



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**Estabilidad y atenuación natural del arsénico (V) en
suelos contaminados con residuos minero-metalúrgicos**

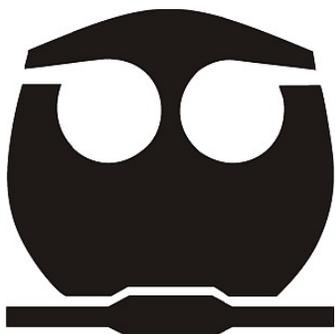
TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

QUÍMICA

PRESENTA

Diana Gisel García Payne



México, D.F. 2009



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Y en lo de trazarles que estudien esta o aquella ciencia, no lo tengo por acertado, aunque el persuadirles no será dañoso

Miguel de Cervantes Saavedra,
El ingenioso hidalgo Don Quijote de la Mancha

Los resultados de este trabajo fueron presentados en:

American Geophysical Union, 2008 Fall Meeting

San Francisco, California, EUA. 15-19 de diciembre de 2008

Arsenic mobility in soils contaminated with metallurgical wastes as a function of variable chemical conditions

Los resultados de este trabajo forman parte del artículo enviado a revisión:

Villalobos M., García-Payne D.G., López-Zepeda J.L., Ceniceros-Gómez A.E. and Gutiérrez-Ruiz M.E., Solubility control of low arsenic mobility in soils contaminated with metallurgical wastes: I. Wet chemical and thermodynamic evidences, *Aquatic Geochemistry*.

Los resultados de este trabajo serán presentados en:

10th International Conference on Biogeochemistry of Trace Elements

Chihuahua, Chihuahua, México. 13-16 de Julio de 2009

As extraction from soils contaminated with mine-processing wastes using NaHCO_3 :
An evaluation

ÍNDICE

Índice	5
Resumen	7
Introducción	8
Objetivos	11
Hipótesis	11
Capítulo 1. Antecedentes	12
1.1 Arsénico	12
1.2 Suelo	15
1.3 Espectroscopía de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente (ICP-AES)	17
Capítulo 2. Materiales y métodos	20
2.1 Área de estudio	20
2.2 Tratamiento de las muestras y análisis	21
2.2.1 Determinación de concentraciones totales	23
2.2.2 Extracciones acuosas	23
2.2.2.1 Extracciones en agua pura	23
2.2.2.2 Extracciones con cambios de pH	24
2.2.2.3 Extracciones con NaHCO ₃	24
2.2.3 Extracción de As en arseniatos de Pb	24
2.2.4 Determinación elemental	25
2.2.4.1 Determinación elemental en matrices con NaHCO ₃	26
2.2.5 Determinación de aniones	27
2.3 Simulaciones termodinámicas con MINEQL+ 4.5	27
Capítulo 3. Resultados y discusión	29
3.1 Concentraciones totales de As y metales	29
3.2 Extracciones acuosas de As(V)	31
3.3 Simulaciones termodinámicas de las concentraciones de As acuoso	35
3.3.1 Diagramas de especiación	35
3.3.1.1 Muestra 1404	36
3.3.1.2 Muestra 39	37
3.3.1.3 Muestra 64	38
3.3.2 Simulaciones de As(V) soluble usando iones bicarbonato	39
Capítulo 4. Implicaciones ambientales	45

4.1 La importancia de las proporciones metal/As y Fe/As	45
4.2 Diagnóstico de la movilidad del As(V) y su atenuación natural	47
Capítulo 5. Conclusiones	49
Referencias	50
Anexos	55
Tablas	55
Gráficos	60
Simulaciones	62

RESUMEN

El arsénico proveniente de fuentes naturales y antropogénicas es un contaminante de ambientes acuosos alrededor del mundo, tales como aguas subterráneas y suelos.

La presente investigación fue desarrollada con suelos mexicanos contaminados por residuos de procesos metalúrgicos. Se realizaron experimentos de extracción en agua y con cambios en una unidad de pH al equilibrio, los cuales mostraron una baja movilidad de As. Adicionalmente, se realizaron experimentos de extracción con soluciones de bicarbonato de sodio 0.5 M. Los resultados experimentales fueron exitosamente simulados asumiendo que todo el As estaba en la forma de arseniato y utilizando una base de datos actualizada con todas las constantes de formación conocidas de arseniatos de metales. Las simulaciones revelaron que la movilidad del As es controlada por su solubilidad mediante la formación de arseniatos sólidos de Pb, Pb-Cu y Ca. Las bajas proporciones relativas de Fe/As en los suelos estudiados y sus contenidos equivalentes de As, Pb y Cu favorecen dichos procesos de precipitación y no la adsorción de As sobre óxidos de Fe, ampliamente reportada, a pesar de que el contenido de éste último es en promedio 2%. Bajo estas condiciones, el bicarbonato resultó no ser un buen extractante debido a la liberación indirecta del As de los arseniatos sólidos a través de procesos de precipitación de carbonatos de metales.

INTRODUCCIÓN

El arsénico es uno de los venenos más antiguos en el mundo y también un importante contaminante ambiental global (Vaughan 2006). Es un elemento muy tóxico para plantas y animales debido a su afinidad por las proteínas, lípidos y otros componentes celulares (Naqvi et al 1994; Harrington et al 1998), causando diferentes tipos de cáncer y daños cardiovasculares y neurológicos (Naqvi et al 1994; Riveros et al 2001; Hopenhayn 2006). La concentración de este elemento se puede enriquecer en aguas, suelos y sedimentos cuando está asociado con actividades mineras y metalúrgicas o con sistemas geotermales (Vaughan 2006). En la naturaleza el As es usualmente encontrado en sus formas químicas más reducidas y normalmente está asociado a sulfuros metálicos. En consecuencia, el As es un componente natural en los minerales de Pb, Cu, Zn y Au (Smith et al 1998; Vaughan 2006), de manera que es inevitable su participación en los procesos metalúrgicos y su concentración en los residuos generados (Riveros et al 2001). Bajo condiciones ambientales terrestres y en aguas oxigenadas, las especies reducidas de As, tales como la arsenopirita (FeAsS), fácilmente se oxidan a As(III) y As(V), volviéndose más móvil y, por lo tanto, más tóxico (Sadiq 1997; Smith et al 1998). Por ésta razón, las fases que comúnmente contienen As en los residuos mineros, por ejemplo, contienen una mezcla de estados de oxidación reducidos y oxidados, como en la arsenopirita, y en arseniatos de Ca y Fe, incluyendo la escorodita ($\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (Foster et al 1998; Riveros et al 2001; O'Day 2006).

La introducción anual global de As proveniente de residuos mineros y de fundición en suelos ha sido estimada de 7200-11000 y 4500-9000 toneladas respectivamente, sin considerar viejos sitios abandonados (ATSDR 2000; Smith et al 1998). Esto representa alrededor de 16% de las fuentes totales de contaminación antropogénica en suelos (Smith et al 1998).

En México, la minería ha sido tradicionalmente una industria de gran importancia en la economía nacional desde la época de la colonia. Los minerales de sulfuro de muchas regiones son ricos en arsenopirita y pirita rica en arsénico, por lo que el As se concentra en los residuos. La información sobre los niveles de arsénico en los residuos mineros mexicanos es limitada, pero algunos estudios sugieren que el contenido total de As en residuos y minerales varía de aproximadamente 0.2% a 2.3% w/w (Armienta et al 1993). Los polvos generados en plantas metalúrgicas de Cu y Zn contienen importantes cantidades de arsenolita (As_2O_3) y arseniato de potasio y plomo ($\text{Pb}_3\text{K}_2(\text{AsO}_4)_2(\text{SO}_4)$) (Romero et al 2008).

En México, los residuos relacionados con la minería han sido dispuestos en el ambiente sin el cuidado adecuado durante más de 300 años, con mejores prácticas de disposición sólo en las últimas décadas. En el 2006, México fue situado como el quinto productor de As a nivel mundial.

La tasa de crecimiento de la población en México ha estado incrementando desde 1950. Los viejos sitios industriales y depósitos de residuos han sido gradualmente rodeados por el crecimiento residencial, de ese modo ha incrementado el riesgo a la salud humana debido al As y otros metales pesados; también debido a su parecido, los viejos depósitos de residuos han sido frecuentemente usados como material para áreas de desarrollo residencial. Estos residuos generalmente contienen altos niveles de As oxidado y otros metales pesados o metaloides, y son potencialmente un serio riesgo ambiental.

Las vías de exposición al As de estos sitios pueden incluir el transporte de arsénico soluble a aguas subterráneas o superficiales, ingestión directa o inhalación de partículas finas ricas en As (Gutiérrez-Ruiz and Palacio-Prieto 1987; Cebrian et al 1994). Las últimas vías son importantes en regiones mineras áridas y semiáridas en el norte de México.

Los minerales de óxidos de hierro, tales como la goetita y ferrhidrita, han sido identificados como las fases que controlan mayoritariamente la movilidad de las especies de As oxidado en suelos y aguas subterráneas, a través de procesos de sorción y coprecipitación (Foster et al 1998; La Force et al 2000; Roussel et al 2000; Savage et al 2000; Lumsdon et al 2001; Stuben et al 2001; Tye et al 2002; Craw et al 2002; Neel et al 2003; Paktunc et al 2003; Matera et al 2003; Paktunc et al 2004; Arai et al 2006; Morin and Calas 2006; Slowey et al 2007)

Yang et al (2002) desarrollaron un estudio sistemático acerca de la influencia de las propiedades y tiempo de agitación en la biodisponibilidad de As cuando éste se agrega como As(V) soluble. Ellos encontraron que los factores más importantes que controlan la biodisponibilidad oral son el contenido de óxidos de hierro y el pH, donde contenidos altos en óxidos de hierro y valores bajos de pH disminuyen la biodisponibilidad; ellos desarrollaron un modelo empírico que predice satisfactoriamente la biodisponibilidad de As(V) en los suelos basados únicamente en estos dos parámetros.

En estudios previos se ha encontrado evidencia de procesos de atenuación natural del As en suelos con pH de neutro a alcalino en suelos semiáridos de México contaminados con residuos de procesamiento minero. El As(V) presente se encontró asociado predominantemente a otros metales, tales como Pb(II), Zn o Ca y no a Fe, sugiriendo que su precipitación como arseniatos altamente insolubles

es responsable de los procesos de inmovilización de As (Gutiérrez-Ruiz et al 2005; López-Zepeda et al 2009).

En el presente trabajo se evaluó la estabilidad de As con baja movilidad en suelos sometiendo muestras seleccionadas a varias condiciones químicas en el laboratorio, a saber, cambios en pH y en presencia de iones bicarbonato, en función del tiempo. Se compararon los resultados con simulaciones termodinámicas para cada sistema basadas en su composición total elemental, excluyendo procesos de sorción.

OBJETIVOS

Generales

- Medir la movilidad acuosa del As en suelos de dos áreas mexicanas contaminadas con residuos mineros y metalúrgicos, y su estabilidad en función de cambios químicos impuestos al medio.
- Proveer información acerca de la especiación química más probable de As en dichos suelos

Particulares

- Explicar termodinámicamente la movilidad acuosa del As en los suelos contaminados
- Explicar los posibles cambios en la movilidad acuosa del As con cambios de pH, y en presencia de iones bicarbonato

HIPÓTESIS

La movilidad del As en los suelos estudiados es baja y estará controlada por procesos de precipitación y no por procesos de sorción.

CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES

1.1 ARSÉNICO

El arsénico es un elemento tóxico para los animales y plantas, su ciclo se encuentra en continua investigación debido a que es un importante carcinógeno.

La exposición crónica al arsénico afecta principalmente al tracto gastrointestinal, tracto respiratorio, sistema cardiovascular, sistema nervioso, riñones, vejiga, hígado y piel; también causa problemas inmunológicos y mutagénicos. Las afecciones más comunes son las dermatológicas y el cáncer (Naqvi et al 1994; Riveros et al 2001; Hopenhayn 2006).

La toxicidad del As depende de la forma fisicoquímica del elemento. El As(III) y As(V) son las formas más abundantes en la naturaleza, As(III) es el más móvil y también el más tóxico, debido a que forma especies orgánicas que pueden reaccionar con los grupos sulfhidrilo en las enzimas, alterando su actividad; específicamente, el As(III) es de 25 a 60 veces más tóxico que el As(V) (Dutre' y Vandecasteele, 1995; Corwin et al 1999). La toxicidad disminuye con el incremento de metil-aniones, monometilarsénico (MMA) y dimetilarsénico (DMA) son menos tóxicos que las especies inorgánicas; la arsenobetaina y la arsenocolina son abundantes en las especies marinas y presentan también una baja toxicidad.

La ocurrencia de As inorgánico en agua para consumo humano ha sido identificada como una fuente de riesgo a la salud, incluso en concentraciones relativamente bajas. Como consecuencia de esto desde el año 2002 entró en vigor la nueva normatividad de la EPA (o USEPA por sus siglas en inglés *United States Environmental Protection Agency*) que reduce el límite de As en agua de 50 a 5 mg/L, mientras que la Unión Europea ha fijado el límite en 10 mg/L en agua potable de acuerdo con el límite que propone la Organización Mundial de la Salud

Desde la década de los 80 la EPA ha prohibido el uso de muchos pesticidas basados en arsénico inorgánico, aun así varias formas orgánicas de As son consideradas no cancerígenas y siguen siendo usadas por los agricultores, tales como los ácidos de MMA y DMA que son utilizados ampliamente como herbicidas.

Se ha demostrado que la transformación de las formas orgánicas e inorgánicas ocurre en los suelos, principalmente debido a reacciones redox y a procesos de

biotransformación (Cullen et al 89) indicando que puede producirse la transformación de arsénico orgánico a especies inorgánicas, aumentando su toxicidad.

Es necesario contar con un parámetro para evaluar el riesgo a la salud, para lo cual no es suficiente conocer el contenido total de As, de manera que también se evalúa la fracción disponible que es la cantidad de As extraíble en agua. Un parámetro que es más realista en escenarios de evaluación de riesgos a la salud humana es la fracción biodisponible, que indica qué tanto se absorbe al flujo sanguíneo a partir del tracto gastrointestinal, pulmones o piel; un parámetro más es la bioaccesibilidad que depende de la composición química del suelo, el pH, potencial redox, contenido de arcillas, óxidos/hidróxidos, carbonatos, materia orgánica y población microbiana juegan un papel muy importante en la especiación, retención y bioaccesibilidad de arsénico en suelos (Sadiq 1997; Adriano 2001).

El As es el 20° elemento en abundancia en la corteza terrestre continental, pero no está uniformemente distribuido. Las concentraciones de fondo reportadas por varios autores oscilan entre los valores de 1.5 a 10 mg/kg (Goldschmidt 1954; Allard 1995; Matschullat 2000; Mandal y Suzuki, 2002); suelos de regiones volcánicas pueden contener más de 20 mg/kg (Faust y Aly, 1981); en sedimentos sulfurosos puede encontrarse en concentraciones de 100 a 300 mg/kg; en zonas mineralizadas incluso puede superar el 4% de abundancia.

Las formas geoquímicas más abundantes del As son la arsenopirita (FeAsS), realgar (AsS) y oropimente (As_2S_3). Forma arseniatos insolubles con Al, Ca, Fe(III), Mn(II), Cu(II), Zn y Pb

El As es un metaloide y su comportamiento en los suelos es más parecido al grupo 15 de la tabla periódica, en el que se ubica, que a los metales pesados. Puede existir en formas inorgánicas, orgánicas y en estado gaseoso. Puede encontrarse en los estados de oxidación -3, 0, +3 y +5, pero las principales formas inorgánicas que se encuentran en los sistemas naturales son los estados de oxidación +3 y +5 (McBride 1994). En ambientes ricos en oxígeno y suelos bien drenados dominan las especies de arseniato (H_2AsO_4^- en suelos ácidos y HAsO_4^{2-} en los alcalinos). Bajo condiciones reductoras, como los suelos inundados, el arsenito es más estable, esta especie suele ser más soluble y por lo tanto más móvil; el arsénico elemental y la arsina podrían encontrarse en condiciones extremadamente reductoras. También existen las formas organometálicas, como las metilarsinas.

La mayoría de las publicaciones que hablan sobre la movilidad del As(V) en el medio ambiente señalan que ésta es predominantemente controlada por sus interacciones con óxidos de metales pesados, más específicamente por procesos de adsorción-desorción, principalmente sobre óxidos de Fe, en estas condiciones la disolución de los minerales que soportan al As resulta en el aumento de su movilidad, como es el caso del desastre ambiental en aguas subterráneas de Bangladesh y Bengala Occidental en el sureste asiático.

Las altas concentraciones de As en el ambiente pueden deberse a enriquecimiento por procesos naturales tales como vulcanismo o intemperismo, o por actividades antropogénicas; desde hace varios siglos los compuestos de As han sido usados como medicamentos, gases militares, pesticidas y herbicidas, desecantes, conservadores de madera, aditivos de alimentos, también es incorporado al ambiente como residuo de actividades mineras y de fundición. Se considera que la mayor parte de la contaminación por As es debida a las actividades humanas.

El arsénico suele encontrarse en los minerales de metales con valor comercial, tales como Pb, Cu, Zn y Au, por lo que forma parte de los procesos metalúrgicos y es concentrado en los residuos generados. La contaminación por procesos metalúrgicos representa alrededor del 16% del total de las fuentes antropogénicas.

En México la minería ha sido una actividad económica desde el siglo XVI, y juega un papel muy importante en el desarrollo económico a nivel regional en gran parte de las zonas áridas.

La información sobre los niveles de As en residuos mineros es limitada, pero algunos estudios sugieren que varían de 0.2 al 2.3 % m/m (Armienta 1993). Estos desechos han sido depositados en el ambiente sin el cuidado adecuado por más de 300 años, con mejores prácticas de disposición en las últimas décadas. En el 2006 México se encontró dentro de los primeros cinco productores de As a nivel mundial.

La población en México ha aumentado considerablemente desde 1950, los viejos sitios industriales y depósitos de residuos han sido gradualmente rodeados por zonas residenciales, lo cual es un riesgo ambiental potencial. Las vías de exposición al As en estos sitios incluyen el transporte de As soluble a aguas subterráneas o superficiales, ingestión directa o inhalación de partículas finas ricas en As (Gutierrez-Ruiz y Palacio-Prieto 1987; Cebrian et al 1994). Las últimas vías son importantes en las regiones áridas y semiáridas del norte de México.

Los óxidos de Fe, como la goetita y ferrihidrita han sido identificados como las principales fases controladoras de la movilidad de As (III y V) en suelos y agua

subterránea mediante procesos de sorción y coprecipitación. Yang et al (2002) desarrollaron un estudio acerca de la influencia de las propiedades del suelo y tiempo de agitación en la biodisponibilidad de As cuando éste se agrega como As(V) soluble. Encontraron que los factores más importantes que controlan la biodisponibilidad oral son el contenido de Fe y el pH, donde altos contenidos de Fe y valores de pH bajos disminuyen la biodisponibilidad, desarrollaron un modelo empírico para predecir la biodisponibilidad basado solamente en estos parámetros.

Algunas investigaciones han mostrado que la movilidad de As también puede ser efectivamente controlada por la formación de precipitados de Ca-As. Sólidos como $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$ y CaHAsO_4 inmovilizan al As en suelos contaminados mediante su tratamiento con materiales ricos en Ca (Dutre' y Vandecasteele 1995, 1998; Dutre' et al 1999; Vandecasteele et al 2002).

