bien mediante DRX (Dold, 2003).

Los resultados analíticos de contenidos totales de elementos obtenidos por ataque ácido se recogen en la Tabla 5. La muestra compuesta MRCO contiene: 0,04 % de Cu, 0,34 % de Pb, 0,37 % de Zn, 5,76 % de Fe, 2,02 % de As y 26,7 g/t de Ag, lo que concuerda con el típico relave de beneficio de minerales polimetálicos por el método de flotación en esta zona. Es de destacar la elevada ley de plata en todas las muestras recolectadas y la gran cantidad de As.

Los resultados de la medida del pH y de los parámetros necesarios para calcular la capacidad neta de generación de acidez teórica, así como el color, se exponen en la Tabla 6. La variabilidad encontrada en los valores de pH es normal en este tipo de materiales superficiales, observándose una tendencia a que las muestras del talud (especialmente a media altura) sean más ácidas y de resultados más variables, tal vez por efecto de una continua renovación del material, producida por erosión hídrica, que va dejando en superficie materiales con potencial de generación de acidez, o porque las muestras corresponden a capas con diferencias originalmente mayores entre sí (por razones de explotación y tratamiento mineralúrgico) que las que se pueden encontrar sobre la capa formada por los últimos relaves vertidos (toda la superficie superior de la relavera). La misma variabilidad se observa en todos los parámetros empleados para en cálculo de la capacidad de generación de acidez, si bien se ha estimado que predomina el azufre en forma de sulfato en todas las muestras, como es lógico al tratarse de capas superficiales por mucho tiempo expuestas a procesos de oxidación. Aún así, según los criterios de Ferguson y Morin (1991), serían claramente generadoras de acidez las muestras MR5 y MRCO, siendo incierta la predicción en MR6. Si se siguen los criterios de Price *et al.* (1997), la mayoría de las muestras son generadoras de acidez, como consecuencia de la baja capacidad de neutralización

Tamaño de grano (µm)	% en peso	Cu	Pb	Zn	Ag	Cr	Co	Fe	As	Cd
>150	10,22	381	3422	3577	26,5	15	28	5,11	1,83	36
106-150	14,17	398	3339	3645	25,5	15	29	5,26	1,75	41
74-106	11,34	395	3396	3581	25,7	18	32	5,91	0,41	41
37-74	30,15	401	3366	3415	24,4	14	31	6,22	2,42	42
<37	34,12	529	3439	3995	31,1	15	37	7,44	3,07	49

Tabla 3. Contenidos totales (ppm) de elementos obtenidos por digestión con ácidos fuertes, para las diferentes fracciones granulométricas de la muestra compuesta de relaves MRCO. Fe y As en %, Ag en g/t
 Table 3. Total contents (ppm) of elements in the different sized fractions in the MRCO sample of the composite tailings, obtained by digestion with concentrated acids: Fe and As in %, Ag in g/t

Minerales presentes		MR1	MR2	MR3	MR4	MR5	MR6
		%	%	%	%	%	%
Cuarzo	SiO ₂	87,3	72,6	77,2	57,1	82,2	80,9
Pirita	FeS ₂	3,0	4,2	2,9	3,7	5,1	3,0
Moscovita	(K, Ca, Na) (Al, Mg, Fe) ₂ (Si,Al) ₄ O ₁₀ (OH) ₂	3,2	9,1	7,4	21,0	5,3	3,2
Clorita	(Mg, Fe) ₆ (Si, Al) ₄ O ₁₀ (OH) ₈	1,5	4,1	3,4	5,7	0,9	1,2
Calcita	CO ₃ Ca	1,9	Trazas				
Yeso	CaSO ₄ 2H ₂ O		2,9	2,6		3,8	2,2
Diopsido	Ca(Mg, Al) (Si, Al) ₂ O ₆	1,4	0,5	0,6			1,0
Arsenopirita	FeAsS		3,1	3,5			
Sodalita	Na ₄ Al ₃ Si ₃ O ₁₂ Cl	1,6	Trazas				
Diaspora	AlO(OH)		2,8	2,3	3,3	1,2	0,9
Cloromagnesita	MgCl ₂		0,7				
Montecelita	CaMgSiO ₄				1,4		
Pirofilita	Al ₂ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂				0,7		
Esfalerita	ZnS				2,0		
Barringerita	Fe ₂ P				1,6		
Nantokita	CuCl				1,3		
Koheita	(Zn, Ca)Al ₂ P ₂ H ₆ O ₁₂ 3H ₂ O				2,1		
Galena	PbS					1,0	
Anglesita	PbSO ₄					0,4	
Anortita	(Ca, Na) (Si, Al) ₄ O ₈						5,3
Litargirio	PbO						1,5
Gillespita	BaFe ₂ Si ₄ O ₁₀						0,7

