



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
POSGRADO EN CIENCIAS DE LA TIERRA
INSTITUTO DE GEOFÍSICA

“Aplicación de rocas calizas para la remediación de acuíferos contaminados”.

T E S I S
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS DE LA TIERRA

PRESENTA

Antonio Salvador Sosa Islas

TUTORA

Dra. María Aurora Armienta Hernández
(Instituto de Geofísica, UNAM)

Miembros del Comité Tutor:

Dr. José Iván Morales Arredondo (Instituto de Geofísica, UNAM)

Dr. Francisco Martín Romero (Instituto de Geología, UNAM)

Dr. Rafael López Martínez (Instituto de Geología, UNAM)

Dra. Esther Aurora Ruíz Huerta (Instituto de Geofísica, IGUM)



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.

Resumen

En la presente Tesis se analiza un método eficaz y de bajo costo para la eliminación de arsénico (As) presente en el agua subterránea.

Esta investigación se centra en el acuífero más contaminado de la ciudad de Zimapán, Hidalgo, México, donde las concentraciones de As alcanzan valores de hasta 1.2 mg/l (en el pozo El Muhi), que superan 48 veces el límite permisible de acuerdo con la norma oficial mexicana para agua potable (NOM-127-SSA1-2000) y 120 veces el valor de referencia según la Organización Mundial de la Salud (OMS). Además, la concentración de fluoruro en este pozo se encuentra aproximadamente dos veces por encima de dicha norma. El área de estudio tiene una amplia distribución de roca caliza, como es el caso de la Formación Soyatal del Cretácico Superior (Kss), que se ha utilizado con éxito para reducir las concentraciones de As por debajo del límite permisible de agua potable establecido por la NOM. Experimentos en lote (batch) también han demostrado su capacidad para reducir las concentraciones de fluoruro del agua. En esta investigación, la capacidad de remoción de iones de arseniato (AsO_4^{3-}) y fluoruro mediante roca caliza se determinó a través de columnas de percolación en presencia de otros aniones en solución, como son: cloruro (Cl^-), sulfato (SO_4^{2-}) y bicarbonato (HCO_3^-), que se encuentran como iones mayores en aguas subterráneas. Por otro lado, el fluoruro acompaña al arsénico en el agua subterránea de muchas zonas contaminadas del país.

La roca caliza contiene arsénico naturalmente en su estructura hasta un valor de $2.7 \times 10^{-5}\%$ en peso, y se encontró que se solubiliza en agua desionizada. Sin embargo, en nuestra investigación, fue posible determinar un punto de equilibrio termodinámico en el que se invirtió el proceso de liberación de As, comenzando un proceso de retención de iones arseniato (AsO_4^{3-}), que le da a la roca caliza el potencial para ser utilizada en el tratamiento de agua, como se demuestra en el presente trabajo.

El diseño experimental para determinar la capacidad de remoción de As y fluoruro de la roca caliza se llevó a cabo utilizando columnas de percolación, que se empacaron con 2.6 kg de roca con un tamaño de grano de 0.5 a 1.41 mm. La capacidad de retención de As y fluoruro en la roca caliza se evaluó con soluciones preparadas en el laboratorio, ajustando las concentraciones de acuerdo con el pozo más contaminado de Zimapán. Las soluciones que se percolaron a lo largo de las columnas se prepararon con agua desionizada, arsénico (usando $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ grado reactivo, hasta alcanzar una concentración de 1.2 mg/l de As) y uno de los siguientes aniones: F^- (en concentraciones de 2.6 o 5.2 mg/l), Cl^- (en concentraciones de 10 o 100 mg/l), SO_4^{2-} (en concentraciones de 80 o 240 mg/l) o HCO_3^- (en concentraciones de 30 o 300 mg/l). Por medio de bombas peristálticas con un flujo de 0.5 litros/día, las soluciones preparadas se filtraron a través de las columnas durante 18 semanas.

Las concentraciones, conductividad, pH y Eh de los lixiviados se determinaron semanalmente. Después de los experimentos de remoción, la roca caliza se secó a temperatura ambiente y se sometió a un proceso de molienda para su análisis. La caracterización de la roca caliza, antes y después del proceso de filtración, se realizó mediante diferentes técnicas estructurales y de composición (difracción de rayos X (DRX) con un difractómetro *SIEMENS D5000*, fluorescencia de rayos X (FRX) con un espectrómetro *Rigaku ZSX Primus II* y mapeos elementales mediante una microsonda electrónica de barrido *JEOL JXA-8900R*).

Los resultados mostraron que la remoción de los iones arseniato se ve significativamente favorecida a una baja alcalinidad; y que los iones sulfato, carbonato y bicarbonato, llegan a interferir en la remoción del arsénico. No se logró identificar la forma estructural del arsénico retenido en la roca debido a las bajas concentraciones de este elemento (menos del 0,03% en peso de la roca caliza). Por otro lado, no se obtuvieron resultados positivos respecto a la remoción de fluoruro.

Los mecanismos de remoción y la estabilidad de las especies químicas de arsénico formadas deben esclarecerse para poder proponer la aplicación

generalizada del material filtrante. La información es fundamental para comprender y mejorar el tratamiento de agua propuesto y sus aplicaciones exitosas. Los resultados de este estudio producirán una técnica de filtración con roca caliza rentable para el tratamiento de agua contaminada con As.

Abstract

In the present work, we propose an effective methodology to remove arsenic (As) present in groundwater used for human consumption. The removal of arsenic from ground water with limestone is a cost-effective filtration technique.

The study is focused on the aquifers at Zimapán town, Hidalgo, México, where the As concentrations get values up to 1.2 mg/l, that surpass 48 times the permissible limit according to the Mexican regulation for drinking water (NOM-127-SSA1-2000) and 120 times the reference value according to the World Health Organization (WHO). In addition, the fluoride concentration in that well is approximately twice above the NOM. The study area has a wide distribution of limestone, such is the case of the Cretaceous Soyatal Formation, which has been successfully used to reduce As concentrations below the drinking water standard established by the NOM. Batch experiments have also demonstrated its ability to reduce water fluoride concentrations. In this research, the removal capacity of arsenate ions (AsO_4^{3-}) and fluoride (F^-) by the limestone was determined through percolation columns in the presence of other anions in solution, such as: chloride (Cl^-), sulfate (SO_4^{2-}) and bicarbonate (HCO_3^-), which are found as major ions in groundwater. On the other hand, fluoride accompanies arsenic in groundwater in many polluted areas of the country.

The limestone contains arsenic naturally in its structure and it was found that is solubilized in deionized water up to $2.7 \times 10^{-5}\%$ by weight of the limestone. However, in our research, it was possible to determine a point of thermodynamic equilibria where the release process was reversed, starting a retention process of arsenate ions, which gives to the limestone the potential to be used for water treatment, as this work shows.