En estudios previos se ha encontrado evidencia de procesos de atenuación natural en suelos semiáridos de pH neutro a alcalino contaminados con residuos de procesamiento minero. El As(V) presente fue encontrado predominantemente asociado a metales como Pb (II), Zn, Cu o Ca y no a Fe, sugiriendo que su precipitación como arseniatos sólidos altamente insolubles es responsable del proceso de inmovilización (Gutierrez-Ruiz et al 2005; Lopez-Zepeda et al 2009).

1.2 SUELO

El suelo es un material heterogéneo donde coexisten los tres estados de la materia; está compuesto por partículas minerales, materia orgánica, agua, aire y organismos vivos. Realiza funciones esenciales para la vida, como la retención y purificación del agua, el control del clima, protección del subsuelo, es sustento de la vegetación, microorganismos y seres vivos. Es un material complejo que cubre aproximadamente un tercio de la superficie terrestre, constituye un recurso natural de gran importancia que desempeña funciones en la superficie terrestre como reactor natural y hábitat de organismos, así como soporte de infraestructura y fuente de materiales no renovables (Sposito 1989).

La formación del suelo es un proceso lento que se inicia con fenómenos físicos de desintegración de las rocas causados por los cambios de temperatura, la lluvia y el aire, los suelos se forman a partir del material parental, de manera que no hay suelos iguales. Muestran cambios considerables de un lugar a otro porque su

composición química y estructura física son determinadas por el tipo de roca madre del que se originaron, por el clima, la cubierta vegetal, tiempo de meteorización, topografía y por las actividades humanas (Sparks 2003).

En el suelo hay elementos inorgánicos predominantes como Si, Al, Fe, Na, K, Ca y Mg; también contiene una gran variedad de elementos traza, como los micronutrientes que son esenciales en la composición o funcionamiento de los organismos vivos, tales como Cu, Zn, Cr, Se, Ni y Co. Sin embargo los suelos pueden contener elementos como Pb, Cd, Hg y As que pueden resultar tóxicos, dependiendo de la cantidad y forma en que se encuentren (Sparks 2003).

Los suelos contienen partículas de diversos tamaños, la proporción del contenido de estas partículas determina la textura del suelo. De acuerdo a su tamaño, estas partículas se clasifican en arena, limo y arcilla. El diámetro de las partículas de arena está entre los 2 y 0.05 mm, el del limo entre 0.05 y 0.002 mm y las arcillas (físicas) tienen diámetros menores a 0.002 mm. Destacan los oxi-hidróxidos de Fe, Mn y Al y carbonatos de Ca dentro de las partículas muy finas (Sparks 2003).

Las partículas grandes son en su mayor parte químicamente inactivas, sin embargo las arcillas (químicas) y los oxi-hidróxidos son muy activos formando enlaces suficientemente fuertes como para retener diversos componentes por procesos de adsorción. Estas partículas pequeñas presentan cargas en su superficie ya sea por sustituciones isomórficas o por reacciones de hidrólisis que generan carga variable (Sposito 1989).

La parte orgánica del suelo está compuesta por microorganismos, residuos de plantas y animales. Cuando se degrada la biomasa se forma el humus, un constituyente oscuro que contiene sustancias originales procedentes de animales y plantas, como carbohidratos, aminoácidos, proteínas, lípidos, ácidos nucleicos y ligninas. La materia orgánica juega un papel muy importante en la formación de agregados, control del pH, reciclamiento de nutrientes y desintoxicación de elementos potencialmente tóxicos y sustancias tóxicas orgánicas (Sposito 1989).

La solución del suelo es la fase líquida del suelo compuesta por disolvente (agua) y sustancias disueltas (iones, complejos y gases). Desde el punto de vista ambiental, es el medio en el cual los contaminantes pueden estar disponibles para su movilización y transporte (Sposito 1989).

Las rutas de movimiento de contaminantes en el suelo son el transporte de la disolución libre y la formación de gases o partículas finas que se mueven con el viento. Los suelos contaminados presentan un riesgo cuando contienen especies solubles o coloides que pueden moverse a través del suelo y el subsuelo; o

cuando el tamaño de partícula es suficientemente pequeño para transportarse por medio del viento.

1.3 ESPECTROSCOPIA DE EMISIÓN ATÓMICA DE PLASMA ACOPLADO INDUCTIVAMENTE (ICP-AES)

ICP-AES (por sus siglas en inglés) es una técnica de emisión espectrofotométrica que aprovecha el hecho de que los electrones excitados emiten energía a una determinada longitud de onda (λ) cuando regresan a su estado basal. La característica fundamental de éste proceso es que cada elemento emite energía con longitudes de onda específicas, generalmente son varias, lo cual es una forma de caracterizarlos; en ICP-AES es común la selección de una sola longitud de onda (o muy pocas) para cada elemento. La intensidad de la energía emitida en una λ específica es proporcional a la cantidad (concentración) del elemento en cuestión que se encuentra en la muestra analizada. Entonces, por medio de la determinación de las longitudes de onda emitidas por una muestra y la determinación de su intensidad, se puede cuantificar la composición elemental de una muestra relativa a un estándar de referencia.

En términos generales, la espectrometría de emisión atómica de ICP se basa en tres principios fundamentales: 1) Los iones de los átomos de todos los elementos pueden emitir luz, esta emisión es la característica a medir directamente en las muestras. La emisión es producida cuando los iones y átomos absorben energía calorífica del plasma, luego son excitados a niveles de energía superiores y cuando regresan a su estado basal o a un estado intermedio emiten la energía en forma de luz. 2) La luz emitida es de una longitud de onda característica para cada elemento, puesto que los iones y átomos de los elementos emiten a diferentes longitudes de onda, se pueden hacer análisis cualitativos y saber qué elementos están presentes en una muestra. 3) La intensidad de la luz emitida es directamente proporcional a la concentración del elemento dentro de la muestra, este principio es conocido como la Ley de Lambert y Beer, esto permite hacer análisis cuantitativos mediante el uso de estándares de referencia

El arreglo típico de un equipo de ICP-AES consiste de: 1) Sistema de introducción de la muestra. 2) Antorcha del plasma. 3) Fuente de radiofrecuencia. 4) Espectrómetro óptico. 5) Detectores y electrónica asociada. 6) Computadora (control del equipo y análisis de datos). Ver la figura 1.1.

Sistema de introducción de la muestra. Esta técnica requiere que la muestra se encuentre en solución, es bombeada por una bomba peristáltica hasta el nebulizador de argón que la convierte en un aerosol fino, después pasa a través de una cámara de espera donde se eliminan las gotas grandes, las gotas pequeñas entran al plasma a través del tubo inyector de la antorcha.

Antorcha del plasma. El plasma se forma en una antorcha que consiste de tres tubos de silicio concéntricos. La corriente principal de argón (el gas con que se forma el plasma) se introduce tangencialmente entre los tubos intermedio y exterior, esto limita al plasma y evita que se sobrecaliente la antorcha. El plasma se inicia por la descarga rápida de una chispa dentro de la corriente principal de argón. En la región de la bobina de inducción los electrones de la chispa proporcionan una trayectoria para la transferencia de energía entre la bobina y el argón, estableciéndose así un plasma que se mantiene a sí mismo. La energía se transfiere dentro del plasma más efectivamente en las regiones externas del plasma, cerca de la bobina. Como resultado, la parte más baja del plasma toma la forma de una nuez.

Fuente de radiofrecuencia. La función de la fuente de radiofrecuencia es suministrar corriente alterna de una frecuencia deseada a la bobina de inducción, la cual se usa para formar y sostener al plasma acoplado inductivamente. El circuito básico de la fuente de radiofrecuencia es muy sencillo y consta de un capacitor y un inductor configurados en serie o en paralelo. A esto se le llama circuito tanque y se sintoniza para resonar a la frecuencia de operación deseada.

Espectrómetro óptico. La óptica tiene como función el separar la línea analítica de interés de otras líneas de emisión que han sido generadas en el plasma para posteriormente dirigir esta línea hacia el detector. El rango de longitud de onda que se maneja por lo general en los instrumentos va de 180 a 900 nm pero la mayoría de las líneas analíticas se encuentran en el rango de 180 a 500 nm. Los espectrómetros de ICP pueden ser multicanal (es decir, que pueden detectar y medir muchas líneas al mismo tiempo) o secuenciales (si lo hacen línea por línea).

Detectores y electrónica asociada. En la actualidad los detectores más utilizados en ICP-AES son los tubos fotomultiplicadores, ya que tienen una sensibilidad fotométrica extremadamente alta y la corriente oscura (la que se genera cuando el instrumento está en la oscuridad total) es muy baja. La corriente útil máxima es de alrededor de 100 millones de veces la corriente oscura.

Computadora (control del equipo y análisis de datos). El uso de la computadora es prácticamente indispensable debido a que hace correcciones de fondo espectral, preparación de las gráficas de calibración, cálculo y análisis estadístico

de los datos. Además de que, actualmente, intervienen en una gran cantidad de funciones tales como el control de los flujos de argón, de la energía de RF suministrada a la bobina, encendido y apagado del plasma, velocidad de la introducción de muestra, movimientos y calibración de la óptica; además el software que generalmente viene con cada equipo permite saber cuando existe un error en el equipo.

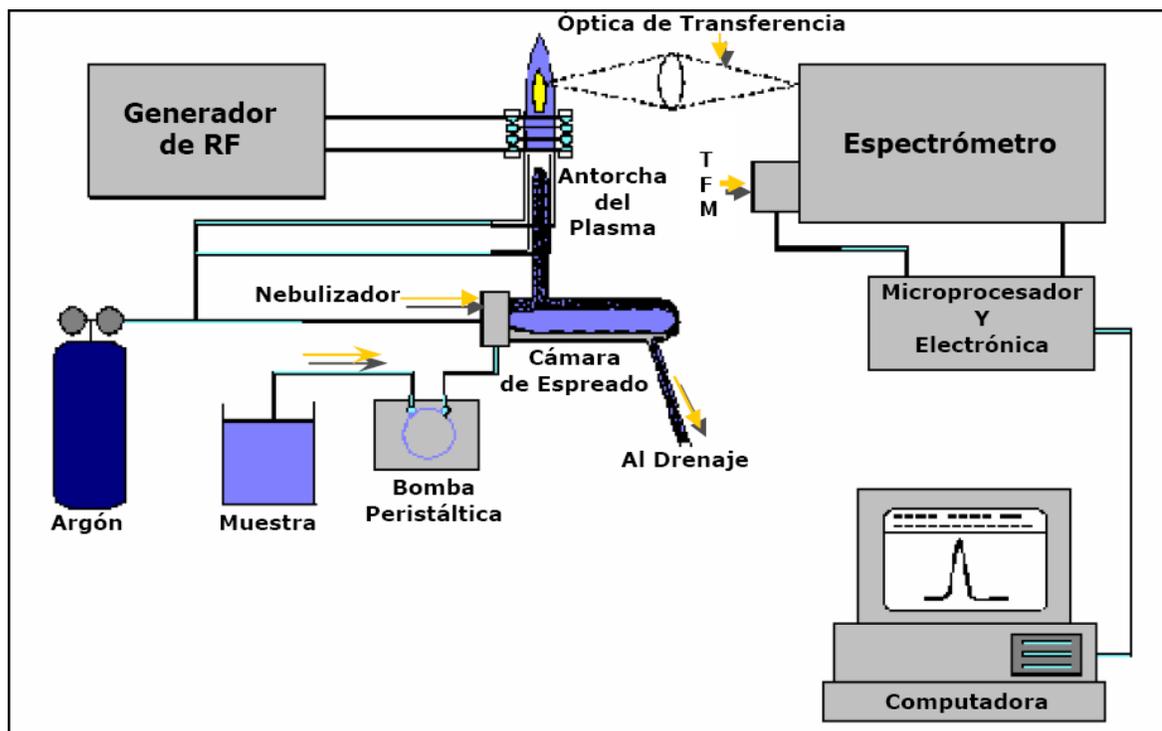


Figura 1.1 Arreglo típico de un ICP-AES

CAPÍTULO 2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 ÁREA DE ESTUDIO

Las zonas de muestreo están localizadas en dos ciudades al norte y centro de México, alrededor de los complejos Monterrey (MONT) y San Luis Potosí (SLP) respectivamente.

La planta Monterrey, de la empresa Industrial Minera México, S.A. de C.V. (IMMSA), ocupa un predio localizado en el centro geográfico del área metropolitana de Monterrey, municipio de Monterrey, Estado de Nuevo León, México. El predio colinda al norte con la Av. Adolfo Ruiz Cortines y la colonia Victoria, al sur con las calles Mineros Mexicanos y Progreso, así como con la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Nuevo León, al este con la Av. San Nicolás y la colonia Asarco y al oeste con la Av. Vicente Guerrero. Esta planta produjo principalmente dos tipos de residuos: Mezclas de alto pH de carbonatos y arseniatos de Ca y escoria depositada en suelos arcillosos y calcáreos. La planta Monterrey cerró definitivamente en 1999, actualmente el área que ocupó la planta se encuentra rodeada de construcciones residenciales (Gutiérrez-Ruiz et al 2000).

La Planta de Cobre de IMMSA, está ubicada en un predio localizado al oeste de la ciudad de San Luis Potosí. El predio colinda al norte con la Planta de Zinc, propiedad de la misma empresa, al oeste con el anillo periférico de la ciudad de San Luis Potosí (libramiento poniente), al sur, con la colonia Lomas, y al este con las colonias Morales y Pirules. En esta planta hay una fundidora de Cu y una planta de As_2O_3 (ahora cerrada), los residuos son principalmente metales contenidos en sólidos, que se han dispuesto en camas de almacenamiento, estos residuos han contaminado los suelos aluviales ricos en nódulos calcáreos que rodean la zona, (Gutiérrez-Ruiz et al 2005).

De un total de 162 muestras tomadas del sitio MONT y de 100 muestras tomadas de SLP (Gutiérrez-Ruiz et al 2005), un número reducido de muestras (n=26) fueron escogidas para el presente estudio bajo el criterio general de tener un alto contenido total de As, pero poco As acuoso.

2.2 TRATAMIENTO DE LAS MUESTRAS Y ANÁLISIS

Para seleccionar las muestras de trabajo se consideraron dos factores, la concentración total de As y la concentración de As soluble en agua pura. En el primer caso se seleccionaron muestras con una elevada concentración, en promedio 1896 mg/kg; al mismo tiempo, estas muestras debían tener una baja concentración de As en la extracción acuosa, en promedio 1.55 mg/L. La información anterior se obtuvo de trabajos previos (*Diagnóstico ambiental de la planta de cobre, San Luis Potosí*, LAFQA, Instituto de Geografía, UNAM, 2003; *Especiación de Arsénico (As) en las Fuentes de Emisión Identificadas Dentro de las Instalaciones Industriales de IMMSA y en la Estación de Monitoreo de Aire Ambiente de la Zona Habitacional Morales en San Luis Potosí*, Instituto de Geografía, UNAM, 2006; *Diagnóstico Ambiental de la Planta Monterrey*, Instituto de Geografía, UNAM, 2000), sin embargo, se repitieron los experimentos de extracción acuosa y determinación de concentración total elemental.

Las muestras de suelo se secaron al aire libre para después ser homogeneizadas, posteriormente fueron tamizadas a través de una malla con tamaño de poro de 254 μm (malla 100), finalmente se almacenaron en bolsas de polietileno a temperatura ambiente hasta su uso.

A continuación en la tabla 2.2 se observan las muestras seleccionadas y los experimentos realizados a cada una de ellas, en todos los casos se utilizaron reactivos grado analítico.

Tabla 2.1 Muestras seleccionadas y experimentos realizados

	Muestra	Totales	Agua 18 h	Agua eq	pH -1	pH +1	NaHCO ₃ 0.5 M
Monterrey	1317	✓	✓	✓	✓	✓	x
	1331	✓	✓	✓	✓	✓	✓
	1348	✓	✓	✓	✓	✓	✓
	1404	✓	✓	✓	✓	✓	✓
San Luis Potosí	1830	✓	✓	✓	✓	✓	✓
	1836	✓	✓	✓	✓	x	✓
	1839	✓	✓	✓	✓	✓	✓
	1854	✓	✓	✓	✓	✓	✓
	1881	✓	✓	✓	✓	✓	✓
	1887	✓	✓	✓	✓	✓	✓
	37	*✓	✓	✓	x	✓	x
	39	✓	✓	✓	✓	✓	x
	51	✓	✓	✓	✓	✓	✓
	57	✓	✓	✓	✓	✓	x
	64	✓	✓	✓	✓	✓	✓
	69	✓	✓	x	✓	✓	✓
	71	✓	✓	✓	✓	✓	✓
	72	✓	✓	✓	✓	✓	✓
	73	✓	✓	✓	✓	✓	✓
	74	✓	✓	✓	✓	✓	✓
	75	✓	✓	✓	✓	✓	x
	82	*✓	✓	✓	✓	✓	✓
	84	✓	✓	✓	✓	✓	✓
	95	✓	✓	✓	✓	✓	✓
97	✓	✓	✓	✓	✓	✓	
98	✓	✓	✓	✓	x	✓	

Los experimentos realizados fueron la determinación de las concentraciones totales elementales en los suelos, extracciones en agua pura durante 18 h y en condiciones de equilibrio, extracciones en agua con cambios positivos y negativos en una unidad de pH a partir del pH en equilibrio (ver tabla 3.2) y extracciones al equilibrio en NaHCO₃ 0.5 M. Los resultados considerados para las muestras marcadas con asteriscos (*) se tomaron de los trabajos previos.

2.2.1 DETERMINACIÓN DE CONCENTRACIONES TOTALES

Para determinar la concentración total de metales en los suelos, se siguió el método US-EPA 3051 (US-EPA 3051 1994), que consiste en una digestión ácida por medio de un horno de microondas en el cual se disuelven matrices sólidas utilizando ácido nítrico; se pesaron 0.5 g de muestra y se le adicionó 10 mL HNO₃ concentrado grado analítico, después de la digestión en el horno de microondas (modelo MARSXpress, marca CEM), se pasaron por papel filtro (Whatman 42), finalmente, se diluyeron con agua nanopura para obtener un volumen final de 100 mL. Se realizó un duplicado por cada 10 muestras.

2.2.2 EXTRACCIONES ACUOSAS

Todas las extracciones se realizaron en una proporción 1:20 m/v sólido:disolución acuosa, a temperatura ambiente con un volumen total de 20 mL. En todos los casos se utilizó agua nanopura, las suspensiones se prepararon en frascos de polietileno; la extracciones se llevaron a cabo con agitación orbital (4690 Lab Line Instruments) a 200 rpm a diferentes tiempos, después de lo cual las suspensiones fueron filtradas (previa centrifugación a 1500 rpm por 5 min en el mismo recipiente en que fueron agitadas) por medio de portafiltros con membranas de nitrocelulosa de tamaño de poro de 0.45 µm (Millipore).

Durante cada experimento diferente, se realizó un duplicado por cada diez muestras. De manera general, se aceptaron errores por debajo del 5%; cuando este parámetro no era alcanzado, se repetía el lote de experimentos.

2.2.2.1 EXTRACCIONES EN AGUA PURA

Se determinó el tiempo de equilibrio de extracción seleccionando muestras representativas de cada zona, monitoreando la conductividad eléctrica; también se realizaron extracciones a 18 h como posible tiempo estándar de acuerdo con la reglamentación mexicana [NOM 147]. Se midió pH y conductividad para ambos casos a temperatura ambiente. Adicionalmente, con muestras representativas de cada zona, se determinó el tiempo de equilibrio de extracción de As midiendo directamente la concentración de arsénico acuoso.