Tabla 4. Composición mineralógica semicuantitativa de las muestras de relaves mediante difracción de rayos X
 Table 4. Semi-quantitative mineralogical composition of tailings samples revealed by X-ray diffraction analysis

Código de muestra	Cu	Pb	Zn	Ag gr/t	Cr	Co	Fe%	As %	Cd
MR1	534	6538	5811	38,6	23	38	5,56	2,14	49
MR2	421	3887	3657	27,2	16	34	6,97	2,87	77
MR3	342	2986	2527	21,1	16	33	7,92	3,63	64
MR4	532	5358	6373	42,8	17	42	5,25	1,15	41
MR5	386	4311	3328	38,9	12	34	8,17	0,73	27
MR6	404	3661	2343	20,4	17	28	4,18	0,67	23
MRCO	404	3439	3676	26,7	16	32	5,76	2,02	41

Tabla 5. Contenidos totales (ppm) de elementos obtenidos por digestión con ácidos fuertes de las muestras de relaves. Fe y As en %, Ag en g/t
 Table 5. Total contents (ppm) of elements in tailings samples, obtained by digestion with concentrated acids: Fe and As in %, Ag in g/t

potencial. Destaca la muestra MR5 por capacidad neta de generación de acidez.

Extracción química secuencial

En las Tablas 7 y 8 se muestran los resultados de la extracción química secuencial. El método de extracción química secuencial aplicado a las muestras de relaves revela algunas diferencias apreciables entre ellos, tanto en lo referente al grado de asociación de los elementos a los constituyentes de estos relaves, como a su posible potencial de movilización (Tablas 7 y 8). El porcentaje de recuperación (expresión en

tanto por ciento de la suma de fracciones con respecto al resultado obtenido mediante ataque multiácido) varía de unos elementos a otros, siendo, en general aceptable y comparable a los resultados que normalmente se obtienen en este tipo de materiales: 92-112% para Ag, 53-157 para As, 44-153 para Cd, 94-131 para Cr, 95-143 para Cu, 93-100 para Pb, y 106-133 para Zn. Estos porcentajes de recuperación son semejantes a los que pueden encontrarse en la bibliografía, siendo corriente que existan este tipo de desajustes, especialmente cuando las concentraciones son bajas, al tratarse de procedimientos en los que se realizan numerosas manipulaciones analíticas con las muestras.

Parámetro	Unidad	Resultado del ABA de relaves						
		MR1	MR2	MR3	MR4	MR5	MR6	MRCO
Color		gris verdoso	gris verdoso	gris verdoso	plomizo	amarillo verdoso	amarillo pardo	
pH		5,70	6,00	6,00	5,80	< 2	3,00	5,50
S total	%	3,85	6,47	5,83	4,28	5,94	2,71	4,85
S (sulfuro)	%	0,91	1,61	1,04	0,90	1,20	0,24	0,28
PN	kg CaCO ₃							
	eq/t	34,41	52,97	59,18	64,13	0,99	26,98	31,32
PA	kg CaCO ₃							
	eq/t	35,25	64,06	59,06	38,13	82,81	37,19	60,63
PN/PA	sin unidad	0,98	0,83	1,00	1,68	0,01	0,73	0,52
PN-PA	kg CaCO ₃							
	eq/t	-0,84	-11,10	0,12	26,00	-81,80	-10,20	-29,30