The experimental design to determine the removal capacity of As and F^- by the limestone was carried out using percolation columns, which were packed with 2.6 kg of limestone for each column, with a grain size of 0.5 to 1.41 mm. The retention capacity of As and fluoride in limestone was evaluated with solutions

prepared in the laboratory, adjusting the concentrations according to the most contaminated well in Zimapán.

The solutions that were percolated along the columns were prepared by deionized water, arsenic (using $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ reactive grade, until reaching a concentration of 1.2 mg/l of As) and one of the following anions: F^- (in concentrations of 2.6 or 5.2 mg/l), Cl^- (in concentrations of 10 or 100 mg/l), SO_4^{2-} (in concentrations of 80 or 240 mg/l) or HCO_3^- (in concentrations of 30 or 300 mg/l). By means of peristaltic pumps, a flow of 0.5 liters/day of the prepared solutions was percolated through the columns for 18 weeks.

The concentrations, conductivity, pH and Eh of the leachates were determined weekly. After the sorption experiments, the limestone was dried at room temperature and subjected to a grinding process for analysis. The characterization of the limestone, before and after the sorption treatment, was carried out by means of the structural and compositional techniques (X-ray diffraction (XRD) with a *SIEMENS D5000 Diffractometer*, X-ray fluorescence (XRF) with a *Rigaku ZSX Primus II Spectrometer* and an Electron microprobe analysis (EMPA) with a *JEOL JXA-8900R Electron Probe Micro-Analyzer*).

The results showed that the removal of arsenate ions is significantly favored at low alkalinity; and that sulfate, carbonate and bicarbonate ions, get to interfere with the removal of arsenic. It was not possible to identify the structural form of the arsenic due to the low concentrations of this element (less than 0.03% by weight in limestone). On the other hand, no positive results were obtained regarding fluoride removal.

Arsenic adsorption mechanisms and stability of the formed chemical species need to be solved in order to propose the material for its widespread application. The information is fundamental for the understanding and improvement of the proposed water treatment and its successful applications. The whole work will produce a cost-effective limestone filtration technique for the treatment of As contaminated water.

**Si la revolución no avanza seriamente hacia lo lúdico,
esta tristeza jamás nos va a alegrar la vida.**

Julio Cortázar

Agradecimientos

A la **Dra. María Aurora Armienta Hernández**, por sus enseñanzas y su complicidad, que son la clave de todo aprendizaje. En ella, la inteligencia y la sensibilidad humana se combinan al participar en los procesos históricos que determinan el futuro de nuestro país. En sus manos de mujer, el destino está a salvo. Gracias a ella he podido desempeñarme en el maravilloso mundo de la ciencia mientras obtengo recompensas en favor de mi estado natal. El sentimiento de gratitud que le guardo es inconmensurable; haré cuanto pueda para que, en ese plano de la eternidad que es la suma de los actos, merezca un día realmente haber recibido esta oportunidad tan extraordinaria.

A la **M. en I. Alejandra Aguayo Rios** y a la **Q.F.B. Olivia Cruz Ronquillo**, quienes me han descifrado los más grandes enigmas sobre las técnicas analíticas y sobre la vida. Su cariño ha incidido sobre mí convirtiéndose en sincera amistad.

A **Q.F.B. Nora Ceniceros**, por su ayuda en el laboratorio y por todas sus atenciones.

A la **Quím. María Patricia Girón García**, del laboratorio de Fluorescencia de Rayos X, del Instituto de Geología-LANGEM (Laboratorio Nacional de Geoquímica y Mineralogía), por los análisis de FRX y DRX. La Quím. Patricia posee bondad absoluta.

Al **Ing. Carlos Linares López**, por su ayuda con los análisis en la microsonda electrónica.

Al **Ing. Teodoro Hernández Treviño**, por el préstamo del equipo de molienda.

A mis sinodales, el **Dr. José Iván Morales Arredondo**, el **Dr. Francisco Martín Romero**, el **Dr. Rafael López Martínez** y la **Dra. Esther Aurora Ruíz Huerta**, por su colaboración con la presente tesis y por aceptar ser parte de mi jurado.

A mis herman@s, amig@s y compañer@s de vida, quienes no deben cultivar esa sensación de desagrado si no leen su nombre en estos agradecimientos, porque su nombre y sus resonancias espirituales particulares vibran, y seguirán vibrando, como un gong en mi corazón. El vocabulario humano es incapaz de aprehender la esencia de su amistad. Gracias por abrirme panoramas del alma humana que no habría podido conocer de otra manera.

A mis profesores de Filosofía, porque no me han enseñado cómo ni por qué vivir, pero me han introducido en la discusión infinita de dimensiones morales que ha germinado en un sentido crítico y una idea muy clara de lo que es la justicia.

En fin, a todos y cada uno de ustedes, sé que nunca seré lo suficientemente agradecido, pero crucen los brazos, pónganse las manos en los hombros, y serán mis manos.

Se agradece el apoyo del proyecto **DGAPA PAPIIT IN106918** para la realización de este trabajo.

Dedicatoria

A Salvador Sosa Martínez,
María Narmi Islas Contreras,
Gloría María Sosa Martínez
y Beatriz Sosa Martínez,
por ser la esfera de amor
que me cuida y me alimenta,
siempre equidistantes al punto central
de mi existencia.

ÍNDICE GENERAL	PÁGINA
Índice de tablas	VI
Índice de figuras	XIII
Índice de gráficas	XIX
Resumen	
Capítulo 1. Introducción	
Introducción	1
Objetivos	2
Objetivo general	2
Objetivos particulares	2
Justificación	2
Hipótesis	2
Capítulo 2. Marco Teórico	
Presencia de As y Flúor en el agua subterránea de México	3
Arsénico en aguas naturales	5
Fluoruro en aguas naturales	7
Ciclo hidrogeoquímico del Flúor	8
Fuentes minerales de fluoruro	9
Fluoruro en solución	10
Toxicología	11
Arsénico	11
Flúor	13
Origen de contaminación de aguas subterráneas en Zimapán, Hidalgo	15
Tratamientos de remediación para arsénico y fluoruro presentes en agua	16
Arsénico	16
Tratamientos activos	17
Oxidación	17
Coagulación-floculación	17
Ablandamiento con cal	18
Intercambio iónico	18

Ósmosis inversa y nanofiltración	18
Tratamientos pasivos	19
Caliza	19
Óxidos de hierro	19
Zeolitas	20
Flúor	20
Tratamientos activos	20
Sulfato de aluminio	20
Técnica de Nalgonda	21
Hueso calcinado	21
Tratamientos pasivos	21
Calcita, cuarzo e hidroxiapatita	21
Zeolitas	22
Uso de rocas calizas como tratamiento de remediación	22
Limitaciones	24
Fenómenos de sorción	24
Adsorción	25
Coprecipitación	27
Precipitación	27
Tratamiento por medio de columnas	28
Capítulo 3. Área de estudio	
Descripción del área de estudio	30
Aspectos climáticos	30
Marco geológico	31
Estratigrafía	31
Formación Soyatal (Kss)	33
Yacimientos minerales	34
Residuos mineros	35
Hidrogeología	35
Hidrogeoquímica	37
Capítulo 4. Metodología	
Muestreo	39
Pruebas y análisis de laboratorio	39