2.2.2.2 EXTRACCIONES CON CAMBIOS DE pH

Se realizaron cambios positivos y negativos en una unidad de pH a partir del pH en equilibrio del punto anterior; los ajustes se realizaron manualmente con soluciones de NaOH y HNO₃ por lo menos dos veces al día. Para confirmar el arribo a condiciones de equilibrio se siguieron con el tiempo a las concentraciones de As(V) acuoso en dichos sistemas modificados.

2.2.2.3 EXTRACCIONES CON NaHCO₃

El bicarbonato es uno de los aniones que son ampliamente usados para desorber arseniato en óxidos minerales (Pantsar-Kallio and Manninen 1997; Shiohatana et al 2001; Loeppert et al 2003; Anawar et al 2004; Goh and Lim 2005; Frau et al 2008). Se prepararon suspensiones con NaHCO₃ 0.5 M, se determinó el tiempo de equilibrio de extracción de As con muestras representativas de cada zona a partir de la concentración de As. Debido a la alta salinidad de las muestras fue necesario tratarlas de manera diferente previo a su análisis, ver apartado 2.2.4.1.

2.2.3 EXTRACCIÓN DE AS EN ARSENIATOS DE Pb

Se prepararon arseniatos de Pb sólidos a partir de soluciones de Na₂HAsO₄•7H₂O y de Pb(NO₃)₂. Se mezclaron las soluciones anteriores en una proporción estequiométrica 1:1, ambas a pH 2; posteriormente la mezcla fue ajustada a un pH de 8.5 con NaOH; después de un día de reposo, a la suspensión anterior se le agregaron soluciones de NaHCO₃ con concentración final de 0, 0.5 y 0.1 M; de manera que después de todas las diluciones hechas, las concentraciones finales totales de As y Pb en las diferentes mezclas fueron de 5 mM. Las suspensiones se mantuvieron en agitación orbital a 200 rpm, se tomaron alícuotas homogéneas de 10 mL en diferentes tiempos de extracción, se filtraron con membranas de nitrocelulosa de tamaño de poro de 0.05 µm para determinar su contenido de As y Pb. En las mezclas con NaHCO₃ 0.5 y 0.1 M se siguió el procedimiento del apartado 2.2.4.1.

2.2.4 DETERMINACIÓN ELEMENTAL

La concentración de los metales y metaloides en las muestras de digestión total y de extracciones acuosas se determinó por medio de ICP-AES modelo *IRIS intrepid II SPX* de *Thermo*, las lecturas se hicieron por triplicado, aceptándose un error de hasta el 5%. Se utilizó un estándar multielemental de *High Purity Standards*, número de catálogo QCS-26. Ver Tabla 2.2

Tabla 2.2 Elementos cuantificados por ICP-AES, longitud de onda de emisión (λ) y límites de detección (LD) y cuantificación (LC)

Metales	λ [nm]	LD [mg/L]	LC [mg/L]
Ag	328.068	0.02	0.05
Al	396.152	0.07	0.22
As	189.042	0.04	0.12
Ba	435.403	0.01	0.04
Be	313.042	0.03	0.08
Ca	317.933	0.23	0.74
Cd	226.502	0.01	0.04
Cr	283.563	0.11	0.34
Cu	324.754	0.03	0.1
Fe	259.940	0.07	0.23
Mg	285.213	0.08	0.25
Mn	257.610	0.02	0.06
Ni	231.604	0.01	0.05
Pb	220.353	0.06	0.2
Se	196.090	0.02	0.05
Tl	190.864	0.01	0.03
V	309.311	1.37	4.53
Zn	213.856	0.003	0.01

2.2.4.1 DETERMINACIÓN ELEMENTAL EN MATRICES CON NaHCO_3

Los extractos en matrices con NaHCO_3 debido a su alta salinidad (0.5 y 0.1 M) presentaron diversas complicaciones durante su lectura en ICP-AES de manera que los resultados obtenidos no eran reproducibles. Lo anterior llevó al diseño de una serie de experimentos para encontrar la mejor forma de llevar a cabo la cuantificación, en la figura 2.1 se muestran los procedimientos realizados.

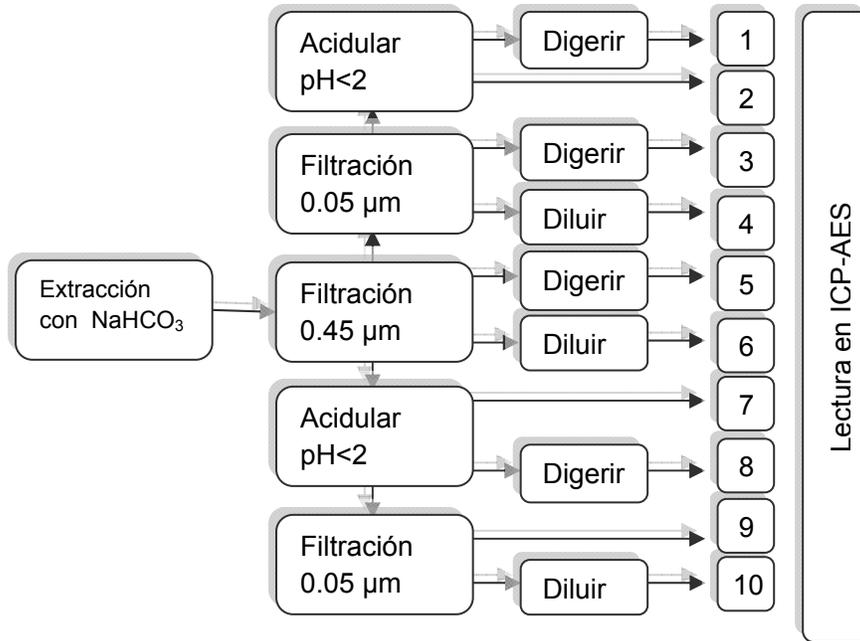


Figura 2.1 Esquema de los experimentos realizados para encontrar las mejores condiciones de cuantificación

Se encontró que, en general, las muestras que fueron digeridas no presentaron problemas al momento de la lectura en ICP, otra vía que se encontró conveniente fue la 10; debido a que ésta última evita las complicaciones de los procesos de digestión, fue la que se eligió para determinar las concentraciones elementales en los extractos con NaHCO_3 . De manera que el procedimiento quedó así: Los extractos filtrados por medio de portafiltras con membranas de nitrocelulosa de tamaño de poro de $0.45\ \mu\text{m}$ se acidularon con HNO_3 hasta $\text{pH} < 2$, se les dejó reposar algunos días para después ser filtradas con membranas de tamaño de poro de $0.05\ \mu\text{m}$, finalmente, se diluyeron en agua nanopura en una relación 1:10.

2.2.5 DETERMINACIÓN DE ANIONES

La concentración de los aniones presentes en las extracciones en agua pura al equilibrio en muestras representativas se determinó por medio de cromatografía de intercambio iónico (Dionex ICS-90, columna de intercambio Dionex IonPac AG14), presión del sistema 40 kPa. Los tiempos de retención para cloruros, sulfatos y nitratos fueron de 4.5, 5.4 y 8.2 min respectivamente. No se identificaron fosfatos.

2.3 SIMULACIONES TERMODINÁMICAS CON MINEQL+ 4.5

Para simular los sistemas de extracción acuosa para As(V) disuelto se utilizó el programa MINEQL+ versión 4.5 (Scherer y McAvoy 2003). La base de datos de este programa se actualizó previamente con todas las constantes de formación de arseniatos conocidas. En la tabla 2.3 se muestran las especies que se actualizaron en la base de datos (Villalobos et al 2009, en revisión).

Las simulaciones se realizaron considerando un escenario hipotético de acuerdo con las condiciones de extracción experimentales, es decir, se supusieron soluciones con la composición total que tendría una suspensión 1:20 suelo:agua (notar que se consideraron las concentraciones totales y no las acuosas); también se realizaron simulaciones considerando la presencia de iones bicarbonato en un sistema cerrado. La resolución de las simulaciones es de 0.5 unidades de pH.

La suposición hecha implica que las concentraciones totales elementales están disponibles para reaccionar entre sí; además no se consideran factores cinéticos, ni estados metaestables, puesto que el resultado es una predicción del estado de equilibrio final de la solución supuesta. Los procesos de sorción-desorción no fueron incluidos en las simulaciones por desconocimiento de todas las reacciones de afinidad superficial.

Tabla 2.3 Especies de arseniato actualizadas en la base de datos de MINEQL+

Nombre	Fórmula	log K _f (a partir de componentes)
Sólidos		
Schultenita	PbHAsO ₄	23.969
Mimetita	Pb ₅ (AsO ₄) ₃ Cl	83.571
Hidroximimetita	Pb ₅ (AsO ₄) ₃ OH	62.115
Duftita	PbCu(AsO ₄)(OH)	20.512
Bayldonita	PbCu ₃ (AsO ₄) ₂ (OH) ₂	37.050
	Ca ₄ (OH) ₂ (AsO ₄) ₂ • 4H ₂ O	1.200
	Ca ₅ (AsO ₄) ₃ OH	24.040
	Ca ₃ (AsO ₄) ₂ • 4 ¹ / ₄ H ₂ O	21.000
Ferrarisita	Ca ₅ H ₂ (AsO ₄) ₄ • 9H ₂ O	31.490
Guerinita	Ca ₅ H ₂ (AsO ₄) ₄ • 9H ₂ O	30.690
	CaHAsO ₄ • H ₂ O	16.390
Escorodita	FeAsO ₄ • 2H ₂ O	25.830
	Zn ₃ (AsO ₄) ₂	28.821
	Cu ₃ (AsO ₄) ₂	35.119
	Co ₃ (AsO ₄) ₂	28.796
	Sr ₃ (AsO ₄) ₂	15.496
	Mg ₃ (AsO ₄) ₂	20.197
	MnHAsO ₄	18.912
	NiHAsO ₄	16.563
	Sn ₃ (AsO ₄) ₂	47.830
Especies acuosas		
	CaAsO ₄ ⁻	4.360
	CaHAsO ₄ ⁰	14.262
	CaH ₂ AsO ₄ ⁺	19.663
	CaOH ⁺	-12.675
	PbHAsO ₄ ⁰	14.032
	PbH ₂ AsO ₄ ⁺	19.727

CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 CONCENTRACIONES TOTALES DE AS Y METALES

En la tabla 3.1 se muestran las concentraciones totales de As y metales obtenidas de las digestiones ácidas (HNO_3). En la mayoría de las muestras se encontró As en el nivel de g/kg, en algunos casos alcanzó el nivel de %. Las concentraciones de Pb, Zn y Mg se encontraron al mismo nivel que las de As, mientras que las concentraciones de Mn fueron 10 veces menores, las concentraciones de Cd fueron de 10 a 1000 veces menores. Las concentraciones de Fe y Al fueron generalmente de un orden de 10 veces mayores que las de As, mientras que las concentraciones de Ca fueron aproximadamente 100 veces mayores en las muestras de MONT, mientras que en SLP variaron de 100 a 10 veces más altas respecto al As.

En las muestras de SLP estudiadas ($n=22$), se encontraron correlaciones altamente lineales entre las concentraciones totales de As y Pb ($R^2=0.97$), Zn ($R^2=0.91$), Cu ($R^2=0.93$) y Fe ($R^2=0.96$). Las correlaciones con los primeros tres elementos son de esperarse debido a que acompañan al As en los residuos originales, pero la correlación con Fe está probablemente relacionada a la presencia de residuos en polvo en estos suelos. En las muestras de MONT estudiadas ($n=4$) no hay correlaciones significativas, sin embargo, considerando un análisis con más muestras ($n=14$) a partir de los resultados obtenidos en trabajos previos, se obtuvieron correlaciones lineales entre As y Pb ($R^2=0.88$) y Cu ($R^2=0.88$), pero la correlación con Zn fue mucho menor ($R^2=0.58$) y no se encontró correlación con Fe (Gutierrez-Ruiz et al 2008).

Tabla 3.1 Concentraciones totales elementales, en g/Kg (excepto donde se indique %) y relaciones metal/As seleccionadas

Muestra	Al (%)	As	Ca (%)	Cd	Cu	Fe (%)	Mg	Mn	Pb	Zn	Fe/As	Pb/As	Cu/As	Ca/As
1317	∴	10.00	15.30	0.01	0.62	7.37	∴	0.11	12.70	21.00	7.37	1.27	0.06	15.30
1331	∴	0.12	8.90	0.01	0.07	2.04	∴	0.40	0.46	0.67	177.39	3.96	0.59	773.91
1348	∴	5.70	8.60	0.08	1.70	3.28	∴	0.42	11.70	2.70	5.75	2.05	0.30	15.09
1404	∴	5.62	6.60	0.14	3.20	4.50	∴	0.83	24.60	5.80	8.01	4.38	0.57	11.74
1830	0.64	10.33	8.33	0.68	10.62	4.30	0.52	0.21	24.62	5.08	4.16	2.38	1.03	8.07
1836	1.10	4.18	0.33	0.33	5.92	2.33	0.46	0.16	9.18	3.05	5.57	2.20	1.42	0.79
1839	0.64	3.13	0.31	0.17	4.96	1.99	0.46	0.25	7.24	1.94	6.35	2.31	1.58	0.99
1854	0.72	1.16	0.15	ND	1.64	0.68	0.39	ND	1.14	0.51	5.86	0.98	1.42	1.33
1881	0.63	0.63	1.36	ND	0.58	0.84	0.75	0.27	1.01	0.19	13.36	1.61	0.92	21.61
1887	1.23	1.00	1.96	0.15	1.75	1.33	1.12	0.50	2.77	1.52	13.29	2.76	1.74	19.49
*37	∴	0.54	∴	∴	∴	∴	∴	∴	0.94	∴	∴	1.72	∴	∴
39	0.62	1.68	0.80	ND	1.98	1.03	0.68	0.42	2.10	1.20	6.13	1.25	1.18	4.74
51	0.75	1.64	0.55	0.14	1.16	1.09	0.60	0.29	3.00	∴	6.65	1.83	0.71	3.38
57	0.70	1.30	0.46	0.13	1.51	1.18	0.76	0.36	2.99	1.16	9.05	2.30	1.16	3.54
64	0.61	0.83	0.39	ND	0.78	0.80	0.57	0.42	0.93	0.59	9.69	1.13	0.95	4.69
69	1.30	0.91	3.36	ND	1.76	1.11	7.20	0.29	1.40	0.89	12.14	1.54	1.93	36.84
71	1.56	2.62	1.81	0.17	2.20	1.68	1.50	0.42	2.78	1.66	6.41	1.06	0.84	6.91
72	0.66	1.05	4.17	ND	1.42	1.03	1.46	0.27	1.41	0.94	9.78	1.34	1.35	39.65
73	0.59	0.68	1.79	ND	1.03	0.91	0.78	0.34	0.83	1.37	13.44	1.22	1.52	26.23
74	0.53	1.97	3.36	0.13	1.93	1.35	1.36	0.41	2.07	1.37	6.85	1.05	0.98	17.06
75	0.51	0.84	5.03	ND	1.01	1.04	1.62	0.31	0.87	0.90	12.39	1.04	1.20	60.04
*82	∴	0.67	∴	∴	∴	∴	∴	∴	0.62	∴	∴	0.92	∴	∴
84	1.16	0.90	2.63	ND	0.75	1.20	1.28	0.41	0.74	1.66	13.33	0.82	0.84	29.23
95	0.59	1.16	3.04	ND	0.94	0.92	1.22	0.20	1.29	∴	7.94	1.11	0.81	26.21
97	0.61	1.79	3.86	ND	1.27	1.18	1.30	0.27	1.93	1.14	6.62	1.08	0.71	21.62
98	0.53	0.90	4.39	ND	0.85	0.98	1.12	0.19	1.06	1.06	10.99	1.19	0.95	48.98

∴ No determinado, ND No Detectado, * Se muestran las concentraciones obtenidas en trabajos anteriores

3.2 EXTRACCIONES ACUOSAS DE AS(V)

En la tabla 3.2 se muestran los valores de As extraído en suspensiones de agua en 18 h y en condiciones de equilibrio (100-125 h), así como los valores de pH correspondientes. Los suelos de MONT tienden a tener los valores de pH más altos debido al hecho de que los residuos dispersos están compuestos de arseniatos de calcio mezclados con material altamente alcalino ($\text{pH} > 10$) (Gutierrez-Ruiz et al 2005). Por ejemplo, la muestra 1404 con pH de 10.2, se considera que está compuesta más por residuos alcalinos que por un suelo real.

El tiempo de extracción de 18 h, propuesto como posible tiempo estándar de acuerdo con la norma mexicana (NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004, 2007), no es suficiente para alcanzar las condiciones de equilibrio de As en fase acuosa en la mayoría de las muestras de trabajo. Se observaron incrementos considerables en las concentraciones después de 100 h de extracción, de 0.4 a 140 veces más As extraído (tabla 3.2).

Sin embargo, la fracción de As disuelto a partir del contenido total de As es muy baja (del 6 al 9%) (tabla 3.3). Estos valores bajos y la cinética de equilibrio tan lenta sugieren que el As acuoso puede estar controlado por procesos de disolución de minerales que contienen As altamente insolubles.

La tabla 3.2 también muestra las concentraciones de As extraído con variaciones en una unidad por encima y debajo del pH de equilibrio y el As extraído con una solución de NaHCO_3 0.5 M. Se observó que el As es altamente estable con los cambios en el pH (tablas 3.2 y 3.3). Sólo en presencia de iones bicarbonato las concentraciones de As(V) se incrementaron considerablemente respecto a las obtenidas en agua (tablas 3.2 y 3.3). Los iones bicarbonato fijaron el pH de las suspensiones de suelo, en valores alrededor de 8.8, en algunos casos los cambios de pH en agua coincidieron con el pH fijado por el bicarbonato, de manera que las altas concentraciones de As extraídas en bicarbonato se deben fundamentalmente a la presencia de estos iones y no al pH que estos mismos imponen.

La figura 3.1 muestra el conjunto de los resultados obtenidos durante las extracciones al equilibrio. Las extracciones con agua pura mostraron un promedio de concentraciones de 5.4 mg/L (72.1 μM) en un intervalo de concentración de 0.15 a 13.35 mg/L y un intervalo de pH de 4.6 a 10.2. Las concentraciones más altas corresponden a valores de pH alrededor de 8.

El incremento de As acuoso durante las extracciones con cambios de pH coincide con las variaciones de una desviación estándar de las extracciones en agua, de

manera que no son significativas (figura 3.1). Cuando la extracción se realiza con bicarbonato, el promedio de concentración se incrementa en un factor de 3.8 respecto a la concentración promedio en agua pura, y dicho aumento sí resulta altamente significativo.

No se encontraron correlaciones entre el As extraído en agua con el pH o con el contenido total de As, lo cual sugiere que su movilidad es controlada por mecanismos de solubilidad.

Por medio de cromatografía de intercambio iónico sólo se encontraron los aniones Cl^- (de 0.06 a 0.31 mM), NO_3^- (0.06-0.66 mM) y SO_4^{2-} (0.06-0.66 mM). Se comprobó que el estado de oxidación del As en los extractos es As(V).