Tabla 6. Resultados del método ABA (*Acid Basic Accounting*) de los las muestras de relaves y criterios de clasificación en función del potencial de generación de acidez

Table 6. Results of ABA (*acid-base accounting*) analysis of tailings samples and classification criteria based on their acidogenic potential

Muestra de relave	AgI	AgII	AgIII	AgIV	AgV	AgVI	Ag Suma
MR1	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	1,6	36,6	38,2
MR2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	1,4	24,9	26,3
MR3	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	21,3	21,3
MR4	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	39,6	39,6
MR5	< 0,2	< 0,2	< 0,2	1,1	< 0,2	35,3	36,4
MR6	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	20,0	20,0
MRCO	< 0,2	< 0,2	< 0,2	0,2	0,5	26,0	26,7
	CdI	CdII	CdIII	CdIV	CdV	CdVI	Cd Suma
MR1	11,3	9,6	< 0,01	3,4	19,4	5,7	49,4
MR2	3,9	4,4	0,02	3,7	12,7	9,1	33,8
MR3	4,4	4,7	0,01	2,5	13,0	8,3	32,9
MR4	0,5	0,7	0,03	1,0	25,2	3,4	30,8
MR5	8,2	7,2	0,01	1,1	7,1	3,4	27,0
MR6	8,1	8,9	0,01	0,5	14,0	3,8	35,3
MRCO	6,0	6,1	< 0,01	2,0	15,4	8,8	38,3
	CrI	CrII	CrIII	CrIV	CrV	CrVI	Cr Suma
MR1	< 0,5	< 0,5	< 0,5	1,8	1,0	21,2	24,0
MR2	< 0,5	< 0,5	< 0,5	3,9	0,2	11,3	15,4
MR3	< 0,5	< 0,5	< 0,5	2,7	0,8	20,1	23,6
MR4	< 0,5	< 0,5	< 0,5	4,1	0,2	12,7	17,0
MR5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	0,8	0,4	10,0	11,2
MR6	< 0,5	< 0,5	< 0,5	2,8	0,6	13,2	16,6
MRCO	< 0,5	< 0,5	< 0,5	1,8	1,2	18,1	21,1

Tabla 7. Contenidos de Ag, Cd y Cr en cada fracción (ppm) y suma de fracciones

Table 7. Ag, Cd, and Cr contents in each fraction (ppm) and sum of fractions

El hierro se encuentra preferentemente asociado a la fracción V (teóricamente ligado a materia orgánica y sulfuros), siendo relativamente importantes también la fracción residual (moscovita, clorita o gillespita) y la de oxihidroxidos, en orden decreciente. Lo normal es que el contenido en pirita sea más determinante sobre el contenido en hierro que la materia orgánica, aunque en este tipo de materiales es posible la existencia de ácidos orgánicos de bajo peso molecular y bacterias (hasta 10⁹ bacterias por gramo; Diaby *et al.*, 2007).

La fracción de metales pesados lixiviados por agua pura, incluye esencialmente sulfatos solubles, no reconocidos mediante los métodos mineralógicos empleados. Los contenidos en elementos de dicha fracción para la muestra compuesta MRCO son despreciables en lo que se refiere a Ag, Fe, Cr y S, alcanzando 0,8% para As, 1,30% para Zn y las preocupantes cifras de 12,64% para Pb y 15,6% para Cd. Sin embargo, en las muestras del talud, los contenidos en Cu son más elevados y, especialmente en MR5, los niveles de elementos solubles son mucho mayores.