Preparación de muestras	39
Roca caliza	39
Caracterización	40
Agua sintética	40
Especiación de arsénico	41
Experimento	42
Columnas de percolación	42
Lixiviados de roca caliza con agua desionizada	43
Tratamiento de agua sintética	43
Sistema de bombeo	44
Análisis	44
Determinación de parámetros fisicoquímicos de los lixiviados	44
Análisis químico de los lixiviados	45
Caracterización y análisis de roca caliza después de los experimentos de remoción en columna	46
Capítulo 5. Resultados y Discusión	
Caracterización de la roca caliza	47
Lixiviados de roca caliza con agua desionizada	49
Agua sintética	52
Concentraciones y parámetros fisicoquímicos	52
Blancos de reactivo	53
Especiación	53
Agua desionizada	55
Especiación teórica del arsénico en las columnas mediante parámetros fisicoquímicos	56
As y F ⁻	56
As y Cl ⁻	58
As y SO ₄ ²⁻	60
As y HCO ₃ ⁻	62
Análisis químico de los lixiviados	64
F ⁻ y Cl ⁻	64

As y F ⁻	65
As y Cl ⁻	68
F ⁻ y HCO ₃ ⁻	71
As y SO ₄ ²⁻	72
As y HCO ₃ ⁻	75
Comparación entre los sistemas As y F ⁻ , As y Cl ⁻ y As y SO ₄ ²⁻	78
Caracterización y análisis de roca caliza después de los experimentos de sorción en columna	80
DRX	80
FRX	80
Microsonda electrónica de barrido (EPMA)	82
Modelación Geoquímica	96
Discusión general	98
Eliminación de fluoruro en el agua por medio de rocas calizas	98
Mecanismos de remoción	98
Aporte de F ⁻ por parte de la roca caliza	100
Eliminación de arseniato en el agua por medio de rocas calizas	100
Mecanismo de remoción	100
Desorción	102
Iones interferentes	102
Capítulo 6. Conclusiones	
Roca caliza	104
Lixiviados de roca caliza con agua desionizada	104
Columnas de tratamiento para la remoción de fluoruros	104
Columnas de tratamiento para la remoción de arsénico	105
Conclusiones generales	105
Hipótesis de trabajo	106
Recomendaciones	106
Retos	106

Anexos	
Anexo I	108
Anexo II	109
Anexo III	155
Anexo IV	197
Bibliografía	203

Índice de tablas

Página

Tabla 1. Concentraciones y parámetros fisicoquímicos del Pozo Muhi obtenidos de dos muestreos. (n.d.= no detectable)	38
Tabla 2. Concentraciones de cada una de las soluciones sintéticas para cada columna de percolación.	41
Tabla 3. Periodicidad en el muestreo de lixiviados y determinación de parámetros fisicoquímicos.	45
Tabla 4. Análisis químico cuantitativo por FRX (elementos traza).	47
Tabla 5. Análisis químico cuantitativo por FRX (elementos mayores).	47
Tabla 6. Concentraciones de lixiviados de roca caliza de la primera columna. En la tabla se anexan los valores permisibles de acuerdo con la NOM-127-SSA1-2000. *Valores permisibles de acuerdo con la NOM-127-SSA1-2000 para dureza total (como mg/l de CaCO ₃).	49
Tabla 7. Alcalinidad y parámetros fisicoquímicos de la primera columna. En la tabla se anexan los valores permisibles de acuerdo con la NOM-127-SSA1-2000. *Valores permisibles de acuerdo con la NOM-127-SSA1-2000 para dureza total (como mg/l de CaCO ₃).	49
Tabla 8. Concentraciones de lixiviados de roca caliza de la segunda columna. En la tabla se anexan los valores permisibles de acuerdo con la NOM-127-SSA1-2000. *Valores permisibles de acuerdo con la NOM-127-SSA1-2000 para dureza total (como mg/l de CaCO ₃).	50
Tabla 9. Alcalinidad y parámetros fisicoquímicos de la segunda columna. En la tabla se anexan los valores permisibles de acuerdo con la NOM-127-SSA1-2000. *Valores permisibles de acuerdo con la NOM-127-SSA1-2000 para dureza total (como mg/l de CaCO ₃).	50
Tabla 10. Concentraciones y parámetros fisicoquímicos de agua sintética para cada una de las columnas.	52
Tabla 11. Concentraciones de blancos de reactivo (n.d.=no detectable en partes por billón).	53
Tabla 12. Especiación de arsénico para soluciones de agua sintética (n.d.=no detectable en partes por billón).	54
Tabla 13. Concentraciones y parámetros fisicoquímicos del agua desionizada.	55
Tabla 14. Concentraciones de la primera válvula de salida. Columnas A y B. (En color rojo se expresan las concentraciones que superan los valores permisibles de acuerdo con la NOM-127-SSA1-2000)	64
Tabla 15. Concentraciones de la quinta válvula de salida. Columnas A y B. (En color rojo se expresan las concentraciones que superan los valores permisibles de acuerdo con la NOM-127-SSA1-2000)	64

Tabla 16. Concentraciones de la primera válvula de salida. Columnas C y D. (En color rojo se expresan las concentraciones que superan los valores permisibles de acuerdo con la NOM-127-SSA1-2000)	65
Tabla 17. Concentraciones de la quinta válvula de salida. Columnas C y D. (En color rojo se expresan las concentraciones que superan los valores permisibles de acuerdo con la NOM-127-SSA1-2000)	66
Tabla 18. Concentraciones de la primera válvula de salida. Columnas E y F. (En color rojo se expresan las concentraciones que superan los valores permisibles de acuerdo con la NOM-127-SSA1-2000)	68
Tabla 19. Concentraciones de la quinta válvula de salida. Columnas E y F. (En color rojo se expresan las concentraciones que superan los valores permisibles de acuerdo con la NOM-127-SSA1-2000)	69
Tabla 20. Concentraciones de la primera válvula de salida. Columnas G y H. (En color rojo se expresan las concentraciones que superan el valor permisible de acuerdo con la NOM-127-SSA1-2000 para fluoruros)	71
Tabla 21. Concentraciones de la quinta válvula de salida. Columnas G y H. (En color rojo se expresan las concentraciones que superan el valor permisible de acuerdo con la NOM-127-SSA1-2000 para fluoruros)	71
Tabla 22. Concentraciones de la primera válvula de salida. Columnas I y J. (En color rojo se expresan las concentraciones que superan los valores permisibles de acuerdo con la NOM-127-SSA1-2000)	72
Tabla 23. Concentraciones de la quinta válvula de salida. Columnas I y J. (En color rojo se expresan las concentraciones que superan los valores permisibles de acuerdo con la NOM-127-SSA1-2000)	73
Tabla 24. Concentraciones de la primera válvula de salida. Columnas K y L. (En color rojo se expresan las concentraciones que superan el valor permisible de acuerdo con la NOM-127-SSA1-2000 para arsénico)	75
Tabla 25. Concentraciones de la quinta válvula de salida. Columnas K y L. (En color rojo se expresan las concentraciones que superan el valor permisible de acuerdo con la NOM-127-SSA1-2000 para arsénico)	76
Tabla 26. Resultados del análisis químico cuantitativo por Fluorescencia de rayos X para elementos mayores de cada columna de percolación.	80
Tabla 27. Resultados del análisis químico semi-cuantitativo por Fluorescencia de rayos X, sin pérdida por calcinación, para cada columna de percolación. *Valores que incluyen pérdida por calcinación. (n.d.=no detectable)	81