Tabla 3.2 Concentraciones de As acuoso (mg/L) en diferentes condiciones de extracción, relación suelo/solución 1:20

Muestra	18 horas de extracción			Extracción al equilibrio								
	As [mg/L]	pH	CE [μ S/cm]	As [mg/L]	Tiempo [h]	pH	CE [μ S/cm]	As eq/As 18 h	pH -1	pH +1	NaHCO ₃ 0.5 M	
1317	7.30	11.4	∴	3.20	125	9.17	740	0.44	2.14	2.77	∴	
1331	0.08	8	256	0.15	125	9.05	311	1.90	ND	ND	ND	
1348	0.11	8.4	286	1.89	125	8.5	351	17.18	ND	2.44	37.82	
1404	3.30	10.56	600	4.54	125	10.2	695	1.38	7.10	8.71	17.59	
1830	1.32	5.18	∴	2.27	100	5.18	2360	1.72	11.15	2.26	31.96	
1836	3.56	5.82	332	3.99	100	5.85	374	1.12	17.94	∴	36.75	
1839	2.06	5.36	∴	2.58	100	5.65	174.2	1.25	11.32	2.42	27.23	
1854	4.37	6.53	36.4	5.66	100	6.74	54.3	1.30	7.02	7.48	21.42	
1881	1.89	4.6	39.2	2.43	100	4.57	44.3	1.29	3.95	2.67	19.51	
1887	2.17	7.4	126.2	4.39	100	7.61	184.2	2.02	4.64	3.74	12.82	
37	0.50	8.02	571	4.02	125	7.65	707	8.00	∴	5.57	∴	
39	1.45	7.97	231	9.95	125	7.71	286	6.88	11.39	13.23	∴	
51	0.14	7.29	569	3.25	125	7.28	637	23.57	4.60	6.12	23.80	
57	0.22	7.95	151.9	3.99	125	7.63	181	17.73	3.02	16.49	∴	
64	0.10	7.71	854	7.41	125	7.76	438	74.59	6.33	11.56	20.46	
69	0.06	8.09	377	∴	125	7.65	951	∴	9.34	12.64	18.84	
71	0.13	8.09	453	6.02	125	7.78	537	46.88	5.70	17.71	27.27	
72	4.62	8.33	1246	5.21	125	7.89	1481	1.13	7.30	7.18	10.32	
73	0.44	8.26	294	3.93	125	8.16	381	8.89	3.16	5.23	11.66	
74	1.68	8.44	308	10.30	125	8.26	1404	6.13	8.93	13.23	19.42	
75	3.37	8.36	708	2.75	125	8.14	∴	0.82	5.60	6.50	∴	
82	0.09	8.29	265	5.84	125	8.15	328	67.04	5.50	6.91	16.24	
84	0.07	8.25	314	9.50	125	8.23	397	140.30	9.01	14.72	11.68	
95	0.35	8.3	196	8.10	125	8.19	323	22.90	6.37	8.90	12.53	
97	0.70	8.44	235	13.35	125	8.15	358	18.95	11.88	16.31	22.59	
98	0.17	8.28	1155	5.83	125	8.02	1321	34.64	8.06	∴	15.40	

Las columnas pH-1 y pH+1 muestran el As extraído en agua con cambios positivos y negativos en una unidad de pH respecto al pH del suelo (en ambos casos fueron necesarias 90 h para alcanzar el equilibrio de extracción). La siguiente columna muestra el As extraído en una solución 0.5 M de NaHCO₃ (95 h de extracción para llegar al equilibrio). Por último, se muestra la relación del As extraído al equilibrio respecto al extraído en 18 h. CE conductividad eléctrica, en cursivas valores por debajo del límite de cuantificación, ∴: No determinado

Tabla 3.3 Porcentaje de As extraído respecto al As total contenido en las muestras

Muestra	agua	pH -1	pH +1	NaHCO ₃ 0.5 M
1317	0.6	0.4	0.6	∴∴
1331	2.7	ND	ND	ND
1348	0.7	ND	0.9	13.3
1404	1.6	2.5	3.1	6.3
1830	0.4	2.2	0.4	6.2
1836	1.9	8.6	∴∴	17.6
1839	1.6	7.2	1.5	17.4
1854	9.8	12.1	12.9	36.9
1881	7.7	12.5	8.5	61.9
1887	8.8	9.2	7.5	25.5
37	14.8	∴∴	20.5	∴∴
39	11.8	13.5	15.7	∴∴
51	4.0	5.6	7.4	29.0
57	6.1	4.6	25.3	∴∴
64	17.9	15.3	28.0	49.6
69	∴∴	20.5	27.7	41.3
71	4.6	4.4	13.5	20.9
72	9.9	13.9	13.7	19.6
73	11.5	9.3	15.4	34.3
74	10.5	9.1	13.4	19.7
75	6.6	13.4	15.5	∴∴
82	17.4	16.4	20.6	48.3
84	21.1	20.0	32.8	26.0
95	14.0	11.0	15.3	21.6
97	15.0	13.3	18.3	25.3
98	13.0	18.0	∴∴	34.4

ND no detectado, ∴∴ No determinado

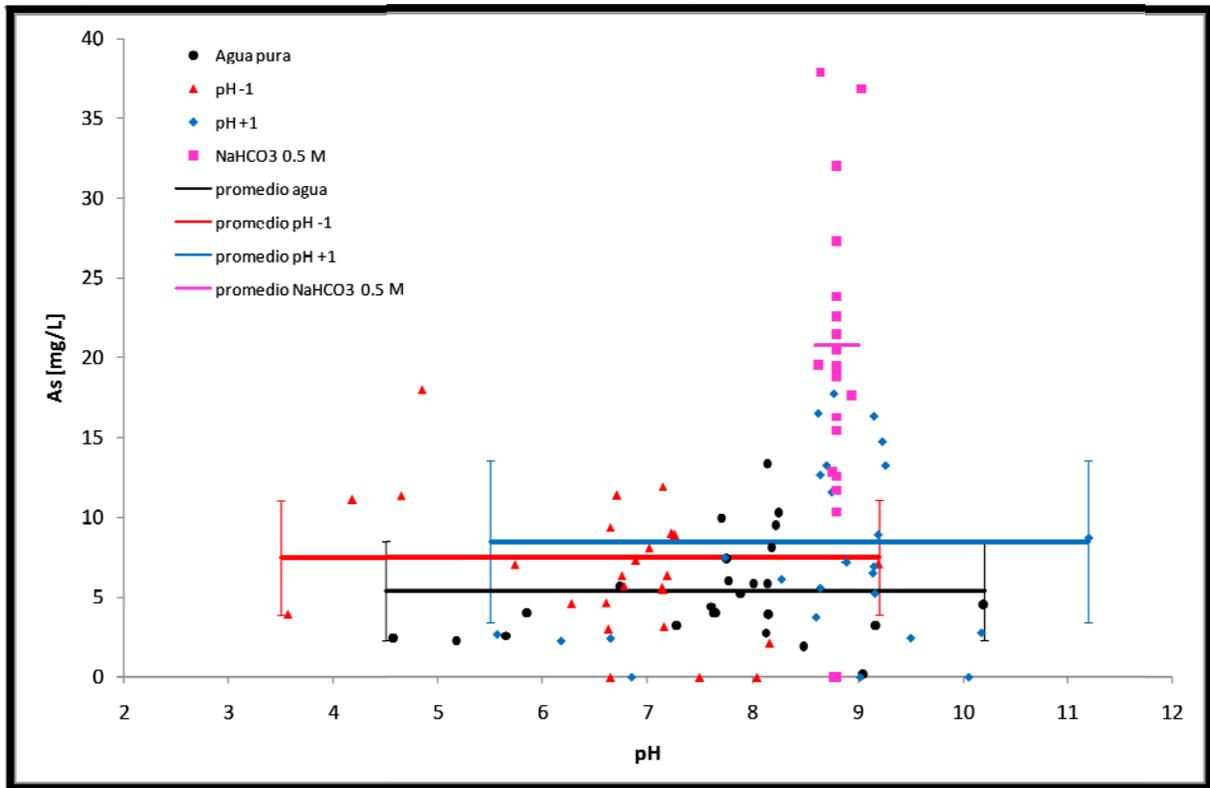


Figura 3.1 Concentraciones de As acuoso en todas las muestras de suelo estudiadas, en diferentes condiciones de extracción, en función de sus valores de pH

3.3 SIMULACIONES TERMODINÁMICAS DE LAS CONCENTRACIONES DE AS ACUOSO

3.3.1 DIAGRAMAS DE ESPECIACIÓN

Las figuras 3.2 a 3.4 muestran los diagramas de especiación simulados de tres muestras representativas, se observa que concuerdan muy bien los resultados experimentales con las concentraciones de As(V) total acuoso, a los valores de pH correspondientes. Como las simulaciones no consideran procesos de sorción, el buen ajuste observado sugiere que la movilidad de As(V) en estas muestras es controlada por los equilibrios de solubilidad de los minerales de arseniato.

En las figuras que muestran los diagramas de especiación simulados las líneas negras corresponden a la concentración de As(V) acuoso, las líneas grises

muestran su concentración total; las líneas discontinuas indican los índices de saturación (SI) de los arseniatos sólidos que precipitan, $SI = \text{Log} (IAP/K_{sp})$, donde K_{sp} es la constante de solubilidad y IAP es el producto de actividad iónica de los componentes. Al equilibrio el SI puede ser sólo negativo o cero; cuando es cero, la especie se precipita y esto se ve reflejado en la disminución de la concentración de As acuoso. Las simulaciones muestran el intervalo completo de pH para efectos ilustrativos, sin embargo, se comparan con los tres puntos experimentales correspondientes a la extracción con agua pura y a las extracciones con cambios positivos y negativos en una unidad de pH, los cuales se encuentran en un intervalo estrecho de pH.

Se encontró que las muestras más alcalinas, como las de MONT, se simulan mejor considerando sistemas de carbonato cerrados (a la atmósfera); las muestras menos alcalinas, como la mayoría de las de SLP, se simularon mejor como sistemas de carbonato abiertos (a la atmósfera). No se lograron simular exitosamente las muestras con pH ácido.

Las concentraciones predichas de As acuoso muestran una amplia variación en su comportamiento con el pH, y esto depende sensiblemente de las concentraciones de los elementos involucrados.

3.3.1.1 MUESTRA 1404

Considerando el pH al equilibrio en agua pura (10.2), se predice que coexisten tres arseniatos sólidos: $\text{Ca}_5(\text{AsO}_4)_3\text{OH}$, duftita ($\text{PbCu}(\text{AsO}_4)\text{OH}$) y mimetita ($\text{Pb}_5(\text{AsO}_4)_3\text{Cl}$), figura 3.2. Si se incrementa el pH, deja de precipitar la duftita lo cual eleva la concentración de As(V) acuoso, este punto no se simuló exitosamente, quizá porque era necesario mayor tiempo de equilibración para tener el As(V) disuelto predicho. Cuando se disminuye el pH, siguen presentes las tres especies mencionadas anteriormente, por lo que no hay una variación significativa, pero si se disminuyera más el pH, precipitaría $\text{Pb}_5(\text{AsO}_4)_3\text{OH}$, disminuyendo drásticamente la concentración de As(V) acuoso. A lo largo de todo el intervalo de pH hay especies sólidas de arseniato que pueden precipitar, por lo que siempre se encontraría que el As(V) acuoso es menor que el As(V) total presente en la muestra. Este comportamiento ocurre en casi todas las muestras simuladas.

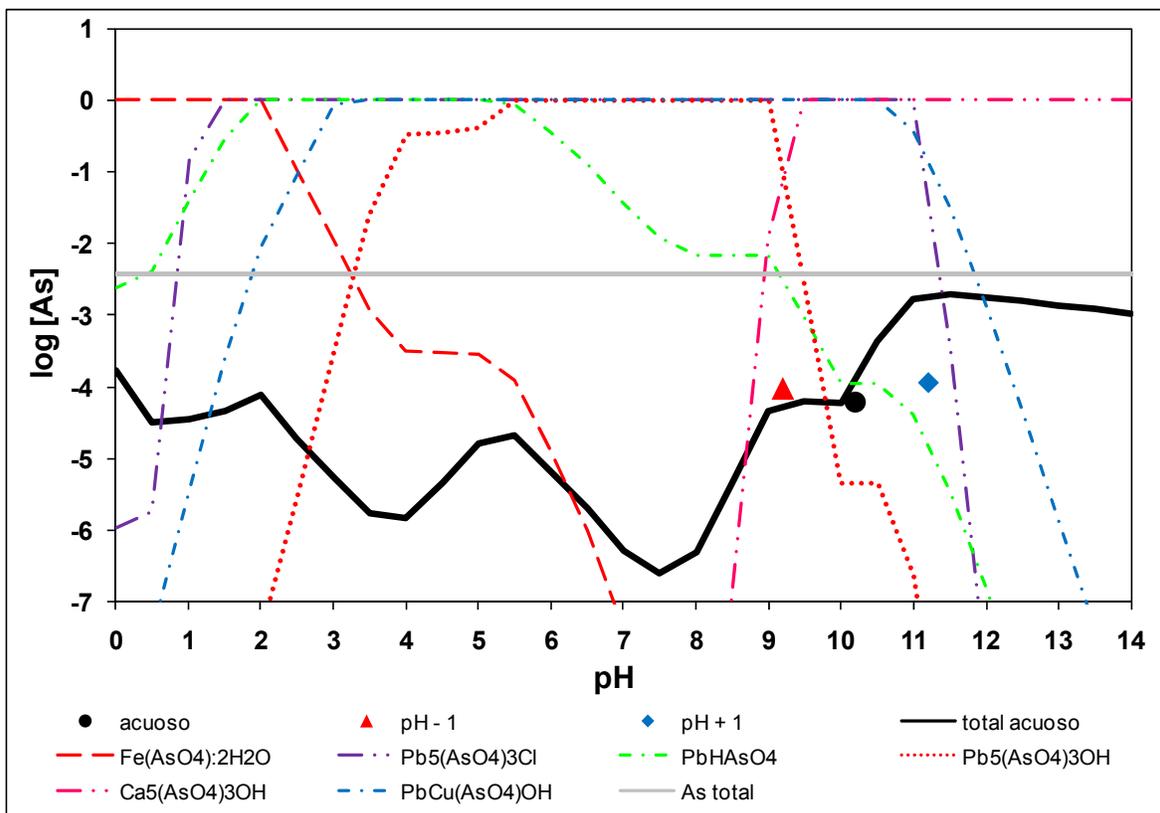


Figura 3.2 Concentraciones de As(V) experimentales y simuladas en condiciones de equilibrio en función del pH para la muestra 1404; las líneas no continuas indican los índices de saturación de los arseniatos sólidos que precipitan.

3.3.1.2 MUESTRA 39

Se observa un solo precipitado de bayldonita ($\text{PbCu}_3(\text{AsO}_4)_2(\text{OH})_2$) en los valores de pH de los tres puntos experimentales, figura 3.3. Sin embargo, en intervalos cortos de pH se predice la precipitación de arseniatos de Cu y Zn. A partir del pH 11 se predice que todo el As será soluble debido a que la relación Ca/As es menor, tabla 3.1.

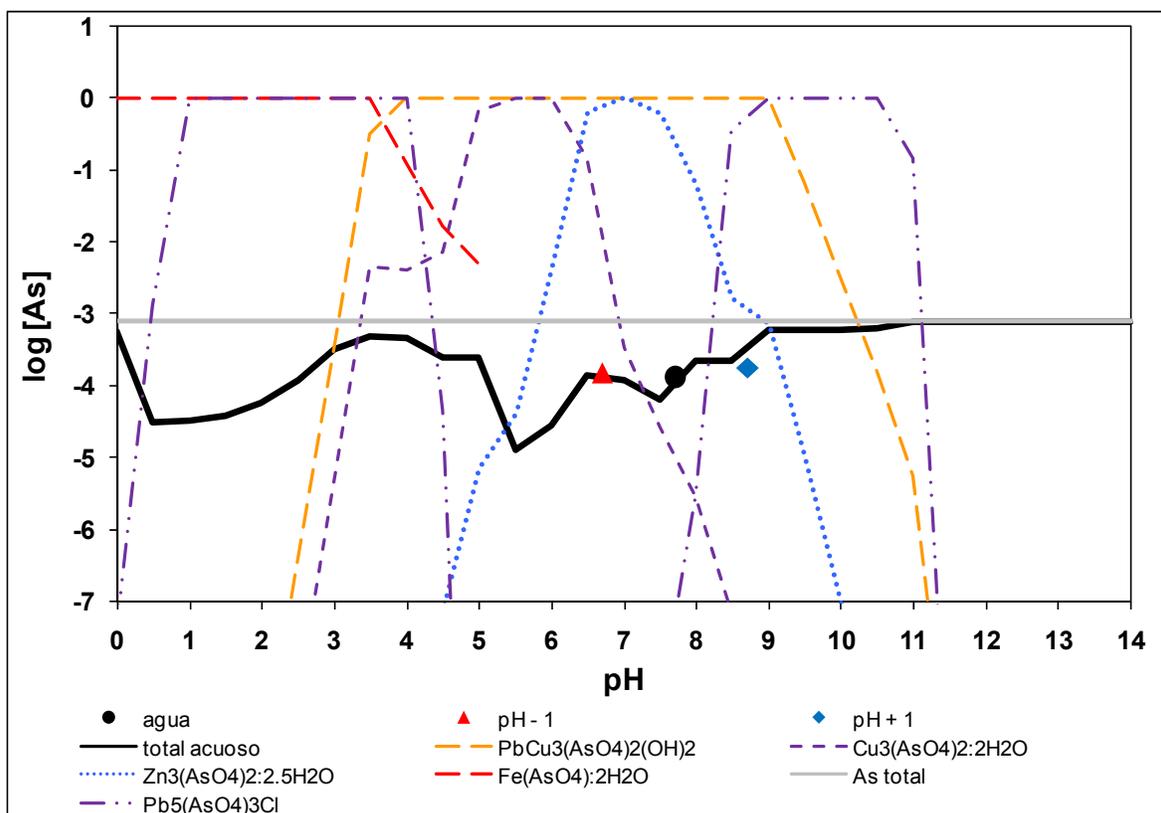


Figura 3.3 Concentraciones de As(V) experimentales y simuladas en condiciones de equilibrio en función del pH para la muestra 39; las líneas no continuas indican los índices de saturación de los arseniatos sólidos que precipitan.

3.3.1.3 MUESTRA 64

Esta muestra se comporta de manera similar a la anterior, pero con un pH en agua ligeramente menor, en intervalos cortos de pH también se predice la precipitación de arseniatos de Cu y Zn; sin embargo, la solubilidad del As(V) no varía significativamente alrededor del pH neutro, esto se debe a que la relación Cu/As de esta muestra es ligeramente menor a la de la muestra anterior, tabla 3.1.