Muestra de Relave	AsI	AsII	AsIII	AsIV	AsV	AsVI	As Suma
MR1	283	241	333	1640	12600	6560	21324
MR2	219	222	24,4	758	17321	8120	26640
MR3	194	230	25,7	921	16300	1440	19085
MR4	19,4	9	16,8	458	15200	2996	18699
MR5	562	110	391	2140	2300	5393	10505
MR6	4	10	282	1520	354	4530	6418
MRCO	154	130	244	1565	11007	5522	18622
	CuI	CuII	CuIII	CuIV	CuV	CuVI	Cu Suma
MR1	70,0	41,3	26,7	9,6	490	127	764,6
MR2	3,1	1,26	44,3	22,0	321	27	418,6
MR3	3,2	0,5	39,7	17,0	156	126	342,4
MR4	6,3	<0,5	42,5	34,0	428	20	530,8
MR5	75,0	73,8	2,5	5,9	175	53	385,2
MR6	51,0	24,4	2,2	7,4	24	277	386,0
MRCO	2,5	22,8	26,1	17,0	270	71,3	409,7
	PbI	Pb II	Pb III	Pb IV	PbV	PbVI	Pb Suma
MR1	1493,8	1269,3	-	444,4	2564,7	753,8	6526,0
MR2	446,1	509,2	1,9	420,9	1452,8	104,8	3871,6
MR3	399,6	424,1	1,2	229,0	1181,0	754,1	2989,0
MR4	81,2	129,9	4,8	171,6	4367,9	589,6	5345,0
MR5	1322,2	1153,2	2,6	172,8	1135,5	543,8	4319,0
MR6	842,4	919,8	1,1	49,7	1447,0	392,7	3652,6
MRCO	434,6	662,7	2,4	253,1	1456,1	630,0	3438,9
	ZnI	ZnII	ZnIII	ZnIV	ZnV	ZnVI	Zn Suma
MR1	90	940	521	1340	2400	907	6198
MR2	35	586	161	1600	1100	468	3950
MR3	37	730	220	510	1100	778	3375
MR4	42	587	284	2800	2900	250	6863
MR5	86	130	335	1440	1330	406	3727
MR6	82	210	118	1800	100	397	2707
MRCO	57	770	400	1280	1300	565	4372

Tabla 8. Contenidos de As, Cu, Pb y Zn en cada fracción (ppm) y suma de fracciones
 Table 8. As, Cu, Pb and Zn contents in each fraction (ppm) and sum of fractions

El arsénico muestra una tendencia generalizada de asociación hacia la fracción V (metal ligado operativamente a materia orgánica y/o sulfuros). Dado que un gran porcentaje de los compuestos mineralógicos sulfurados es arsenopirita (Tabla 5), el arsénico determinado en la fracción V, puede ser debido a su presencia como sulfuro mineral. En las estaciones S6 y S7 además de en otros tributarios del Río Santa, los niveles se consideran peligrosos (Jara, 2003). La arsenopirita es un compuesto estable, lo cual coincide con el alto contenido de arsénico encontrado en la fracción V (55,5% en MRCO) y en la fracción VI (residual, 41,6% en MRCO), como variedades mineralógicas estables. Sin embargo, a pesar de la baja proporción porcentual de As en formas móviles, es tan elevado el contenido en arsénico que las cantidades movilizables llegan a ser muy altas: hasta 562 ppm solubles en MR5 ó 324 ppm en formas solubles más cambiables en MR1.

Cromo y plata están mayoritariamente representa-

dos en la fracción VI (residual), por lo que han de considerarse poco móviles en estos residuos, siendo despreciables las proporciones de las fracciones más móviles. Esto podría ser un impedimento ante la posible consideración de los relaves como mena de plata, dados los elevados contenidos totales existentes

Los contenidos de cadmio extraídos en las distintas etapas del fraccionamiento secuencial muestran una gran heterogeneidad, a excepción de la fracción III que para este elemento es minoritaria. Hay elevados contenidos de cadmio en las fracciones consideradas de alta movilidad (4,4-11,3 mg/kg en la soluble en agua, y en la fracción intercambiable entre 4,5-9,6 mg/kg). La suma de ambas fracciones llega a dar porcentajes de distribución de más de 50% en MR5. Ello puede suponer un fuerte peligro medioambiental, teniendo en cuenta la naturaleza muy tóxica de este metal y la proximidad del Río Santa. Como se apreciaba en la gráfica de la Figura 4, el Cd es uno de los elementos que más crecía en el tramo S6-S7.