Tabla 28. Resultados de la modelación química mediante el programa <i>Visual MINTEQ 3.1</i> de los valores de la Columna 1 Muestra 1 y de la Columna 1 Muestra 5. (En color rojo se expresan los valores que representan sobresaturación)	97
Tabla 29. Parámetros fisicoquímicos (pH, conductividad, Eh y temperatura) de la primera toma de muestras a lo largo de la columna de percolación. Columna A.	109
Tabla 30. Parámetros fisicoquímicos (pH, conductividad, Eh, temperatura) de la segunda toma de muestras a lo largo de la columna de percolación. Columna A.	109
Tabla 31. Parámetros fisicoquímicos (pH, conductividad, Eh, temperatura) de la tercera toma de muestras a lo largo de la columna de percolación. Columna A.	109
Tabla 32. Parámetros fisicoquímicos (pH, conductividad, Eh, temperatura) de la cuarta toma de muestras a lo largo de la columna de percolación. Columna A.	110
Tabla 33. Parámetros fisicoquímicos (pH, conductividad, Eh, temperatura) de la quinta toma de muestras a lo largo de la columna de percolación. Columna A.	110
Tabla 34. Parámetros fisicoquímicos (pH, conductividad, Eh, temperatura) de la primera toma de muestras a lo largo de la columna de percolación. Columna B.	110
Tabla 35. Parámetros fisicoquímicos (pH, conductividad, Eh, temperatura) de la segunda toma de muestras a lo largo de la columna de percolación. Columna B.	111
Tabla 36. Parámetros fisicoquímicos (pH, conductividad, Eh, temperatura) de la tercera toma de muestras a lo largo de la columna de percolación. Columna B.	111
Tabla 37. Parámetros fisicoquímicos (pH, conductividad, Eh, temperatura) de la cuarta toma de muestras a lo largo de la columna de percolación. Columna B.	111
Tabla 38. Parámetros fisicoquímicos (pH, conductividad, Eh, temperatura) de la quinta toma de muestras a lo largo de la columna de percolación. Columna B.	112
Tabla 39. Parámetros fisicoquímicos (pH, conductividad, Eh, temperatura) de la primera toma de muestras a lo largo de la columna de percolación. Columna C.	112
Tabla 40. Parámetros fisicoquímicos (pH, conductividad, Eh, temperatura) de la segunda toma de muestras a lo largo de la columna de percolación. Columna C.	113

Tabla 41. Parámetros fisicoquímicos (pH, conductividad, Eh, temperatura) de la tercera toma de muestras a lo largo de la columna de percolación. Columna C.	114
Tabla 42. Parámetros fisicoquímicos (pH, conductividad, Eh, temperatura) de la cuarta toma de muestras a lo largo de la columna de percolación. Columna C.	115
Tabla 43. Parámetros fisicoquímicos (pH, conductividad, Eh, temperatura) de la quinta toma de muestras a lo largo de la columna de percolación. Columna C.	116
Tabla 44. Parámetros fisicoquímicos (pH, conductividad, Eh, temperatura) de la primera toma de muestras a lo largo de la columna de percolación. Columna D.	117
Tabla 45. Parámetros fisicoquímicos (pH, conductividad, Eh, temperatura) de la segunda toma de muestras a lo largo de la columna de percolación. Columna D.	118
Tabla 46. Parámetros fisicoquímicos (pH, conductividad, Eh, temperatura) de la tercera toma de muestras a lo largo de la columna de percolación. Columna D.	119
Tabla 47. Parámetros fisicoquímicos (pH, conductividad, Eh, temperatura) de la cuarta toma de muestras a lo largo de la columna de percolación. Columna D.	120
Tabla 48. Parámetros fisicoquímicos (pH, conductividad, Eh, temperatura) de la quinta toma de muestras a lo largo de la columna de percolación. Columna D.	121
Tabla 49. Parámetros fisicoquímicos (pH, conductividad, Eh, temperatura) de la primera toma de muestras a lo largo de la columna de percolación. Columna E.	122
Tabla 50. Parámetros fisicoquímicos (pH, conductividad, Eh, temperatura) de la segunda toma de muestras a lo largo de la columna de percolación. Columna E.	123
Tabla 51. Parámetros fisicoquímicos (pH, conductividad, Eh, temperatura) de la tercera toma de muestras a lo largo de la columna de percolación. Columna E.	124
Tabla 52. Parámetros fisicoquímicos (pH, conductividad, Eh, temperatura) de la cuarta toma de muestras a lo largo de la columna de percolación. Columna E.	125
Tabla 53. Parámetros fisicoquímicos (pH, conductividad, Eh, temperatura) de la quinta toma de muestras a lo largo de la columna de percolación. Columna E.	126