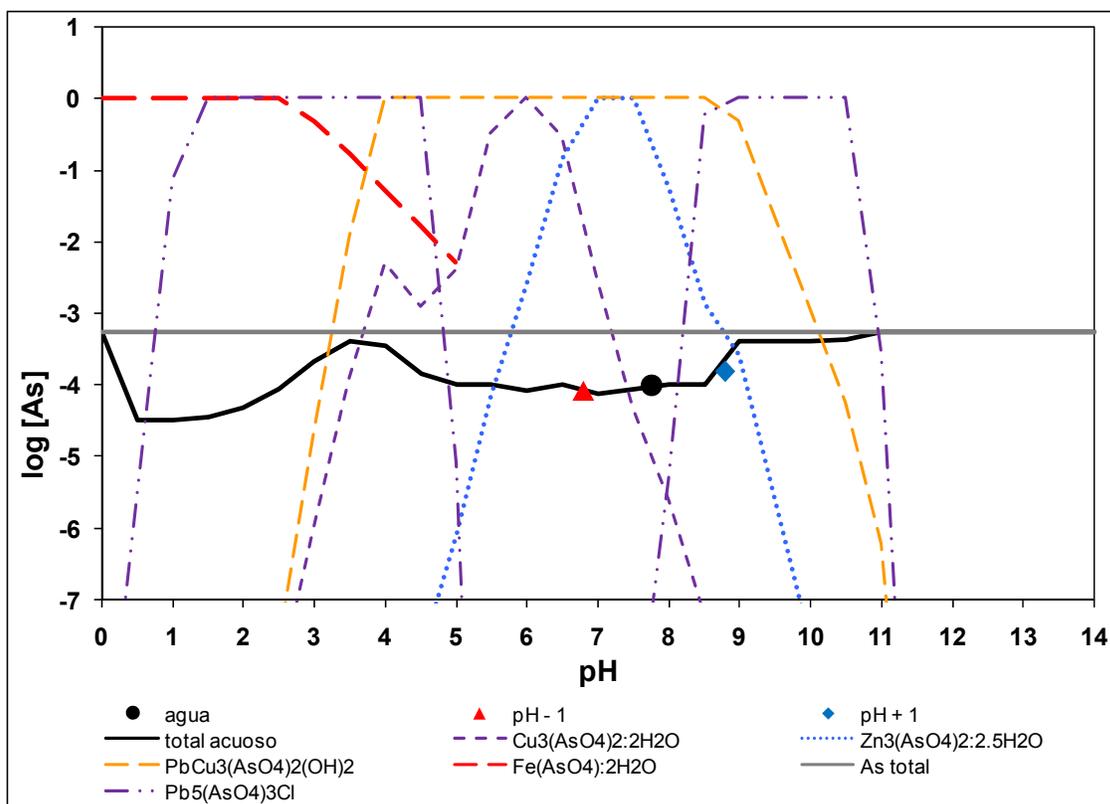


Figura 3.4 Concentraciones de As(V) experimentales y simuladas en condiciones de equilibrio en función del pH para la muestra 64; las líneas no continuas indican los índices de saturación de los arseniatos sólidos que precipitan.

Las simulaciones de las muestras de SLP con valores de pH ácidos no se simularon exitosamente. Quizá en esas condiciones de pH los iones sulfato juegan un papel muy importante en el balance general para la formación de sólidos (por ejemplo la anglesita, $PbSO_4$), por lo que es necesario contar con la concentración total de sulfatos (no determinado, sólo se midieron las concentraciones solubles) para una modelación termodinámica apropiada. Las concentraciones de As acuoso en estas muestras fueron menores a 4 mg/L, tabla 3.2.

3.3.2 SIMULACIONES DE As(V) SOLUBLE USANDO IONES BICARBONATO

En la figura 3.1 se observa que el As(V) extraído en $NaHCO_3$ 0.5 M es considerablemente mayor que el extraído usando agua o variando el pH.

La mayoría de las simulaciones ajustaron muy bien con los resultados experimentales. La figura 3.5 corresponde a una muestra seleccionada (1404), se observa un incremento muy drástico en la concentración de As(V) extraído con

iones bicarbonato. Este incremento ocurre a expensas de todo el arseniato de Ca originalmente presente (figura 3.2), el cual se disuelve debido a la precipitación de Ca como CaCO_3 (no se muestra); también algo del Pb de otros arseniatos, duftita ($\text{PbCu}(\text{AsO}_4)\text{OH}$), y mimetita ($\text{Pb}_5(\text{AsO}_4)_3\text{Cl}$) es tomado y precipita como cerusita (PbCO_3), de manera que, como en el caso del arseniato de Ca, se libera $\text{As}(\text{V})$ al medio acuoso. Por otro lado, si se compara el $\text{As}(\text{V})$ en agua a un pH similar (pH - 1) al impuesto por los iones bicarbonato (figuras 3.2 y 3.5) puede observarse que el comportamiento se debe fundamentalmente a los iones bicarbonato. Es interesante notar que en las extracciones con bicarbonato no se precipita ningún arseniato de Ca en todo el intervalo de pH, además se predice que en valores de pH por arriba de 11.5 todo el As presente se disoverá. En general, la presencia de iones bicarbonato 0.5 M, en los valores de pH superiores a 2.5 se observa un incremento en la movilidad del $\text{As}(\text{V})$ respecto a lo que se esperaría en agua.

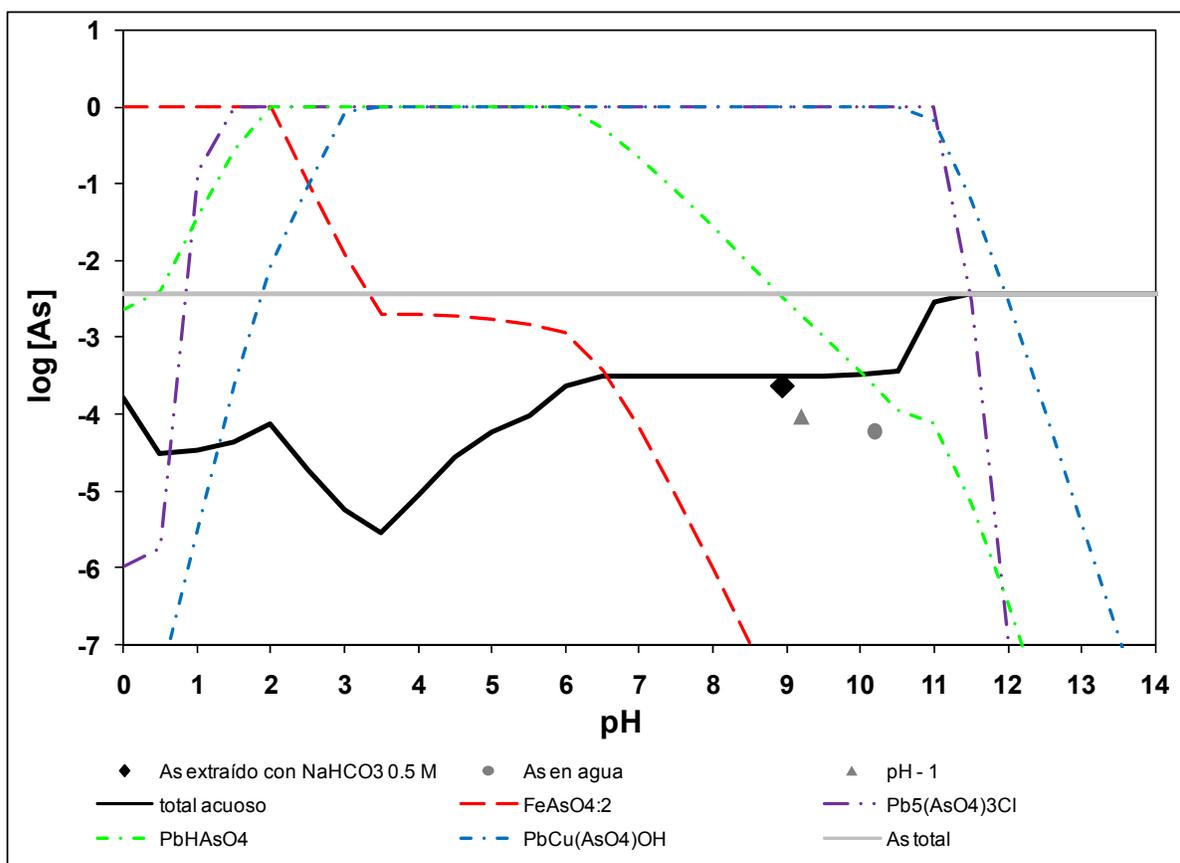


Figura 3.5 Concentraciones de $\text{As}(\text{V})$ experimentales y simuladas en condiciones de equilibrio con NaHCO_3 0.5 M en función del pH para la muestra 1404; los puntos grises se colocaron para fines ilustrativos y corresponden a la extracción en agua pura; las líneas no continuas indican los índices de saturación de los arseniatos sólidos que precipitan.

Lo anterior se confirmó a través de una serie de experimentos sintéticos simples buscando simular el mecanismo propuesto. Se realizaron extracciones de una suspensión de arseniatos de plomo usando NaHCO_3 0.5 M y 0.1 M en función del tiempo y se compararon con lo extraído en NaNO_3 0.01 M, figura 3.6

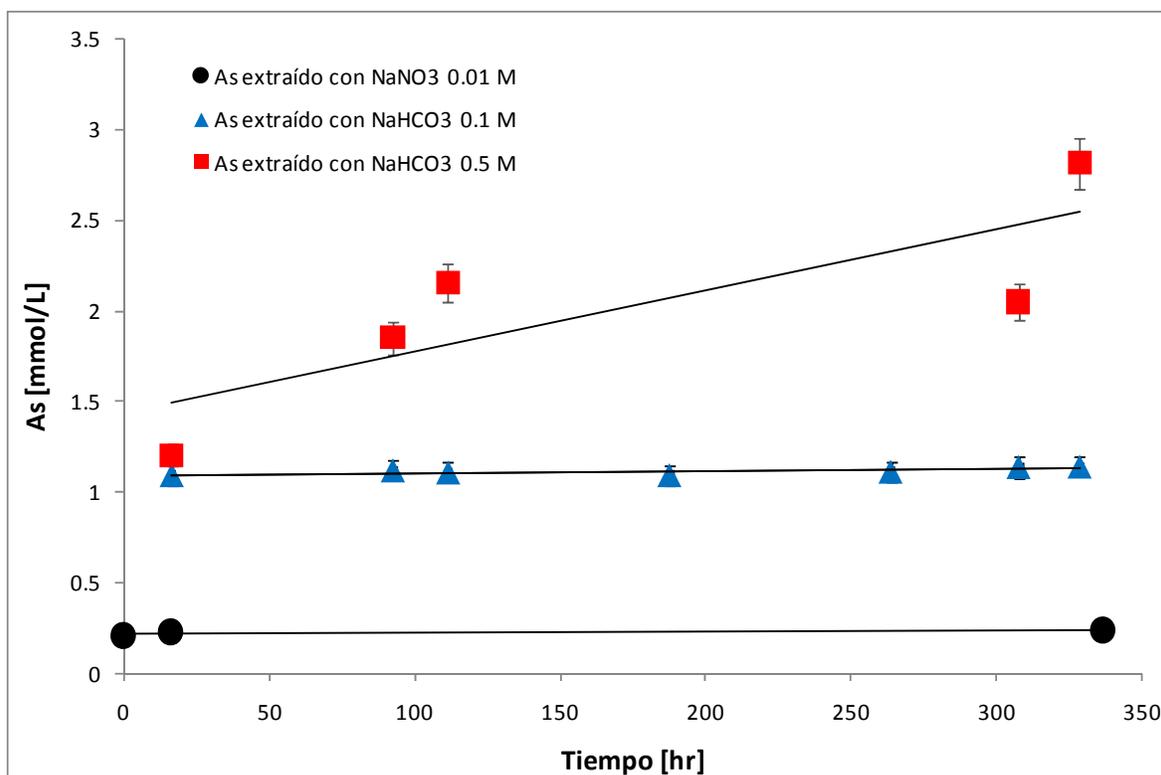


Figura 3.6 Concentraciones de As(V) acuoso extraídas de una suspensión de arseniatos de plomo, en función del tiempo, con tres diferentes extractantes.

La concentración de As(V) extraído con NaHCO_3 0.1 M es casi cinco veces mayor que la extraída en agua durante las primeras 16 h y después de ese tiempo permaneció constante. Con NaHCO_3 0.5 M la cantidad de As(V) durante las primeras 16 h fue similar a la extracción con 0.1 M, pero continuó incrementándose hasta casi diez veces su valor inicial en agua después de 14 días, y aparentemente continúa incrementándose

Las simulaciones termodinámicas de estos sistemas simples en matrices con NaNO_3 0.01 M, NaHCO_3 0.1 M y 0.5 M como sistemas cerrados tienen un buen ajuste con los resultados experimentales. Las extracciones en agua predicen la presencia de schultenita (PbHAsO_4) e hidroximimetita ($\text{Pb}_5(\text{AsO}_4)_3\text{OH}$), figura 3.7; con bicarbonato 0.1 M el incremento en la concentración se debe aparentemente al cambio de pH, provocando que toda la schultenita se disuelva, pero se mantiene la hidroximimetita, figura 3.8; en presencia de bicarbonato 0.5 M, los dos

arseniatos se disuelven y casi todo el As(V) está presente en solución, esto ocurre al mismo pH que el caso anterior, figura 3.9, lo anterior ocurre a costa de la formación de cerusita (PbCO_3) (no se muestra), este sólido remueve el Pb de los dos arseniatos lo cual resulta en la liberación de As(V) a la fase acuosa. Este comportamiento reproduce lo observado en la muestra 1404, pero el efecto es más pronunciado que en este sistema simple.

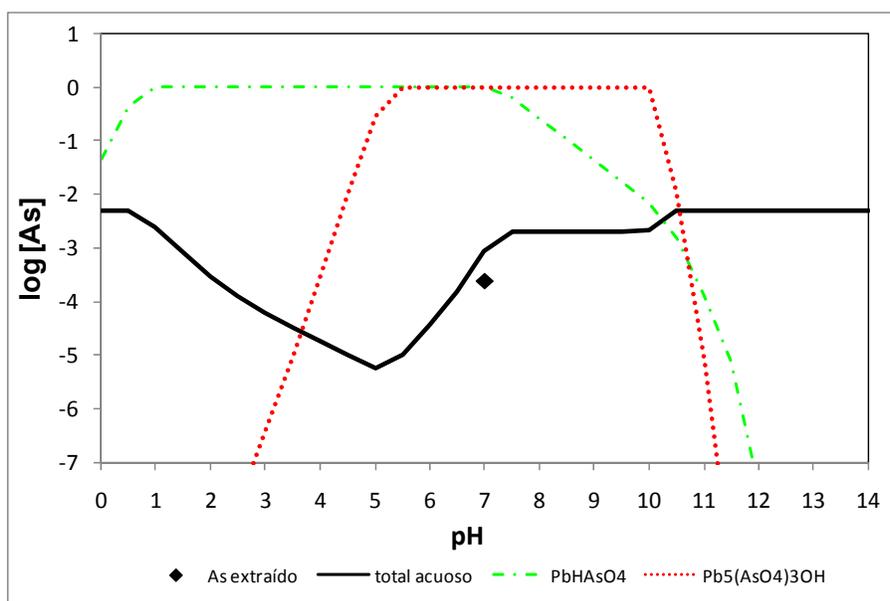


Figura 3.7 Concentraciones experimentales y simuladas de As(V) en función del pH para la suspensión de arseniatos de plomo en NaNO_3 0.01 M; las líneas no continuas indican los índices de saturación de los arseniatos sólidos que precipitan.

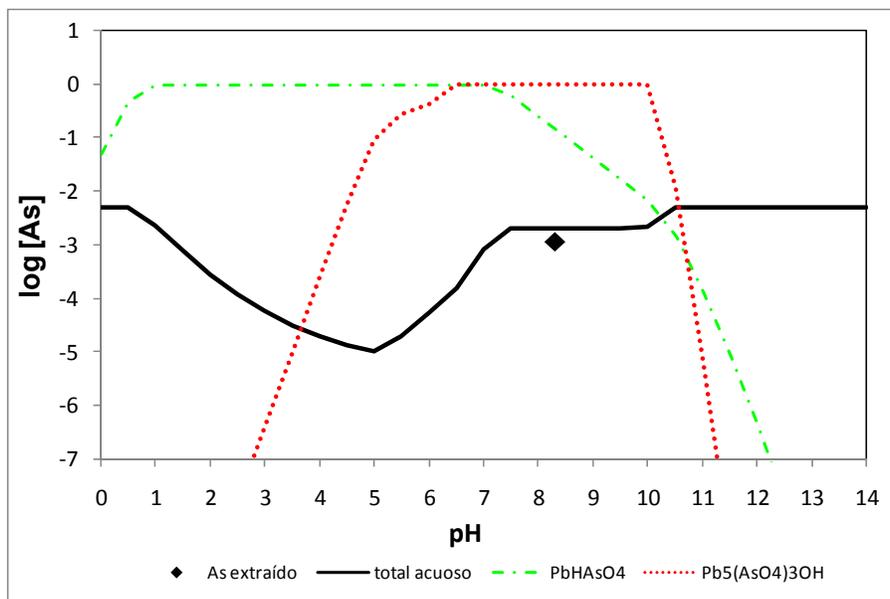


Figura 3.8 Concentraciones experimentales y simuladas de As(V) en función del pH para la suspensión de arseniatos de plomo en NaHCO_3 0.1 M; las líneas no continuas indican los índices de saturación de los arseniatos sólidos que precipitan.

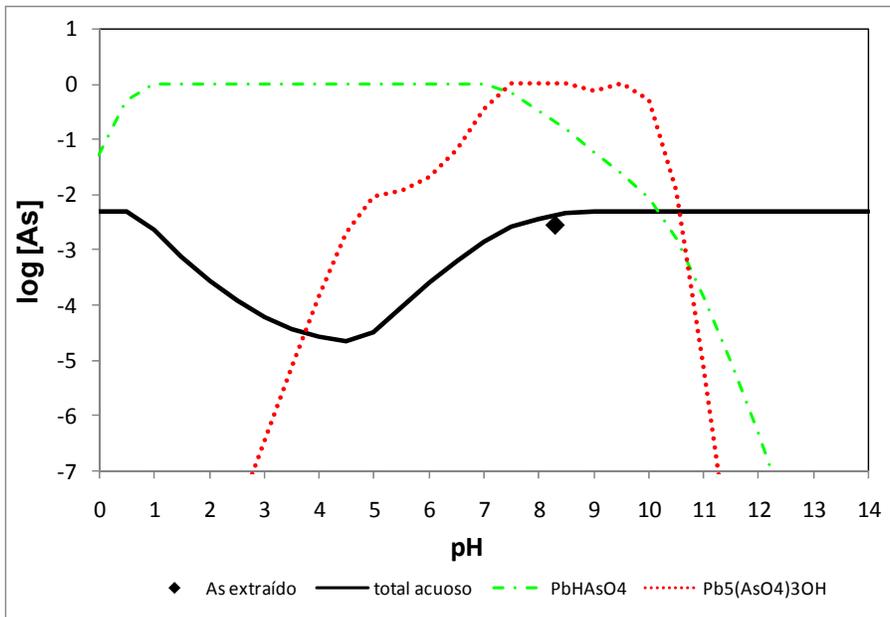


Figura 3.9 Concentraciones experimentales y simuladas de As(V) en función del pH para la suspensión de arseniatos de plomo en NaHCO_3 0.1 M; las líneas no continuas indican los índices de saturación de los arseniatos sólidos que precipitan.

Es interesante notar que, de acuerdo con las simulaciones, a pesar del hecho de que en el punto experimental la solución con bicarbonato 0.1 M sólo afecta la solubilidad por el cambio en pH respecto al del sistema en agua, en el intervalo de pH entre 4 y 6 el As(V) se vuelve más móvil en presencia de bicarbonato debido a que se incrementa la solubilidad de la hidroximetita a través de la formación de carbonatos de Pb sólidos (cerusita e hidrocerusita). Esto puede explicar lo que ocurre en reportes previos donde utilizaron bicarbonato 0.1 M y bifostato 0.1 M y encontraron que el bicarbonato extraía más que el bifosfato bajo condiciones similares (Frau et al 2008).