El cobre muestra una tendencia de asociación hacia la fracción V (operacionalmente asociado a la materia orgánica y/o sulfuros), alcanzando un 66% en la muestra compuesta MRCO Si bien es conocida desde hace décadas la especial tendencia del cobre de formar complejos orgánicos (McLaren y Crawford, 1973), en este tipo de materiales el contenido en materia orgánica suele ser muy bajo, tratándose mayoritariamente de restos de bacterias o de ácidos orgánicos de bajo peso molecular procedentes del metabolismo microbiano, como ya se ha comentado. Es más razonable pensar que el cobre presente esté bajo la forma de sulfuros, no detectado en los análisis de DRX debido al poco contenido del cobre total. Los contenidos determinados en las fracciones que podrían considerarse teóricamente más biodisponibles (I, II y III), según Perin *et al.* (1985), son muy elevados en las muestras MR1, MR5 y MR 6, las dos últimas en el talud.

Las fracciones que presentan mayores porcentajes de distribución del plomo en estos relaves son I, II, V y VI. Es conocida la fuerte afinidad del plomo hacia la adsorción sobre la superficie de los oxihidróxidos metálicos, así como la posible presencia de sulfatos no detectados que contengan plomo. Sólo en la muestra MR5, que es la de pH más bajo, se detectó anglesita, subproducto de la oxidación de la galena que también está presente en dicha muestra. Sin embargo, a ese pH, la anglesita no es soluble, por lo que la presencia de Pb en las dos primeras fracciones debe estar asociada a sulfatos y minerales de baja cristalinidad no detectados.

Los contenidos determinados en las fracciones que podrían considerarse teóricamente más biodisponibles (I, II y III), según Perin *et al.* (1985), son también bastante elevados en las todas las muestras en lo que se refiere al Zn.

Por porcentajes en la muestra compuesta (Tabla 9), las diferentes fracciones muestran un comportamiento de los elementos traza de los relaves como se describe a continuación. En la muestra MR-CO, la fracción de metales pesados lixiviados por agua pura, que incluye esencialmente sulfatos solubles, es insignificante para los elementos Ag, Fe, Cr y S, 0,8% para As, 1,3% para Zn y las preocupantes cifras de 12,6% para Pb y 15,6% para Cd. Por suerte, estas fracciones porcentuales son pequeñas en cantidad, dado que el contenido metálico es de baja ley. La fracción definida operacionalmente como intercambiable, que se considera fácilmente transferible a los cuerpos hídricos y suelos, es elevada para los elementos Pb, Zn y Cd. La fracción ligada a carbonatos de Ca y Mg, la cual puede transferirse fácilmente al ambiente a un pH ligeramente ácido, es elevada para el As y el Zn.

ELEMENTO	FRACCIONES					
	I	II	III	IV	V	VI
Cobre	9,15	5,57	6,37	4,15	65,90	17,40
Plomo	12,64	19,27	0,07	7,36	42,34	18,32
Zinc	1,30	17,61	9,16	29,28	29,73	12,92
Plata	Trazas	Trazas	Trazas	0,85	1,87	97,37
Hierro	Trazas	0,86	2,84	8,87	45,90	41,50
Cromo	Trazas	Trazas	Trazas	8,53	5,69	85,78
Cadmio	15,66	15,92	5,25	Trazas	40,20	22,97
Arsénico	0,80	0,18	2,05	0,25	56,28	42,45

Tabla 9. Distribución de metales pesados (en %) de las fracciones lixiviadas de la muestra compuesta de los relaves Alianza

Table 9. Distribution of heavy-metals (%) in the leached fractions of the composite tailings sample from the Alianza dam