Tabla 54. Parámetros fisicoquímicos (pH, conductividad, Eh, temperatura) de la primera toma de muestras a lo largo de la columna de percolación. Columna F.	127
Tabla 55. Parámetros fisicoquímicos (pH, conductividad, Eh, temperatura) de la segunda toma de muestras a lo largo de la columna de percolación. Columna F.	128
Tabla 56. Parámetros fisicoquímicos (pH, conductividad, Eh, temperatura) de la tercera toma de muestras a lo largo de la columna de percolación. Columna F.	129
Tabla 57. Parámetros fisicoquímicos (pH, conductividad, Eh, temperatura) de la cuarta toma de muestras a lo largo de la columna de percolación. Columna F.	130
Tabla 58. Parámetros fisicoquímicos (pH, conductividad, Eh, temperatura) de la quinta toma de muestras a lo largo de la columna de percolación. Columna F.	131
Tabla 59. Parámetros fisicoquímicos (pH, conductividad, Eh, temperatura) de la primera toma de muestras a lo largo de la columna de percolación. Columna G.	132
Tabla 60. Parámetros fisicoquímicos (pH, conductividad, Eh, temperatura) de la segunda toma de muestras a lo largo de la columna de percolación. Columna G.	132
Tabla 61. Parámetros fisicoquímicos (pH, conductividad, Eh, temperatura) de la tercera toma de muestras a lo largo de la columna de percolación. Columna G.	132
Tabla 62. Parámetros fisicoquímicos (pH, conductividad, Eh, temperatura) de la cuarta toma de muestras a lo largo de la columna de percolación. Columna G.	133
Tabla 63. Parámetros fisicoquímicos (pH, conductividad, Eh, temperatura) de la quinta toma de muestras a lo largo de la columna de percolación. Columna G.	133
Tabla 64. Parámetros fisicoquímicos (pH, conductividad, Eh, temperatura) de la primera toma de muestras a lo largo de la columna de percolación. Columna H.	133
Tabla 65. Parámetros fisicoquímicos (pH, conductividad, Eh, temperatura) de la segunda toma de muestras a lo largo de la columna de percolación. Columna H.	134
Tabla 66. Parámetros fisicoquímicos (pH, conductividad, Eh, temperatura) de la tercera toma de muestras a lo largo de la columna de percolación. Columna H.	134

Tabla 67. Parámetros fisicoquímicos (pH, conductividad, Eh, temperatura) de la cuarta toma de muestras a lo largo de la columna de percolación. Columna H.	134
Tabla 68. Parámetros fisicoquímicos (pH, conductividad, Eh, temperatura) de la quinta toma de muestras a lo largo de la columna de percolación. Columna H.	135
Tabla 69. Parámetros fisicoquímicos (pH, conductividad, Eh, temperatura) de la primera toma de muestras a lo largo de la columna de percolación. Columna I.	135
Tabla 70. Parámetros fisicoquímicos (pH, conductividad, Eh, temperatura) de la segunda toma de muestras a lo largo de la columna de percolación. Columna I.	136
Tabla 71. Parámetros fisicoquímicos (pH, conductividad, Eh, temperatura) de la tercera toma de muestras a lo largo de la columna de percolación. Columna I.	137
Tabla 72. Parámetros fisicoquímicos (pH, conductividad, Eh, temperatura) de la cuarta toma de muestras a lo largo de la columna de percolación. Columna I.	138
Tabla 73. Parámetros fisicoquímicos (pH, conductividad, Eh, temperatura) de la quinta toma de muestras a lo largo de la columna de percolación. Columna I.	139
Tabla 74. Parámetros fisicoquímicos (pH, conductividad, Eh, temperatura) de la primera toma de muestras a lo largo de la columna de percolación. Columna J.	140
Tabla 75. Parámetros fisicoquímicos (pH, conductividad, Eh, temperatura) de la segunda toma de muestras a lo largo de la columna de percolación. Columna J.	141
Tabla 76. Parámetros fisicoquímicos (pH, conductividad, Eh, temperatura) de la tercera toma de muestras a lo largo de la columna de percolación. Columna J.	142
Tabla 77. Parámetros fisicoquímicos (pH, conductividad, Eh, temperatura) de la cuarta toma de muestras a lo largo de la columna de percolación. Columna J.	143
Tabla 78. Parámetros fisicoquímicos (pH, conductividad, Eh, temperatura) de la quinta toma de muestras a lo largo de la columna de percolación. Columna J.	144
Tabla 79. Parámetros fisicoquímicos (pH, conductividad, Eh, temperatura) de la primera toma de muestras a lo largo de la columna de percolación. Columna K.	145

Tabla 80. Parámetros fisicoquímicos (pH, conductividad, Eh, temperatura) de la segunda toma de muestras a lo largo de la columna de percolación. Columna K.	146
Tabla 81. Parámetros fisicoquímicos (pH, conductividad, Eh, temperatura) de la tercera toma de muestras a lo largo de la columna de percolación. Columna K.	147
Tabla 82. Parámetros fisicoquímicos (pH, conductividad, Eh, temperatura) de la cuarta toma de muestras a lo largo de la columna de percolación. Columna K.	148
Tabla 83. Parámetros fisicoquímicos (pH, conductividad, Eh, temperatura) de la quinta toma de muestras a lo largo de la columna de percolación. Columna K.	149
Tabla 84. Parámetros fisicoquímicos (pH, conductividad, Eh, temperatura) de la primera toma de muestras a lo largo de la columna de percolación. Columna L.	150
Tabla 85. Parámetros fisicoquímicos (pH, conductividad, Eh, temperatura) de la segunda toma de muestras a lo largo de la columna de percolación. Columna L.	151
Tabla 86. Parámetros fisicoquímicos (pH, conductividad, Eh, temperatura) de la tercera toma de muestras a lo largo de la columna de percolación. Columna L.	152
Tabla 87. Parámetros fisicoquímicos (pH, conductividad, Eh, temperatura) de la cuarta toma de muestras a lo largo de la columna de percolación. Columna L.	153
Tabla 88. Parámetros fisicoquímicos (pH, conductividad, Eh, temperatura) de la quinta toma de muestras a lo largo de la columna de percolación. Columna L.	154

Índice de figuras

Página

Figura 1. Diagrama Eh – pH de especies de arsénico en muestras de aguas subterráneas del Valle de Zimapán (Diagrama modificado, tomado de Welch <i>et al.</i> , citado en Romero, 2000).	7
Figura 2. Diagrama esquemático que muestra el ciclo hidrogeoquímico del flúor (Diagrama modificado y traducido, tomado de Alloway <i>et al.</i> , 2013).	8
Figura 3. Diagrama Eh – pH de especies de flúor en muestras de aguas subterráneas del Valle de Zimapán (Diagrama modificado de Takeno, 2005; tomado de Welch <i>et al.</i> , citado en Romero, 2000).	10
Figura 4. Localización del área de estudio.	30
Figura 5. Columna estratigráfica del área de Zimapán. (Romero, 2000)	32
Figura 6. Mapa geológico de Zimapán. (Modificado de Romero, 2000)	33
Figura 7. Diagrama de Piper para ambos muestreos del Pozo Muhi. (Realizado mediante <i>Grapher 13</i>)	38
Figura 8. Coordenadas de los puntos de muestreo (Ubicadas en la Figura 6).	39
Figura 9. Esquema general de una columna de percolación.	42
Figura 10. Difractograma de la muestra de roca caliza.	48
Figura 11. Diagrama de Pourbaix para soluciones sintéticas. (Realizado con el programa <i>HSC Chemistry 6.0</i>)	54
Figura 12. Diagrama de Pourbaix para el sistema As y F ⁻ con concentraciones de 1.2 y 2.6 mg/l, respectivamente. (Realizado con el programa <i>HSC Chemistry 6.0</i>)	56
Figura 13. Diagrama de Pourbaix para el sistema As y F ⁻ con concentraciones de 1.2 y 5.2 mg/l, respectivamente. (Realizado con el programa <i>HSC Chemistry 6.0</i>)	57
Figura 14. Diagrama de Pourbaix para el sistema As y Cl ⁻ con concentraciones de 1.2 y 10 mg/l, respectivamente. (Realizado con el programa <i>HSC Chemistry 6.0</i>)	58
Figura 15. Diagrama de Pourbaix para el sistema As y Cl ⁻ con concentraciones de 1.2 y 100 mg/l, respectivamente. (Realizado con el programa <i>HSC Chemistry 6.0</i>)	59
Figura 16. Diagrama de Pourbaix para el sistema As y SO ₄ ²⁻ con concentraciones de 1.2 y 80 mg/l, respectivamente. (Realizado con el programa <i>HSC Chemistry 6.0</i>)	60