CAPÍTULO 4. IMPLICACIONES AMBIENTALES

Los resultados macroscópicos obtenidos en este trabajo muestran evidencias termodinámicas de que las concentraciones de As(V) acuoso en los suelos estudiados son controladas por los equilibrios de solubilidad entre los arseniatos de metales, dependiendo del pH final del sistema. La identificación de los arseniatos que precipitan en diferentes intervalos de pH y su estabilidad a lo largo de todo el intervalo de pH depende sensiblemente de las concentraciones totales y de las proporciones entre los metales y el arsénico presente.

Aunque, en general, la movilidad de As(V) encontrada fue siempre muy baja en los sistemas suelo-agua estudiados, no siempre fue el mismo caso, y no es posible hacer predicciones simples debido al comportamiento muy variable de las solubilidades de los arseniatos metálicos.

Si comparamos, por ejemplo, a las muestras 39 y 64 ambas del mismo sitio de estudio, SLP, y con valores de pH muy similares, se observa que las concentraciones de As(V) simuladas y experimentales son muy parecidas en ambas muestras, a pesar de que la muestra 39 tiene el doble de As total, esto se puede explicar considerando que las relaciones metal/As son mayores en la muestra 39, tabla 3.1.

La baja solubilidad de los arseniatos metálicos tiene implicaciones ambientales importantes en los procesos de atenuación del As (y metales pesados), y por lo tanto, para la protección de sistemas acuáticos en condiciones oxidantes. Sin embargo, el comportamiento muy variable de la solubilidad de estas especies con el pH y la composición de metales hacen difícil dar reglas generales acerca de las condiciones óptimas para mantener la mayor atenuación de As(V), por lo que es indispensable desarrollar los correspondientes cálculos termodinámicos basados en la composición de los suelos.

4.1 LA IMPORTANCIA DE LAS PROPORCIONES METAL/AS Y FE/AS

En las muestras estudiadas, en condiciones de pH de neutro a alcalino, los arseniatos de Pb, de Pb-Cu y en algunos casos los arseniatos de Ca aparentemente controlan la movilidad del As(V) acuoso. Por lo que las proporciones altas de Pb/As (pero no necesariamente proporciones altas de

Cu/As) parecen favorecer la atenuación. En la zona de MONT hubo una fundidora de Pb durante muchas décadas (Gutierrez-Ruiz et al 2005), aportando en muchos suelos contaminados con As las altas concentraciones de Pb necesarias para una atenuación favorable del As a través de procesos de insolubilización. En la zona de SLP las concentraciones de Pb no son tan altas, pero hay un alto contenido de Cu, debido a la presencia de una fundidora de Cu (Gutierrez-Ruiz et al 2005), de manera que en este sitio los arseniatos de Pb y Cu tienden a controlar la solubilidad del As(V), figuras 2.3 y 3.4.

En la literatura, las fases que retienen al As en residuos mineros y suelos contaminados se identifican como As(V) sorbido en óxidos de Fe y/o coprecipitado formando arseniato de Fe, resaltando la importancia de la presencia de óxidos de Fe en esos ambientes (Morin y Calas 2006). La proporción Fe/As de los materiales que contienen As parece dictar el tipo de proceso que toma lugar (Paktunc et al 2003). En los minerales de arseniatos de Fe se encuentran proporciones bajas de Fe/As (de 1 a 1.5), como por ejemplo en la escorodita ($\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), en la arseniosiderita ($[\text{Ca}_2\text{Fe}_3(\text{AsO}_4)_3\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$), en la farmacosiderita ($\text{KFe}_4(\text{AsO}_4)_3(\text{OH})_4 \cdot 6-7\text{H}_2\text{O}$) y en la yukonita ($\text{Ca}_7\text{Fe}_{11}(\text{AsO}_4)_9\text{O}_{10} \cdot 24.3\text{H}_2\text{O}$).

Se proponen proporciones altas de Fe/As para favorecer la sorción de As(V) sobre óxidos de Fe (Paktunc et al 2003). Esto es evidente incluso en suelos que han sido contaminados con plaguicidas de As, donde ha sido reportado que este último se transforma en especies de As(V) sorbidas en óxidos de Fe (Arai et al 2006). En estos últimos suelos, el contenido de Fe (1-7 %) y las proporciones de Pb/As y Cu/As son similares a las de los suelos estudiados, no obstante, la proporción Fe/As en esos suelos es muy alta (110-1260) comparada con la proporción en los suelos estudiados en este trabajo.

El modelo termodinámico predice que en las muestras, incluso con proporciones artificiales de Fe/As extremadamente altas y en ausencia de sorción, la escorodita sólo precipitará debajo de pH 3.5. Por lo tanto, se predice que los otros arseniatos metálicos serán fases termodinámicamente estables en valores de pH ligeramente ácidos o alcalinos, por lo que competirán con los óxidos de Fe para enlazarse con As(V), en el último caso como complejos superficiales.

Con base en el análisis hecho y en los resultados, se propone que el As(V) se sorberá sobre óxidos de Fe o precipitará como arseniato metálico dependiendo sensiblemente de la combinación de las proporciones de Fe/As y metal/As y del pH. Los resultados obtenidos muestran que con las proporciones bajas de Fe/As (de 2 a 13) y las relaciones altas de metal/As, en promedio 2 para Pb y 1 para Cu (que dan relaciones similares de Fe/metal, de 1 a 13) y con valores de pH de neutros a alcalinos, dominan los procesos de precipitación de arseniatos

metálicos. Bajo estas condiciones, los arseniatos de Fe sólo precipitarían en valores muy bajos de pH (por debajo de 3.5), pero bajo condiciones ácidas el As(V) es susceptible de reducirse a la especie más móvil As(III); cuando la proporción de Ca/As es alta (probablemente superior a 10), los arseniatos de Ca precipitarán en valores altos de pH.

Sin embargo, el mecanismo y cinética de los procesos de precipitación del arseniato no pueden ser determinados a partir de los resultados experimentales obtenidos en el presente trabajo, pero se especula que el proceso metalúrgico que generó el residuo original dispuesto en los suelos puede aumentar el proceso de oxidación-precipitación cuando es precedido por condiciones violentas, tales como altas temperaturas o valores extremos de pH. Puesto que los metales acompañan al As en los residuos originales, el suelo es un medio que, en estos casos, aparentemente sólo provee la matriz acuosa requerida para asegurar el contacto entre los componentes reactivos que finalmente formarán los arseniatos sólidos.

4.2 DIAGNÓSTICO DE LA MOVILIDAD DEL AS(V) Y SU ATENUACIÓN NATURAL

Para propósitos de diagnóstico, en los suelos contaminados con arsénico deben revisarse las proporciones de Fe/As como un indicativo sobre el tipo potencial de proceso que controlará la movilidad del As en un ambiente oxigenado. Se debe tener cuidado al evaluar la movilidad del As escogiendo las condiciones de química húmeda adecuadas, ya que como se vio anteriormente, si la movilidad es controlada por la solubilidad de arseniatos metálicos, no se recomiendan los cambios en el pH o el uso de iones bicarbonato como agentes extractantes, debido a la gran variabilidad que presenta la solubilidad del As con el cambio de estas condiciones. Sólo con proporciones altas de Fe/As (y pH del suelo cercano a 8) es más confiable utilizar bicarbonato como un ligante que intercambie al As(V) sorbido sobre óxidos de Fe. En consecuencia, es necesario que los procedimientos de extracciones secuenciales de As en muestras de suelo consideren estos factores y se realicen con precaución

Desde una perspectiva ambiental, a pesar de la gran variabilidad de la solubilidad del As con el pH en las diferentes muestras estudiadas, su generalmente baja movilidad en la fase acuosa es estable con los cambios en una unidad de pH en ambas direcciones a partir del pH del suelo. Adicionalmente, los procesos de insolubilización parecen proveer una forma de remediación natural del As y de los metales pesados contenidos en los residuos. Por lo que el ambiente de los suelos parece estar convenientemente protegido de la movilidad del As en la fase

acuosa, a través de la formación de arseniatos metálicos altamente insolubles, como se evidenció en este trabajo, o por procesos de sorción sobre óxidos de Fe cuando este último se encuentra en cantidades altas.

Los únicos escenarios vulnerables a la contaminación de los suelos serían aquéllos en donde la presencia de As no estuviera acompañada por metales pesados o Ca; o bajo condiciones de sequedad a través de la movilidad de polvo en la atmósfera. En el primer caso la formación de escorodita y precipitados de arseniatos de Fe han sido investigados como un método de estabilización.

Con base en los resultados presentados en este trabajo, se propone como un método eficiente de estabilización la formación de arseniatos de metales pesados, principalmente de Pb y Cu, quizá mediante la mezcla de residuos que contienen estos metales. Una ventaja que tendría el proceso de precipitación, en el caso de los sedimentos sujetos a cambios en sus condiciones redox, es que los sólidos tendrían una mayor resistencia a procesos de reducción, y por lo tanto, mayor resistencia a la liberación de As(V) en comparación con las fases sorbidas, lo cual asegura estabilidad y protección respecto a la movilización del As acuoso.

Desde el punto de vista de la protección acuática, a pesar de la baja solubilidad de los arseniatos metálicos presentes en los suelos estudiados, la cantidad de As(V) acuoso que se puede tener supera los límites recomendados, 10 µg/L y 50 µg/L para el agua potable, por lo que la formación de estos arseniatos no es un método de remediación conveniente cuando los residuos se encuentran directamente en cuerpos acuáticos. En estos casos la presencia de arseniatos metálicos sería un problema y la única solución sería a través de la presencia de partículas de óxidos de Fe que sorban al As. No obstante, cuando los arseniatos son depositados en el entorno de los suelos, la concentración de As soluble no representa un riesgo para las aguas subterráneas, debido a que su disolución es lenta y a que el As debe pasar por la columna del suelo, y mientras esto sucede ocurren procesos de sorción en el subsuelo con una variedad de minerales (por ejemplo óxidos de Al y Fe).

CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES

A continuación se resumen las conclusiones del presente trabajo:

- La movilidad del As en los suelos estudiados es controlada por procesos de precipitación y no por procesos de sorción.
 - Las simulaciones revelaron que la movilidad del As es controlada por su solubilidad mediante la formación de arseniatos sólidos de Pb, Pb-Cu y Ca, en condiciones de pH de neutro a alcalino.
 - Las relativamente bajas proporciones Fe/As en los suelos estudiados y sus contenidos equivalentes de As, Pb y Cu favorecen dichos procesos de precipitación y no la adsorción de As sobre óxidos de Fe.
- La estabilidad de los arseniatos precipitados depende sensiblemente del pH y de las proporciones entre los metales y el arsénico presente y sus concentraciones totales.
- Bajo estas condiciones, el bicarbonato no es un buen extractante debido a la liberación indirecta del As en los arseniatos sólidos a través de procesos de precipitación de carbonatos metálicos.

REFERENCIAS

1. Adriano DC. (1986) Trace elements in terrestrial environments. New York: Springer-Verlag; pp 47–72.
2. Allard B. (1995) Groundwater. In: Salbu B, Steinnes E, editors. Trace elements in natural waters. Boca Raton: CRC Press; pp. 151–76.
3. Anawar HM, Akai J, Sakugawa H (2004) Mobilization of arsenic from subsurface sediments by effect of bicarbonate ions in groundwater. *Chemosphere* **54**:753-762
4. Arai Y, Lanzirotti A, Sutton SR et al (2006) Spatial and temporal variability of arsenic solid-state speciation in historically lead arsenate contaminated soils. *Environ Sci Technol* **40**:673-679
5. Armienta MA, Castillo R, Villase G (1993) Estudio de reconocimiento de la contaminación por arsénico en la zona de Zimapán, Hidalgo. *Rev. Inst. Geofísica*
6. ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry) (2000) Toxicological profile for arsenic. Report prepared by Syracuse Research Corporation, US Department of Health and Human Services
7. Cebrian ME, Albores A, Garcia-Vargas G et al (1994) Chronic arsenic poisoning in humans: The case of Mexico. In Nriagu JO (ed) Arsenic in the environment. Part II: Human health and ecosystem effects, Wiley, New York
8. Corwin DL, David A, Goldberg S. (1999) Mobility of arsenic in soil from the rocky mountain arsenol area. *J Contaminant Hydrology* **39**:35 –38
9. Cullen WR, Reimer KJ. Arsenic speciation in the environment (1989) *Chem Rev* **89**(4):713–64
10. Duchesne J, Reardon EJ (1995) Measurement and prediction of portlandite solubility in alkali solutions. *Cement and Concrete Research* **25**:1043-1053
11. Dutre´ V, Vandecasteele C.(1995) Solidification and stabilization of arsenic-containing waste: leach tests and behavior of arsenic in the leachate. *Waste Manage* **15**:55 –62.
12. Dutre´ V, Vandecasteele C. (1998) Immobilization mechanism of arsenic in waste solidified using cement and lime. *Environ Sci Technol* **32**:2782 –2787.

13. Dutre' V, Vandecasteele C, Opdenakker S. (1999) Oxidation of arsenic bearing fly ash as pretreatment before solidification. *J Hazard Mater* **68**:205–215.
14. Faust S. D. and Aly O. M. (1981) *Chemistry of Natural Waters*, Ann Arbor Science Publishers, Inc., Ann Arbor, Michigan.
15. Foster AL, Brown GE Jr, Tingle TN, Parks GA (1998) Quantitative arsenic speciation in mine tailings using X-ray absorption spectroscopy. *Am Mineral* **83**:553-568.
16. Frau F, Biddau R, Fanfani L (2008) Effect of major anions on arsenate desorption from ferrihydrite-bearing natural samples. *Appl Geochem* **23**:1451-1466
17. Goh K-H, Lim T (2005) Arsenic fractionation in a fine soil fraction and influence of various anions on its mobility in the subsurface environment. *Appl Geochem* **20**:229-239
18. Goldschmidt VM. (1954) Arsenic. In: Muir A, editor. *Geochemistry*. Oxford: Clarendon Press; pp. 468–78.
19. Gutierrez-Ruiz ME, Palacio-Prieto JL (1987) Primeros resultados del estudio de contaminación por jales en el norte de Mexico (Sonora, Chihuahua y Coahuila). Reporte para la Direccion General de Prevencion y Control Ambiental, SEDUE, Facultad e Quimica-Instituto de Geografia, UNAM
20. Gutierrez-Ruiz M, Villalobos M, Romero F, Fernandez-Lomelin P (2005) Natural attenuation of arsenic in semiarid soils contaminated by oxidized arsenic wastes. In O'Day PA, Vlassopoulos, Meng X, Benning LG (eds) *Advances in arsenic research: Integration of experimental and observational studies and implications for mitigation*. ACS, Washington DC, ACS Symp Series, Vol 915
21. Gutierrez-Ruiz ME, Romero F, Villalobos M, Cenicerros A (2008) Arsenic Speciation in semiarid soils contaminated from lead smelting activities. Division of Geochemistry. *ABSTRACTS OF PAPERS OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY 235th American Chemical Society National Meeting* , New Orleans, USA
22. Harrington JM, Fendorf SE, Rosenzweig RF (1998) Biotic generation of arsenic(III) in metal(loid)-contaminated lake sediment. *Environ Sci Technol* **32**:2425-2430
23. Hopenhayn C (2006) Arsenic in drinking water: Impact on human health. *Elements* **2**:103-107

24. La Force MJ, Hansel CM, Fendorf S (2000) Arsenic speciation, seasonal transformations, and codistribution with iron in a mine waste-influenced palustrine emergent wetland. *Environ Sci Technol* **34**:3937-3943
25. Loeppert RH, Jain A, Abd El-Haleem MA, Biswas BK (2003) Quantity and speciation of arsenic in soils by chemical extraction. In ACS Sym Ser, ACS, Washington, DC
26. Lopez-Zepeda JL, Villalobos M, Gutierrez-Ruiz M, et al (2009) The use of synchrotron micro/X-ray techniques to determine arsenic speciation in contaminated soils. In Bundschuh J, Armienta MA, Birkle P et al (eds) Natural Arsenic in Groundwaters of Latin America. CRC Press, Boca Raton, Florida. Arsenic in the Environment Vol. 1:255-264
27. Lumsdon DG, Meeussen JCL, Paterson E, Garden LM, Anderson P (2001) Use of solid phase characterisation and chemical modelling for assessing the behaviour of arsenic in contaminated soils. *Appl Geochem* **16**:571-581
28. Mandal BK, Suzuki KT. (2002) Arsenic round the world: a review. *Talanta* **58**:201–35
29. Matera V, Le Hecho I, Laboudigue A et al (2003) A methodological approach for the identification of arsenic bearing phases in polluted soils. *Environ Pollut* **126**:51-64
30. Matschullat J. (2000) Arsenic in the geosphere—a review. *Sci Total Environ* **249**:297–312
31. McBride, M.B., (1994) Environmental Chemistry of Soils. Oxford University Press, New York.
32. Mironov VE, Kiselev VP, Egizaryan MB, Golovnev NN, Pashkov GL (1995) Ion association in aqueous solutions of calcium arsenate. *Russ J Inorg Chem* **40**:1690-1691
33. Morin G, Calas G (2006). Arsenic in soils, mine tailings, and former industrial sites. *Elements* **2**:97-101
34. Naqvi SM, Vaishnavi C, Singh H (1994) Toxicity and metabolism of arsenic in vertebrates. In Nriagu JO (ed) Arsenic in the environment. Part II: Human health and ecosystem effects. Wiley, New York
35. Neel C, Bril H, Courtin-Nomade A, Dutreuil J-P (2003) Factors affecting natural development of soil on 35-year-old sulphide-rich mine tailings. *Geoderma* **111**:1-20

36. NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004 (2007) Norma oficial mexicana que establece criterios para determinar las concentraciones de remediación de suelos contaminados por arsénico, bario, berilio, cadmio, cromo hexavalente, mercurio, níquel, plata, plomo, selenio, talio y/o vanadio. Diario Oficial de la Federación, 2 de marzo del 2007
37. O'Day PA (2006) Chemistry and mineralogy of arsenic. *Elements* **2**:77-83.
38. Paktunc D, Foster A, Laflamme G (2003) Speciation and characterization of arsenic in Ketzá river mine tailings using X-ray absorption spectroscopy. *Environ Sci Technol* **37**:2067-2074
39. Paktunc D, Foster A, Heald S, Laflamme G (2004) Speciation and characterization of arsenic in gold ores and cyanidation tailings using X-ray absorption spectroscopy. *Geochim Cosmochim Acta* **68**:969-983
40. Pääntar-Kallio M, Manninen P (1997) Speciation of mobile arsenic in soil samples as a function of pH. *Sci Total Environ* **204**:193-200
41. Riveros PA, Dutrizac JE, Spencer P (2001) Arsenic disposal practices in the metallurgical industry. *Canadian Metallurgical Quarterly* **40**:395-420
42. Rodríguez JD, Jiménez A, Prieto M (2008) Interaction of gypsum with As(V)-bearing aqueous solutions: Surface precipitation of guerinite, sainfeldite, and $\text{Ca}_2\text{NaH}(\text{AsO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, a synthetic arsenate. *Am Mineral* **10.2138/am.2008.2750**
43. Romero FM, Villalobos M, Aguirre R, Gutierrez ME (2008) Solid-phase control on lead bioaccessibility in smelter-impacted soils. *Arch Environ Contam Toxicol* **55**:566-575.
44. Roussel C, Neel C, Bril H (2000) Minerals controlling arsenic and lead solubility in an abandoned gold mine tailings. *Sci Total Environ* **263**:209-219
45. Sadiq M (1997) Arsenic chemistry in soils: An overview of thermodynamic predictions and field observations. *Water, Air, and Soil Pollut* **93**:117-136
46. Savage KS, Tingle TN, O'Day PA et al (2000) Arsenic speciation in pyrite and secondary weathering phases, Mother Lode Gold District, Tuolumne County, California. *Appl Geochem* **15**:1219-1244
47. Schecher WD, McAvoy DC (2003) MINEQL+: a chemical equilibrium program for personal computers-User manual Hallowell, ME.
48. Shiowatana J, McLaren RG, Chanmekha N, Samphao A (2001) Heavy Metals in the Environment. Fractionation of Arsenic in Soil by a Continuous-Flow Sequential Extraction Method. *J Environ Qual* **30**:1940-1949