La fracción definida como ligada a oxihidróxidos de Fe-Mn esencialmente incluye metales en alto porcentaje como el Zn (29,3%) y en muy bajas proporciones para los demás elementos, aunque en términos absolutos llega a ser bastante alta en lo que se refiere al As y al Zn. Hay que decir que Fanfani *et al* (1997) repiten este paso de lixiviación hasta seis veces para asegurarse una correcta extracción, por lo que puede que los resultados obtenidos en este trabajo sean un tanto inferiores a lo esperable. Estos metales pueden ser removidos sólo por el efecto de un ambiente reductor y requieren para su lixiviación de una solución relativamente ácida. La fracción teóricamente asociada a materia orgánica y sulfuros es bastante estable, representando la siguiente distribución porcentual: Cu (65,9%), Pb (42,3%), As (55,1%), Zn (29,73%) y en menor proporción los otros metales. Hay que tener en cuenta que los elementos contaminantes de esta fracción solo son transferidos al ambiente después de un proceso de intemperismo complejo. Por último, la fracción residual, asociada a minerales silicatados, sulfuros resistentes y material orgánico refractario (si lo hubiera), esta compuesta por las sustancias más estables, siendo la distribución porcentual: Ag (97,4%), Cr (85,8%), As (45,6%), con el resto de elementos en menor proporción.

Conclusiones

El método de extracción secuencial empleado permite evaluar la movilidad de los elementos estudiados, si bien la interpretación requeriría en muchos casos un buen conocimiento de las fases minerales presentes, lo que no siempre es posible a partir de análisis mineralógicos convencionales por la baja concentración de fases secundarias que además pueden ser de baja cristalinidad. Los resultados obtenidos por el

método de extracción secuencial indican que los relaves representan un problema para el medio ambiente. La presencia de Pb, Zn, Cu y Cd en las fracciones I (soluble) y II (intercambiable), que son las que se van a incorporar fácilmente a las aguas del Río Santa por percolación, lavado o arrastre de los relaves, están dando ya problemas visibles y medibles de contaminación a través de los análisis de agua mostrados en este trabajo. El As, aún estando en baja proporción en las fracciones más móviles, está presente en cantidades tan elevadas que se hace notar notablemente por el efecto sobre la concentración en el agua del Río Santa. Además, el intemperismo está produciendo una mayor oxidación de los restos de sulfuros minerales de los relaves de mina abandonados, lo que se constata por el bajo pH de algunas muestras analizadas y por su potencial de acidez y neutralización, especialmente en las muestras tomadas en el talud. Cabe la posibilidad de que capas de mayor toxicidad estén quedando al descubierto por la erosión en los taludes del contorno de la relavera. Se ha constatado también una fuerte inmovilización de Ag, Cr y Co, que contradice en cierto modo el incremento de niveles de los dos últimos en las aguas del río. Por otro lado, la presencia de sulfuros potencialmente oxidables puede dar lugar todavía a cierto grado de liberación de sulfatos y el aumento de fracciones más móviles.