Figura 17. Diagrama de Pourbaix para el sistema As y SO_4^{2-} con concentraciones de 1.2 y 240 mg/l, respectivamente. (Realizado con el programa <i>HSC Chemistry 6.0</i>)	61
Figura 18. Diagrama de Pourbaix para el sistema As y HCO_3^- con concentraciones de 1.2 y 30 mg/l, respectivamente. (Realizado con el programa <i>HSC Chemistry 6.0</i>)	62
Figura 19. Diagrama de Pourbaix para el sistema As y HCO_3^- con concentraciones de 1.2 y 300 mg/l, respectivamente. (Realizado con el programa <i>HSC Chemistry 6.0</i>)	63
Figura 20. Micrografía de la Columna C.	83
Figura 21. Mapeo elemental de Al, As, Ca y Fe. Columna C.	83
Figura 22. Mapeo elemental de K, Mg, S y Si. Columna C.	84
Figura 23. Micrografía de la Columna D.	84
Figura 24. Mapeo elemental de Al, As, Ca y Fe. Columna D.	85
Figura 25. Mapeo elemental de K, Mg, S y Si. Columna D.	85
Figura 26. Micrografía de la Columna E.	86
Figura 27. Mapeo elemental de Al, As, Ca y Fe. Columna E.	86
Figura 28. Mapeo elemental de K, Mg, S y Si. Columna E.	87
Figura 29. Micrografía de la Columna F.	87
Figura 30. Mapeo elemental de Al, As, Ca y Fe. Columna F.	88
Figura 31. Mapeo elemental de K, Mg, S y Si. Columna F.	88
Figura 32. Micrografía de la Columna I.	89
Figura 33. Mapeo elemental de Al, As, Ca y Fe. Columna I.	89
Figura 34. Mapeo elemental de K, Mg, S y Si. Columna I.	90
Figura 35. Micrografía de la Columna J.	90
Figura 36. Mapeo elemental de Al, As, Ca y Fe. Columna J.	91
Figura 37. Mapeo elemental de K, Mg, S y Si. Columna J.	91
Figura 38. Micrografía de la Columna K.	92
Figura 39. Mapeo elemental de Al, As, Ca y Fe. Columna K.	92
Figura 40. Mapeo elemental de K, Mg, S y Si. Columna K.	93
Figura 41. Micrografía de la Columna L.	93
Figura 42. Mapeo elemental de Al, As, Ca y Fe. Columna L.	94
Figura 43. Mapeo elemental de K, Mg, S y Si. Columna L.	94
Figura 44. Resultados de DRX de la muestra de roca caliza (parte 1).	108
Figura 45. Resultados de DRX de la muestra de roca caliza (parte 2).	108
Figura 46. Diagrama de Pourbaix para Calcio del sistema As y F^- con concentraciones de 1.2 y 2.6 mg/l, respectivamente; agregando Ca (Realizado con el programa <i>HSC Chemistry 9.0</i>)	155

Figura 47. Diagrama de Pourbaix para Arsénico del sistema As y F ⁻ con concentraciones de 1.2 y 2.6 mg/l, respectivamente; agregando Ca (Realizado con el programa <i>HSC Chemistry 9.0</i>)	156
Figura 48. Diagrama de Pourbaix para Flúor del sistema As y F ⁻ con concentraciones de 1.2 y 2.6 mg/l, respectivamente; agregando Ca (Realizado con el programa <i>HSC Chemistry 9.0</i>)	157
Figura 49. Diagrama de Pourbaix para Arsénico del sistema As y F ⁻ con concentraciones de 1.2 y 2.6 mg/l, respectivamente; agregando Ca y C (Realizado con el programa <i>HSC Chemistry 9.0</i>)	158
Figura 50. Diagrama de Pourbaix para Calcio del sistema As y F ⁻ con concentraciones de 1.2 y 2.6 mg/l, respectivamente; agregando Ca y C (Realizado con el programa <i>HSC Chemistry 9.0</i>)	159
Figura 51. Diagrama de Pourbaix para Flúor del sistema As y F ⁻ con concentraciones de 1.2 y 2.6 mg/l, respectivamente; agregando Ca y C (Realizado con el programa <i>HSC Chemistry 9.0</i>)	160
Figura 52. Diagrama de Pourbaix para Arsénico del sistema As y F ⁻ con concentraciones de 1.2 y 5.2 mg/l, respectivamente; agregando Ca (Realizado con el programa <i>HSC Chemistry 9.0</i>)	161
Figura 53. Diagrama de Pourbaix para Calcio del sistema As y F ⁻ con concentraciones de 1.2 y 5.2 mg/l, respectivamente; agregando Ca (Realizado con el programa <i>HSC Chemistry 9.0</i>)	162
Figura 54. Diagrama de Pourbaix para Flúor del sistema As y F ⁻ con concentraciones de 1.2 y 5.2 mg/l, respectivamente; agregando Ca (Realizado con el programa <i>HSC Chemistry 9.0</i>)	163
Figura 55. Diagrama de Pourbaix para Arsénico del sistema As y F ⁻ con concentraciones de 1.2 y 5.2 mg/l, respectivamente; agregando Ca y C (Realizado con el programa <i>HSC Chemistry 9.0</i>)	164
Figura 56. Diagrama de Pourbaix para Calcio del sistema As y F ⁻ con concentraciones de 1.2 y 5.2 mg/l, respectivamente; agregando Ca y C (Realizado con el programa <i>HSC Chemistry 9.0</i>)	165
Figura 57. Diagrama de Pourbaix para Flúor del sistema As y F ⁻ con concentraciones de 1.2 y 5.2 mg/l, respectivamente; agregando Ca y C (Realizado con el programa <i>HSC Chemistry 9.0</i>)	166
Figura 58. Diagrama de Pourbaix para Arsénico del sistema As y Cl ⁻ con concentraciones de 1.2 y 10 mg/l, respectivamente; agregando Ca (Realizado con el programa <i>HSC Chemistry 9.0</i>)	167
Figura 59. Diagrama de Pourbaix para Calcio del sistema As y Cl ⁻ con concentraciones de 1.2 y 10 mg/l, respectivamente; agregando Ca (Realizado con el programa <i>HSC Chemistry 9.0</i>)	168