49. Slowey AJ, Johnson SB, Newville M, Brown GE Jr. (2007) Speciation and colloid transport of arsenic from mine tailings. *Appl Geochem* **22**:1884-1898
50. Smith E, Naidu R, Alston AM (1998) Arsenic in the soil environment: A review. *Adv Agron* **64**:149-195
51. Sparks D.L., (2003) Environmental Soil Chemistry, 2a ed., Academic Press
52. Sposito, G. (1989) The Chemistry of Soils, Oxford Univ. Press, New York
53. Stuben D, Berner Z, Kappes B, Puchelt H (2001) Environmental monitoring of heavy metals and arsenic from Ag-Pb-Zn mining. A case study over two millennia. *Environ Monit Assess* **70**:181- 200
54. Tye AM, Young SD, Crout NMJ et al (2002) Predicting arsenic solubility in contaminated soils using isotopic dilution techniques. *Environ Sci Technol* **36**:982-988
55. US-EPA 3051 (1994) Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils. Method 3051, USEPA.
56. Vandecasteele C, Dutre' V, Geysen D, Wauters G. (2002) Solidification and stabilization of arsenic bearing fly ash from the metallurgical industry. Immobilization mechanism of arsenic. *Waste Manage* **22**:143 –146
57. Vaughan DJ (2006) Arsenic. *Elements* **2**:71-75
58. Yang J-K, Barnett MO, Jardine PM et al (2002) Adsorption, sequestration, and bioaccessibility of As(V) in soils. *Environ Sci Technol* **36**:4562-4569

TABLAS

Tabla A.1 Concentraciones de los elementos extraídos en agua pura, en mg/L

Muestra	Al	As	Ca	Cu	Fe	Mg	Mn	Pb	Se	Zn
1317	ND	3.20	20.60	0.03	ND	5.74	ND	0.08	0.19	0.02
1331	ND	0.15	37.50	ND	ND	5.41	ND	ND	0.05	ND
1348	ND	1.89	39.44	ND	ND	7.33	0.03	ND	0.10	ND
1404	ND	4.54	38.43	ND	ND	6.40	ND	ND	ND	ND
1830	ND	2.27	195.50	14.26	ND	6.47	3.01	1.76	0.57	ND
1836	ND	3.99	40.06	1.38	ND	0.80	0.71	0.09	0.45	7.72
1839	0.90	2.58	19.29	2.33	0.29	0.73	0.34	0.27	0.20	3.99
1854	ND	5.66	25.43	ND	ND	1.10	ND	ND	ND	ND
1881	1.88	2.43	2.54	0.92	0.61	1.32	0.08	0.19	0.02	0.68
1887	1.13	4.39	32.37	0.14	0.56	1.90	ND	0.17	0.43	0.13
37	ND	4.02	58.28	0.10	ND	3.81	ND	ND	0.22	ND
39	ND	9.95	29.11	0.10	ND	2.23	0.28	ND	0.16	0.02
51	ND	3.25	56.00	0.09	ND	4.11	0.84	ND	0.36	0.13
57	0.53	3.99	18.41	0.05	ND	1.51	0.13	ND	0.30	0.02
64	ND	7.41	69.77	0.12	ND	11.26	0.11	ND	0.31	ND
71	ND	6.02	27.80	ND	ND	3.48	ND	ND	ND	ND
72	ND	5.21	81.20	0.20	ND	9.72	0.02	ND	0.34	0.01
73	ND	3.93	42.25	0.17	ND	3.28	ND	ND	0.16	ND
74	ND	10.30	41.74	0.15	ND	3.57	0.04	ND	0.23	ND
75	ND	2.75	28.70	0.05	ND	3.00	ND	ND	0.08	ND
82	ND	5.84	39.89	0.11	ND	3.51	ND	ND	0.12	ND
84	1.02	9.50	33.19	0.13	0.39	3.48	ND	ND	0.18	ND
95	ND	8.10	41.69	1.04	ND	3.08	ND	ND	0.22	0.59
97	ND	13.35	38.50	0.13	ND	3.94	ND	ND	0.27	ND
98	ND	5.83	78.23	0.33	ND	9.46	0.06	ND	0.42	ND

ND no detectado, en gris valores por debajo del límite de cuantificación

Tabla A.2 Concentraciones de los elementos extraídos en agua con un cambio de -1 pH respecto al pH del suelo, en mg/L

Muestra	pH -1	Al	As	Ca	Cd	Cu	Fe	Mg	Mn	Pb	Se	Zn
1317	8.2	0.11	2.14	102.30	ND	0.17	ND	21.93	0.07	ND	0.11	ND
1331	8.1	0.10	0.09	181.40	ND	0.18	ND	14.65	0.11	ND	ND	ND
1348	7.5	0.11	1.16	244.90	ND	0.18	ND	18.10	0.23	ND	0.07	0.03
1404	9.2	7.80	11.15	1014.00	ND	43.59	1.46	9.93	3.97	8.14	0.84	45.23
1830	4.2	3.74	17.94	142.30	3.81	20.01	0.09	1.78	1.75	1.35	0.77	24.47
1836	4.9	3.85	11.32	66.41	2.00	23.14	0.31	1.98	1.27	3.67	0.32	15.34
1839	4.7	1.56	7.02	42.47	0.47	3.41	0.15	1.77	0.51	0.21	0.20	5.40
1854	5.7	3.83	3.95	13.40	0.24	7.71	0.12	0.55	0.37	2.30	0.03	3.41
1881	3.6	0.13	4.64	129.10	0.09	0.28	0.12	4.64	0.34	ND	0.27	0.47
1887	6.6	0.09	11.39	136.60	0.10	0.30	0.11	5.26	2.09	ND	0.19	0.82
39	6.7	0.10	4.60	216.70	0.75	0.36	0.13	7.45	3.75	0.12	0.47	ND
51	6.3	0.10	3.02	122.60	0.37	0.27	0.12	5.72	1.99	ND	0.27	1.99
57	6.6	0.14	6.33	171.90	0.16	0.25	0.15	7.90	2.38	ND	0.32	0.75
64	6.8	0.07	9.34	435.80	0.05	0.31	ND	17.08	0.62	ND	0.43	0.18
69	6.7	0.08	5.70	210.10	0.04	0.27	0.14	8.16	0.78	ND	0.31	0.17
71	6.8	0.07	7.30	455.10	0.03	0.39	ND	15.42	0.43	ND	0.43	0.06
72	6.9	0.10	3.16	182.70	0.02	0.28	0.11	5.29	0.38	ND	0.14	0.08
73	7.2	0.10	8.93	242.40	0.02	0.30	0.14	7.96	0.36	ND	0.22	0.09
74	7.3	0.09	5.60	253.20	0.01	0.25	0.15	9.11	0.10	ND	0.14	0.02
75	7.1	0.08	5.50	242.50	ND	0.24	0.15	8.57	0.07	ND	0.10	0.03
82	7.2	0.10	9.01	187.90	0.01	0.24	0.14	8.97	0.09	ND	0.17	0.01
84	7.2	0.12	6.31	259.60	0.02	0.58	0.13	7.81	0.17	ND	0.57	0.08
95	7.2	0.10	6.37	204.20	0.02	0.29	0.10	4.92	0.08	ND	0.20	0.08
97	7.2	0.11	11.88	226.20	0.01	0.27	0.14	8.30	0.08	ND	0.25	0.03
98	7.0	ND	8.06	508.00	0.02	0.51	ND	15.64	0.41	ND	0.57	0.03

ND no detectado, en gris valores por debajo del límite de cuantificación

Tabla A.3 Concentraciones de los elementos extraídos en agua con un cambio de +1 pH respecto al pH del suelo, en mg/L

Muestra	pH +1	Al	As	Ca	Cd	Cu	Fe	Mg	Mn	Pb	Se	Zn
1317	10.2	0.29	2.77	17.98	ND	0.07	ND	2.56	ND	0.59	0.35	0.01
1331	10.1	0.28	0.55	21.32	ND	0.08	ND	1.07	ND	0.59	0.12	ND
1348	9.5	0.30	2.44	42.64	ND	0.07	ND	4.52	ND	0.60	0.22	ND
1404	11.2	8.46	8.71	6.21	0.06	1.41	5.62	1.47	0.15	2.33	0.71	3.62
1830	6.2	0.55	2.26	51.76	0.24	0.71	0.08	0.76	0.36	0.63	0.75	1.50
1839	6.7	1.87	2.42	6.50	0.09	0.86	0.62	0.30	0.08	0.75	0.64	0.66
1854	7.7	5.28	7.48	2.84	0.03	0.55	1.99	0.30	0.04	0.68	0.61	0.33
1881	5.6	2.92	2.67	0.42	ND	0.30	0.99	0.09	ND	0.65	0.35	0.09
1887	8.6	0.23	3.74	31.12	0.013	0.18	ND	1.21	0.03	0.60	0.73	0.05
37	8.7	0.29	5.57	168.20	ND	0.15	ND	4.95	0.04	ND	ND	ND
39	8.7	0.25	13.23	59.30	ND	0.18	ND	2.59	0.60	ND	ND	ND
51	8.3	0.30	6.12	194.90	ND	0.17	ND	7.25	1.65	ND	0.58	2.57
57	8.6	0.36	16.49	19.81	ND	0.16	ND	0.95	0.23	ND	0.94	ND
64	8.8	0.25	11.56	103.50	ND	0.12	ND	5.05	0.69	ND	0.14	ND
69	8.7	0.28	12.64	295.70	ND	0.19	ND	19.68	0.16	ND	0.40	ND
71	8.8	0.28	17.71	214.10	ND	0.25	ND	10.73	0.22	ND	1.05	ND
72	8.9	0.26	7.18	306.40	ND	0.27	ND	12.59	0.10	ND	0.47	ND
73	9.2	0.28	5.23	65.79	ND	0.21	ND	1.91	ND	ND	ND	ND
74	9.3	0.27	13.23	82.68	ND	0.19	ND	3.17	0.043	ND	0.10	ND
75	9.1	0.27	6.50	148.70	ND	0.16	ND	6.23	ND	ND	ND	ND
82	9.2	0.27	6.91	89.44	ND	0.15	ND	3.54	ND	ND	ND	ND
84	9.2	0.35	14.72	43.69	ND	0.19	ND	2.00	ND	ND	ND	ND
95	9.2	0.28	8.90	82.45	ND	0.19	ND	2.79	ND	ND	ND	ND
97	9.2	0.27	16.31	74.70	ND	0.16	ND	3.90	ND	ND	0.07	ND

ND no detectado, en gris valores por debajo del límite de cuantificación

Tabla A.4 Concentraciones de los elementos extraídos en NaHCO₃, en mg/L

Muestra	pH	As	Cu	Fe	Pb	Se	Al	Ca	Mg	Tl	Zn
1331	8.78	1.15	ND	8.32	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
1348	8.65	37.82	2.71	0.81	0.19	0.77	ND	ND	ND	ND	ND
1404	8.94	17.59	3.36	ND	28.59	0.55	ND	ND	ND	ND	ND
1830	8.8	31.96	0.97	0.12	0.82	2.99	0.59	1.81	0.13	12.60	ND
1836	9.03	36.75	60.65	0.40	11.32	2.92	ND	ND	ND	ND	ND
1839	8.8	27.23	5.70	0.16	6.45	1.89	0.49	4.20	0.15	13.79	ND
1854	8.8	21.42	23.24	0.42	0.39	0.88	ND	ND	ND	ND	ND
1881	8.63	19.51	14.10	8.10	10.50	0.31	ND	ND	ND	ND	ND
1887	8.76	12.82	7.89	0.72	3.82	1.33	ND	ND	ND	ND	ND
51	8.8	23.80	0.78	0.13	2.65	1.26	0.54	11.89	0.08	11.23	ND
64	8.8	20.46	0.80	ND	1.51	0.91	0.21	4.05	0.16	14.44	ND
69	8.8	18.84	0.93	0.19	0.82	1.14	0.67	1.75	0.15	12.29	0.63
71	8.8	27.27	1.36	0.08	1.00	0.90	0.25	5.73	ND	11.13	ND
72	8.8	10.32	0.67	ND	0.63	1.08	0.20	5.46	0.08	9.62	ND
73	8.8	11.66	0.50	0.14	0.29	0.68	0.27	1.88	0.15	10.94	ND
74	8.8	19.42	1.05	0.34	0.54	0.81	0.49	3.22	ND	13.23	ND
82	8.8	16.24	0.80	0.37	0.47	0.87	0.38	2.54	0.14	10.42	ND
84	8.8	11.68	0.40	ND	0.26	0.74	0.27	2.70	0.35	12.22	ND
95	8.8	12.53	0.56	0.38	0.36	0.76	0.30	2.81	0.08	10.99	ND
97	8.8	22.59	0.62	0.52	0.51	1.09	0.23	2.98	0.24	9.66	ND
98	8.8	15.40	0.75	0.70	0.51	0.91	0.38	2.39	ND	7.28	ND

ND no detectado, en rojo valores por debajo del límite de cuantificación

Tabla A.5 Concentraciones de As y Pb extraído de arseniatos de plomo en NaHCO_3 , en mg/L

Tiempo [h]	NaHCO_3 0.1 M		NaHCO_3 0.5 M	
	As	Pb	As	Pb
16.5	81.75	0.97	90.12	5.4
92.5	83.71	1.03	138.5	3.61
111.5	82.84	0.93	161.3	3.79
164	∴∴	∴∴	104.3	3.66
187.5	81.72	0.92	∴∴	∴∴
263.5	83.17	1.13	∴∴	∴∴
307.5	85.14	1.47	153.3	6.70
328.5	85.33	1.24	210.4	8.17

∴∴ No determinado

GRÁFICOS

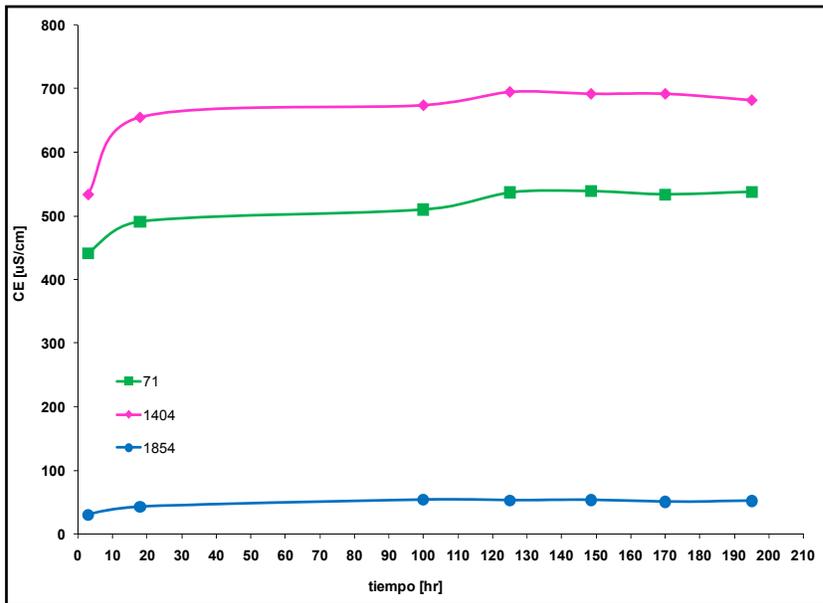


Figura A.1 Curvas para la determinación del tiempo de equilibrio de extracción de As en agua pura

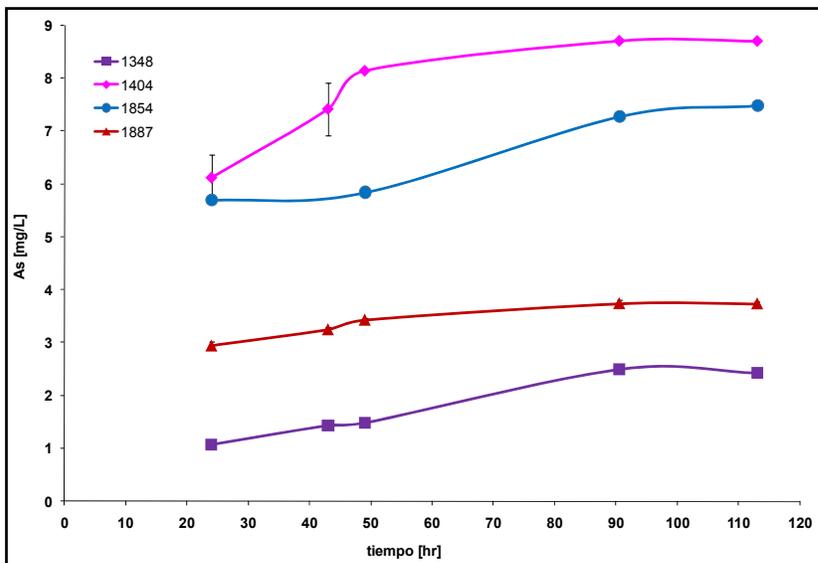


Figura A.2 Curvas para la determinación del tiempo de equilibrio de extracción de As en agua con una unidad de pH por encima del pH de equilibrio del suelo

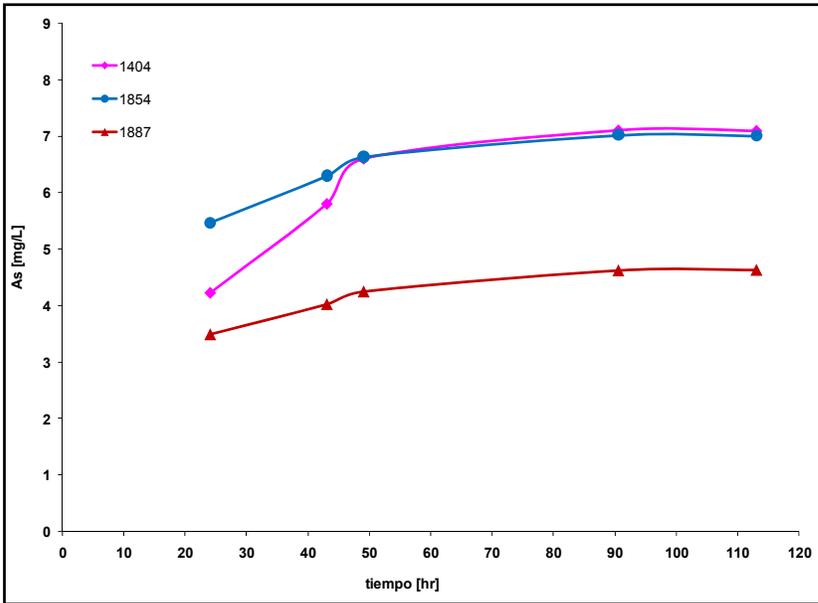


Figura A.3 Curvas para la determinación del tiempo de equilibrio de extracción de As en agua con una unidad de pH por debajo del pH de equilibrio del suelo