Referencias

- ASGMI. 2010. *Pasivos Ambientales Mineros. Manual para el inventario de minas abandonadas o paralizadas*. Asociación de Servicios de Geología y Minería Iberoamericanos. 42 p. IGME/AGSMI. 02/02/10. <http://www.igme.es/internet/ASGMI/asambleas/>
- Blowes, D.W., Ptacek, C.J. and Jurjovec, J. 2003. Mill Tailings: Hydrogeology and geochemistry. In: Jambor, J.L. Blowes, D.W. and Ritchie, A.I.M. (Eds.) *Environmental Aspects of Mine-Wastes*. Mineralogical Association of Canada Short Course series, Volume 31.
- Chao, T.T. 1984. Use of partial dissolution techniques in geochemical exploration. *Journal of Geochemical Exploration*, 20, 101-135.
- Chao, T.T. and Zhou, L. 1983. Extraction techniques for selective dissolution of amorphous iron oxides from soils and sediments. *Journal of Soil Science Society of American Proceedings*, 47, 225-232.
- Congreso de la República del Perú. 2004. *Ley N° 28271, Ley que regula los pasivos ambientales de la actividad minera*. 03/02/10. <http://www.congreso.gob.pe/ntley/lmagenes/Leyes/28271.pdf>
- Diaby, N. Dold, B., Pfeifer, H-R. Holliger, C., Johnson, D.B. and Hallberg, K.B. 2007. Microbial communities in a porphyry copper tailings impoundment and their impact on the geochemical dynamics of the mine waste. *Environmental microbiology*, 9(2), 298-307.
- Dold, B. 2003. Speciation of the most soluble phases in a sequential extraction procedure adapted for geochemical studies of copper sulfide mine waste. *Journal of Geochemical Exploration*, 80, 55-68.
- Fanfani, L., Zuddas, P. and Chessa A. 1997. Heavy metals speciation analysis as a tool for studying mine tailings weathering. *Journal Geochemical Exploration*, 58, 241-248.
- Ferguson, K. and Morin, K. 1991. The prediction of acid rock drainage-lessons from the data base. *Second International Conference on the Abatement of Acidic Drainage*, Vol. 3, CANMET, Ottawa, Ontario. pp. 83-106
- Jara M. 2003. *Distribución de Metales Pesados en Agua y Sedimentos y sus Efectos sobre la Vida Acuática en la Cuenca Superior del Río Santa*. Tesis de Maestría, Universidad Nacional de Ingeniería, Facultad de Geología, Minas y Metalurgia. Inédita. 166 p.
- McGregor, R.G., Blowes, D.W. and Robertson, W.D. 1995. The application of chemical extractions to sulphide tailings at the Copper Cliff tailings area, Sudbury, Ontario. *Sudbury '95 Proceedings* 3, 1133- 1142.
- McLaren, R. and Crawford, D. 1973. Studies on soil. The fractionation of copper in soils. *Soil Science*, 24 (2), 172-181.
- Ministerio de Energía y Minas (Dirección de Asuntos ambientales) 1998. Estudio de Evaluación Ambiental Territorial y de Planeamiento para Reducción o Eliminación de la contaminación de origen minero en la cuenca del Río Santa. Lima - Perú.
- Perin, G., Craboledda, L., Lucchese, M., Cirillo, R., Dotta, L., Zanetta, M.L. and Oro, A.A. 1985. Heavy metal speciation in the sediments of northern Adriatic Sea. A new approach for environmental toxicity determination. In: Lakkas, T.D. (Ed.), *Heavy Metals in the Environment*, Vol. 2, CEP Consultants, Edinburg.
- Price, W.A., Morin, K. and Hutt, N. 1997. Guidelines for the Prediction of Acid Rock Drainage and Metal Leaching for Mines in British Columbia: Part II. Recommended Procedures for Static and Kinetic Testing. *4th International Conference on Acid Mine Drainage*, Vancouver, BC, 15-30.
- Ribet, I., Ptacek, C.J., Blowes, D.W. and Jambor, J.L. 1995. The potential for metal release by reductive dissolution of weathered mine tailings. *Journal of Contaminant Hydrology*, 17 (3), 239-273.
- Schultz, L.G. 1964. Quantitative interpretation of mineralogical composition from X-ray and chemical data for the Pierre Shale. *US. Geological Survey Professional Paper*, 391-C, C1-C31. United States Government Printing Office, Washington, D.C.
- Sobek, A.A., Schuller, W.A., Freeman, J.R. and Smith, R.M. 1978. Field and laboratory methods applicable to overburdens and minesoils (EPA-600/2-78-054). U. S. Government Printing Office, Washington, DC. 203 pp.
- Sondag, F., 1981. Selective extraction procedures applied to geochemical prospecting in an area contaminated by old mine workings. *Journal of Geochemical Exploration* 15, 645-652.
- Strömberg, B. and Banwart, S. 1994. Kinetic modelling of geochemical processes at Aitik mining waste rock site in northern Sweden. *Applied Geochemistry*, 9, 583-595.

Jara Facundo, M. A., 2011. Extracción química secuencial de metales pesados en el... *Boletín Geológico y Minero*, 122 (2): 221-234

Tessier, A.P., Campbell, G.C. and Bisson, M. 1979. Particulate Trace Metals. *Analytical Chemistry*, 51(7), 844-850.
Sequential Extraction Procedure for the speciation of

Recibido: diciembre 2010

Revisado: febrero 2011

Aceptado: febrero 2011

Publicado: abril 2011