Figura 60. Diagrama de Pourbaix para Cloro del sistema As y Cl ⁻ con concentraciones de 1.2 y 10 mg/l, respectivamente; agregando Ca (Realizado con el programa <i>HSC Chemistry 9.0</i>)	169
Figura 61. Diagrama de Pourbaix para Arsénico del sistema As y Cl ⁻ con concentraciones de 1.2 y 10 mg/l, respectivamente; agregando Ca y C (Realizado con el programa <i>HSC Chemistry 9.0</i>)	170
Figura 62. Diagrama de Pourbaix para Calcio del sistema As y Cl ⁻ con concentraciones de 1.2 y 10 mg/l, respectivamente; agregando Ca y C (Realizado con el programa <i>HSC Chemistry 9.0</i>)	171
Figura 63. Diagrama de Pourbaix para Cloro del sistema As y Cl ⁻ con concentraciones de 1.2 y 10 mg/l, respectivamente; agregando Ca y C (Realizado con el programa <i>HSC Chemistry 9.0</i>)	172
Figura 64. Diagrama de Pourbaix para Arsénico del sistema As y Cl ⁻ con concentraciones de 1.2 y 100 mg/l, respectivamente; agregando Ca (Realizado con el programa <i>HSC Chemistry 9.0</i>)	173
Figura 65. Diagrama de Pourbaix para Cloro del sistema As y Cl ⁻ con concentraciones de 1.2 y 100 mg/l, respectivamente; agregando Ca (Realizado con el programa <i>HSC Chemistry 9.0</i>)	174
Figura 66. Diagrama de Pourbaix para Calcio del sistema As y Cl ⁻ con concentraciones de 1.2 y 100 mg/l, respectivamente; agregando Ca (Realizado con el programa <i>HSC Chemistry 9.0</i>)	175
Figura 67. Diagrama de Pourbaix para Cloro del sistema As y Cl ⁻ con concentraciones de 1.2 y 100 mg/l, respectivamente; agregando Ca y C (Realizado con el programa <i>HSC Chemistry 9.0</i>)	176
Figura 68. Diagrama de Pourbaix para Calcio del sistema As y Cl ⁻ con concentraciones de 1.2 y 100 mg/l, respectivamente; agregando Ca y C (Realizado con el programa <i>HSC Chemistry 9.0</i>)	177
Figura 69. Diagrama de Pourbaix para Arsénico del sistema As y Cl ⁻ con concentraciones de 1.2 y 100 mg/l, respectivamente; agregando Ca y C (Realizado con el programa <i>HSC Chemistry 9.0</i>)	178
Figura 70. Diagrama de Pourbaix para Calcio del sistema As y SO ₄ ²⁻ con concentraciones de 1.2 y 80 mg/l, respectivamente; agregando Ca (Realizado con el programa <i>HSC Chemistry 9.0</i>)	179
Figura 71. Diagrama de Pourbaix para Arsénico del sistema As y SO ₄ ²⁻ con concentraciones de 1.2 y 80 mg/l, respectivamente; agregando Ca (Realizado con el programa <i>HSC Chemistry 9.0</i>)	180
Figura 72. Diagrama de Pourbaix para Azufre del sistema As y SO ₄ ²⁻ con concentraciones de 1.2 y 80 mg/l, respectivamente; agregando Ca (Realizado con el programa <i>HSC Chemistry 9.0</i>)	181

Figura 73. Diagrama de Pourbaix para Calcio del sistema As y SO_4^{2-} con concentraciones de 1.2 y 80 mg/l, respectivamente; agregando Ca y C (Realizado con el programa <i>HSC Chemistry 9.0</i>)	182
Figura 74. Diagrama de Pourbaix para Azufre del sistema As y SO_4^{2-} con concentraciones de 1.2 y 80 mg/l, respectivamente; agregando Ca y C (Realizado con el programa <i>HSC Chemistry 9.0</i>)	183
Figura 75. Diagrama de Pourbaix para Arsénico del sistema As y SO_4^{2-} con concentraciones de 1.2 y 80 mg/l, respectivamente; agregando Ca y C (Realizado con el programa <i>HSC Chemistry 9.0</i>)	184
Figura 76. Diagrama de Pourbaix para Arsénico del sistema As y SO_4^{2-} con concentraciones de 1.2 y 240 mg/l, respectivamente; agregando Ca (Realizado con el programa <i>HSC Chemistry 9.0</i>)	185
Figura 77. Diagrama de Pourbaix para Azufre del sistema As y SO_4^{2-} con concentraciones de 1.2 y 240 mg/l, respectivamente; agregando Ca (Realizado con el programa <i>HSC Chemistry 9.0</i>)	186
Figura 78. Diagrama de Pourbaix para Calcio del sistema As y SO_4^{2-} con concentraciones de 1.2 y 240 mg/l, respectivamente; agregando Ca (Realizado con el programa <i>HSC Chemistry 9.0</i>)	187
Figura 79. Diagrama de Pourbaix para Arsénico del sistema As y SO_4^{2-} con concentraciones de 1.2 y 240 mg/l, respectivamente; agregando Ca y C (Realizado con el programa <i>HSC Chemistry 9.0</i>)	188
Figura 80. Diagrama de Pourbaix para Azufre del sistema As y SO_4^{2-} con concentraciones de 1.2 y 240 mg/l, respectivamente; agregando Ca y C (Realizado con el programa <i>HSC Chemistry 9.0</i>)	189
Figura 81. Diagrama de Pourbaix para Calcio del sistema As y SO_4^{2-} con concentraciones de 1.2 y 240 mg/l, respectivamente; agregando Ca y C (Realizado con el programa <i>HSC Chemistry 9.0</i>)	190
Figura 82. Diagrama de Pourbaix para Arsénico del sistema As y HCO_3^- con concentraciones de 1.2 y 30 mg/l, respectivamente; agregando Ca y C (Realizado con el programa <i>HSC Chemistry 9.0</i>)	191
Figura 83. Diagrama de Pourbaix para Carbono del sistema As y HCO_3^- con concentraciones de 1.2 y 30 mg/l, respectivamente; agregando Ca y C (Realizado con el programa <i>HSC Chemistry 9.0</i>)	192
Figura 84. Diagrama de Pourbaix para Calcio del sistema As y HCO_3^- con concentraciones de 1.2 y 30 mg/l, respectivamente; agregando Ca y C (Realizado con el programa <i>HSC Chemistry 9.0</i>)	193
Figura 85. Diagrama de Pourbaix para Carbono del sistema As y HCO_3^- con concentraciones de 1.2 y 300 mg/l, respectivamente; agregando Ca y C (Realizado con el programa <i>HSC Chemistry 9.0</i>)	194