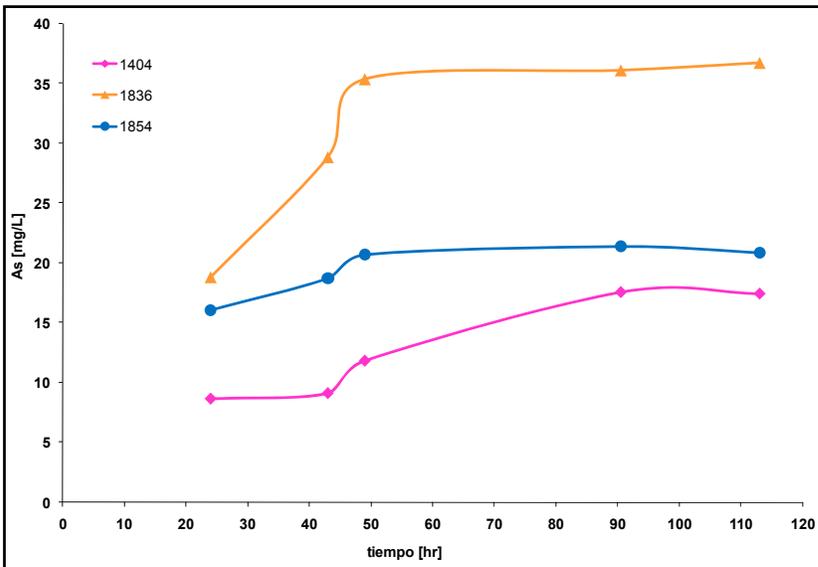


Figura A.4 Curvas para la determinación del tiempo de equilibrio de extracción de As en NaHCO_3 0.5 M

SIMULACIONES

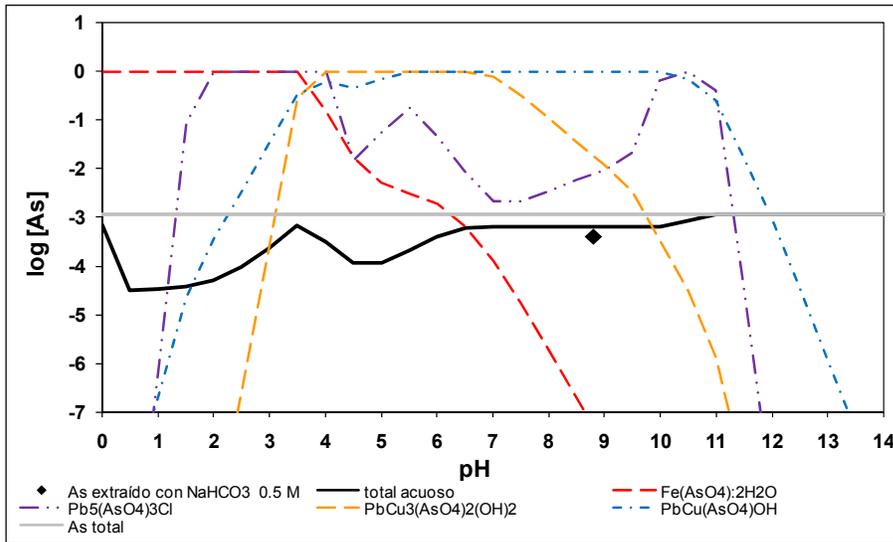


Figura A.5 Concentraciones de As(V) experimentales y simuladas en condiciones de equilibrio con NaHCO_3 0.5 M en función del pH para la muestra **39**; las líneas no continuas indican los índices de saturación (SI) de los arseniatos sólidos que precipitan, $SI = \text{Log}(IAP/K_{sp})$, donde K_{sp} es la constante de solubilidad y IAP es el producto de actividad iónica de los componentes.

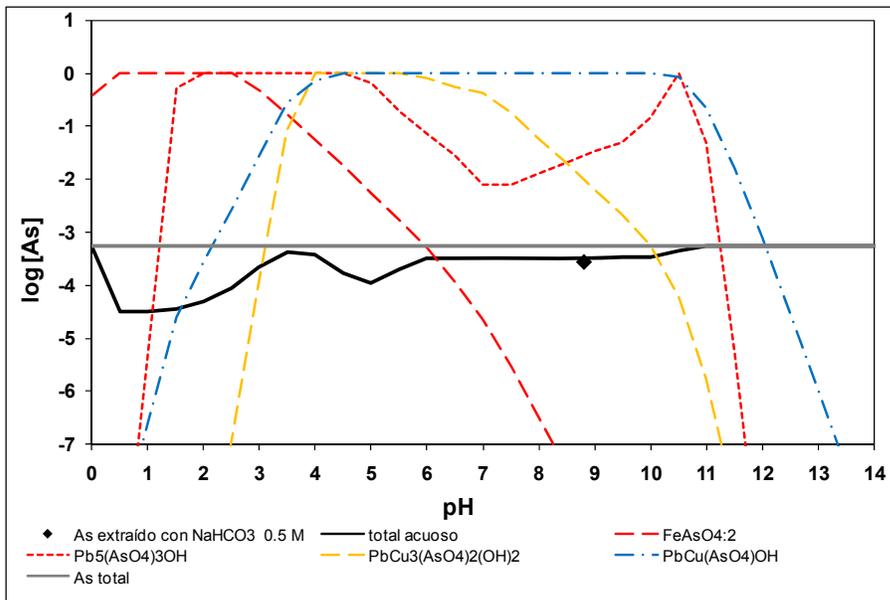


Figura A.6 Concentraciones de As(V) experimentales y simuladas en condiciones de equilibrio con NaHCO_3 0.5 M en función del pH para la muestra **64**; las líneas no continuas indican los índices de saturación (SI) de los arseniatos sólidos que precipitan, $SI = \text{Log}(IAP/K_{sp})$, donde K_{sp} es la constante de solubilidad y IAP es el producto de actividad iónica de los componentes.

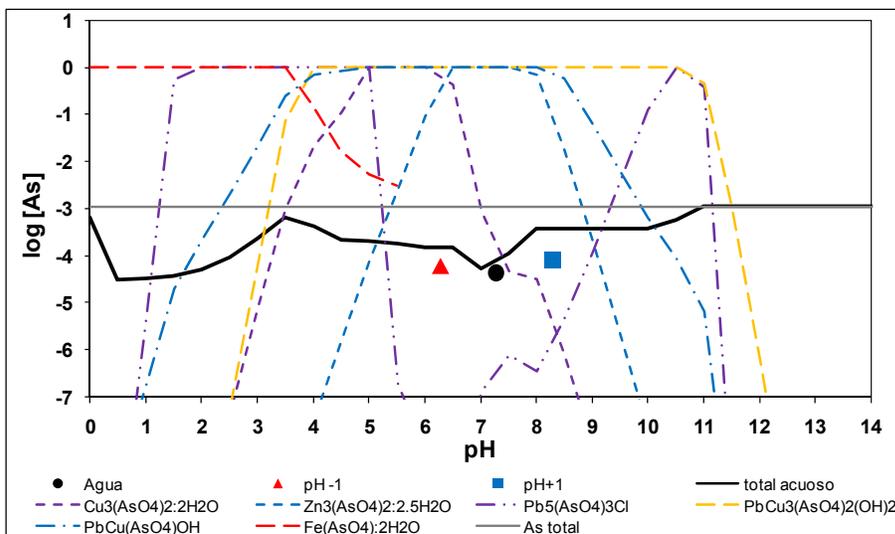


Figura A.7 Concentraciones de As(V) experimentales y simuladas en condiciones de equilibrio en función del pH para la muestra 51; las líneas no continuas indican los índices de saturación (SI) de los arseniatos sólidos que precipitan, $SI = \text{Log}(IAP/K_{sp})$, donde K_{sp} es la constante de solubilidad y IAP es el producto de actividad iónica de los componentes.

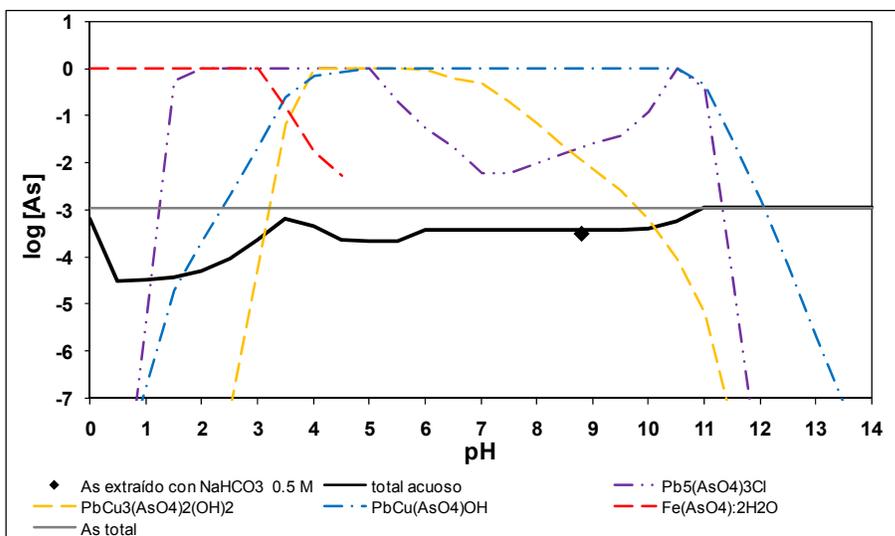


Figura A.8 Concentraciones de As(V) experimentales y simuladas en condiciones de equilibrio con NaHCO_3 0.5 M en función del pH para la muestra 51; las líneas no continuas indican los índices de saturación (SI) de los arseniatos sólidos que precipitan, $SI = \text{Log}(IAP/K_{sp})$, donde K_{sp} es la constante de solubilidad y IAP es el producto de actividad iónica de los componentes

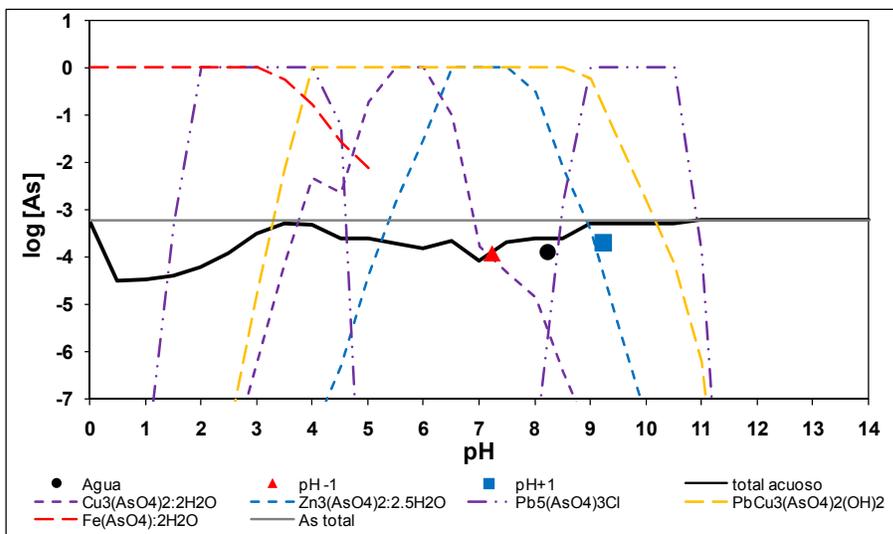


Figura A.9 Concentraciones de As(V) experimentales y simuladas en condiciones de equilibrio en función del pH para la muestra **84**; las líneas no continuas indican los índices de saturación (SI) de los arseniatos sólidos que precipitan, $SI = \text{Log}(IAP/K_{sp})$, donde K_{sp} es la constante de solubilidad y IAP es el producto de actividad iónica de los componentes

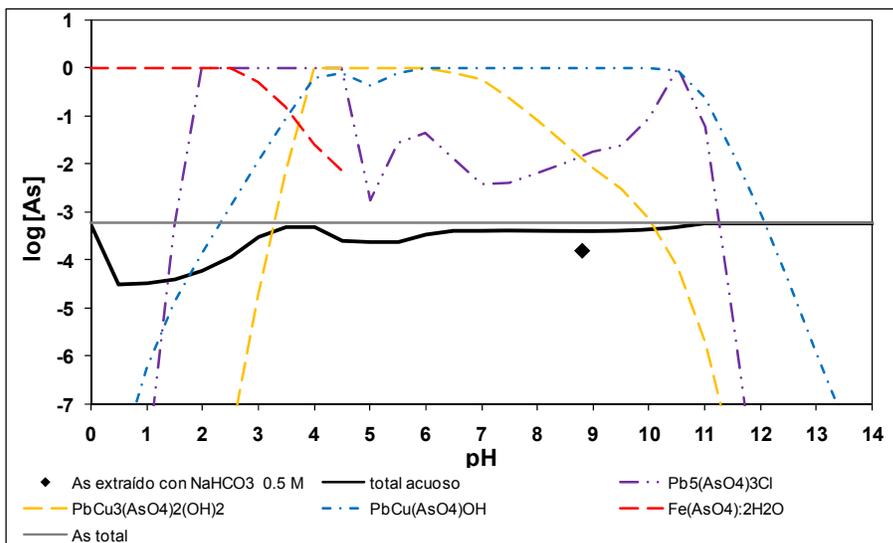


Figura A.10 Concentraciones de As(V) experimentales y simuladas en condiciones de equilibrio con NaHCO_3 0.5 M en función del pH para la muestra **84**; las líneas no continuas indican los índices de saturación (SI) de los arseniatos sólidos que precipitan, $SI = \text{Log}(IAP/K_{sp})$, donde K_{sp} es la constante de solubilidad y IAP es el producto de actividad iónica de los componentes

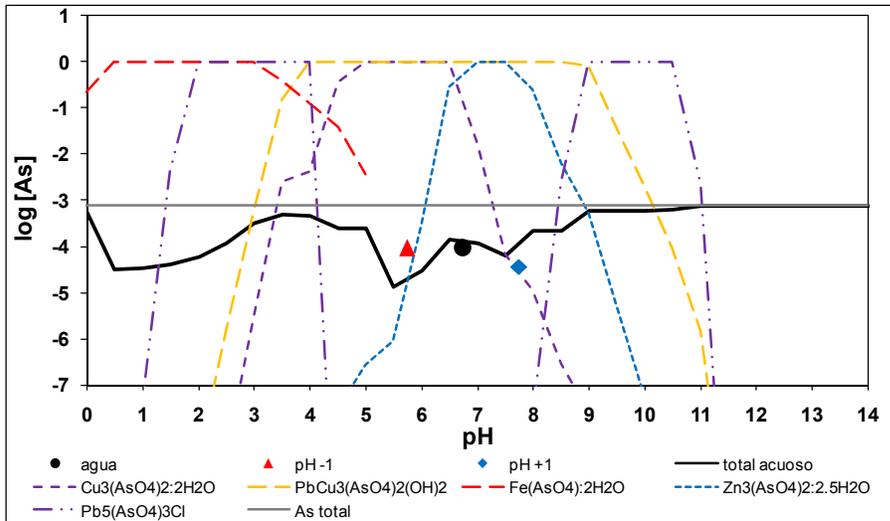


Figura A.11 Concentraciones de As(V) experimentales y simuladas en condiciones de equilibrio en función del pH para la muestra **1854**; las líneas no continuas indican los índices de saturación (SI) de los arseniatos sólidos que precipitan, $SI = \text{Log} (IAP/K_{sp})$, donde K_{sp} es la constante de solubilidad y IAP es el producto de actividad iónica de los componentes.

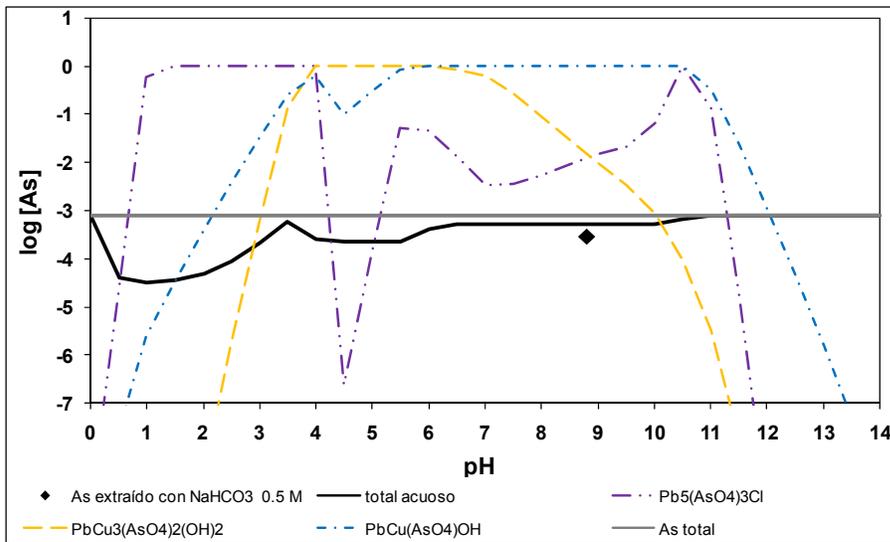


Figura A.12 Concentraciones de As(V) experimentales y simuladas en condiciones de equilibrio con NaHCO_3 0.5 M en función del pH para la muestra **1854**; las líneas no continuas indican los índices de saturación (SI) de los arseniatos sólidos que precipitan, $SI = \text{Log} (IAP/K_{sp})$, donde K_{sp} es la constante de solubilidad y IAP es el producto de actividad iónica de los componentes.

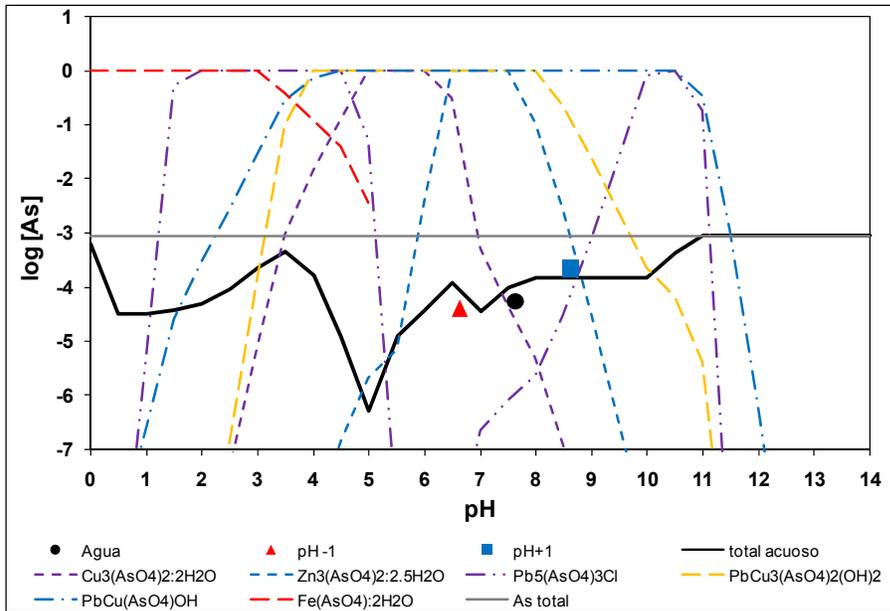


Figura A.13 Concentraciones de As(V) experimentales y simuladas en condiciones de equilibrio en función del pH para la muestra 57; las líneas no continuas indican los índices de saturación (SI) de los arseniats sólidos que precipitan, $SI = \text{Log}(IAP/K_{sp})$, donde K_{sp} es la constante de solubilidad y IAP es el producto de actividad iónica de los componentes.