Figura 86. Diagrama de Pourbaix para Calcio del sistema As y HCO_3^- con concentraciones de 1.2 y 300 mg/l, respectivamente; agregando Ca y C (Realizado con el programa <i>HSC Chemistry 9.0</i>)	195
Figura 87. Diagrama de Pourbaix para Arsénico del sistema As y HCO_3^- con concentraciones de 1.2 y 300 mg/l, respectivamente; agregando Ca y C (Realizado con el programa <i>HSC Chemistry 9.0</i>)	196
Figura 88. Difractograma de roca caliza. Columna A.	197
Figura 89. Difractograma de roca caliza. Columna B.	197
Figura 90. Difractograma de roca caliza. Columna C.	198
Figura 91. Difractograma de roca caliza. Columna D.	198
Figura 92. Difractograma de roca caliza. Columna E.	199
Figura 93. Difractograma de roca caliza. Columna F.	199
Figura 94. Difractograma de roca caliza. Columna G.	200
Figura 95. Difractograma de roca caliza. Columna H.	200
Figura 96. Difractograma de roca caliza. Columna I.	201
Figura 97. Difractograma de roca caliza. Columna J.	201
Figura 98. Difractograma de roca caliza. Columna K.	202
Figura 99. Difractograma de roca caliza. Columna L.	202

Índice de gráficas

Página

Gráfica 1. Concentraciones de As de la quinta válvula de salida. Columnas C y D. (En color rojo se expresa el valor permisible para As de acuerdo con la NOM-127-SSA1-2000)	67
Gráfica 2. Concentraciones de As de la quinta válvula de salida. Columnas E y F. (En color rojo se expresa el valor permisible para As de acuerdo con la NOM-127-SSA1-2000)	70
Gráfica 3. Concentraciones de As de la quinta válvula de salida. Columnas I y J. (En color rojo se expresa el valor permisible para As de acuerdo con la NOM-127-SSA1-2000)	74
Gráfica 4. Concentraciones de As de la quinta válvula de salida. Columnas K y L. (En color rojo se expresa el valor permisible para As de acuerdo con la NOM-127-SSA1-2000)	77
Gráfica 5. Concentraciones de As de la quinta válvula de salida. Columnas C, D, E, F, I y J. (En color rojo se expresa el valor permisible para As de acuerdo con la NOM-127-SSA1-2000)	78

Capítulo 1. Introducción

Introducción

La presencia en concentraciones superiores a la norma para agua potable de algunos elementos considerados potencialmente tóxicos para el ser humano ha dado lugar a la búsqueda de soluciones viables que ayuden a resolver este gran problema de contaminación.

Debido a sus características químicas, la roca caliza se está evaluando como una alternativa de origen natural que permite llevar a cabo la remoción de algunas especies aniónicas.

En Zimapán, Hidalgo, se han detectado altas concentraciones de arsénico y fluoruros en el agua subterránea, que superan los límites permisibles de acuerdo con la norma mexicana para agua potable. Sin embargo, la geología de la zona presenta una amplia distribución de roca caliza. Tal es el caso de la Formación Soyatal, del Cretácico Superior, cuya roca caliza es empleada en el presente trabajo como posible solución.

La investigación realizada pretende evaluar la capacidad de remoción de la roca caliza, tanto para arsénico como para fluoruros, en presencia de otros aniones, para conocer la influencia de éstos en el proceso de remediación. Una vez conocidos los resultados, podrán servir como una guía de apoyo para la instauración de un sistema de tratamiento por medio de rocas calizas en la región.

Objetivos

Objetivo general

Determinar la influencia de aniones coexistentes, presentes en el agua subterránea, en el proceso de retención de arsénico y fluoruro mediante un tratamiento con roca caliza.

Objetivos particulares

Establecer la relación que existe en los sistemas F^-/Cl^- , F^-/HCO_3^- , As/SO_4^{2-} , As/F^- , As/Cl^- y As/HCO_3^- mediante experimentos de remoción en columnas.

Justificación

A pesar de que en estudios previos se ha determinado el beneficio del uso de sistemas de tratamiento basados en rocas calizas a través de experimentos con soluciones de As o F^- individualmente, es preciso abordar el estudio de sistemas más complejos que consideren varios aniones de manera simultánea, tales como: arseniatos, fluoruros, bicarbonatos, sulfatos y cloruros. La remoción de estos contaminantes (As y/o F^-) para agua subterránea exige determinar el efecto de otros iones presentes en solución. Este estudio será fundamental para determinar la viabilidad y optimización del proceso de purificación/potabilización del agua respecto a los iones investigados.

Hipótesis

La retención de arsénico se verá favorecida a una baja alcalinidad y a una baja fuerza iónica

Capítulo 2. Marco Teórico

Presencia de As y Flúor en el agua subterránea de México

Se han detectado concentraciones de arsénico y fluoruros superiores a las normas de agua potable de México en acuíferos de diversas zonas del país. Esta contaminación es causada principalmente por fuentes naturales. Sin embargo, los procesos específicos de liberación de estos elementos tóxicos en las aguas subterráneas se han determinado en sólo unas pocas zonas. Minerales ricos en arsénico contaminan algunos pozos del acuífero alojado en roca caliza fracturada en Zimapán, Hgo. La contaminación por arsénico también ha sido reportada en la zona minera de San Antonio-El Triunfo, en el sur de Baja California, y Santa María de la Paz, en el estado de San Luis Potosí. Altas concentraciones de arsénico también se han detectado en las zonas geotérmicas como Los Azufres, Los Humeros, y Acapulco. La presencia de elevados contenidos de fluoruro en agua potable está asociada con la prevalencia de fluorosis dental, la cual ha sido revelada por estudios epidemiológicos en los estados de Aguascalientes y San Luis Potosí. La presencia de fluoruros en el agua resulta de la disolución de rocas volcánicas ácidas en estos estados (Armienta *et al.*, 2008; Gómez-Arroyo *et al.*, 1997).

En México, las aguas subterráneas suministran la mayor parte del agua potable (75% de la población total). La explotación de acuíferos enriquecidos de forma natural en elementos tóxicos puede aumentar su concentración, y producir efectos adversos para la salud de la población expuesta. El complejo geológico de México, con rocas ígneas, sedimentarias y metamórficas y un ambiente tectónico activo, predispone al medio ambiente a la contaminación “natural” de las aguas subterráneas. Sin embargo, dos elementos, el arsénico y el flúor, han sido claramente identificados como causantes de efectos adversos para la salud a través de la ingestión de agua subterránea contaminada. Por otra parte, estos dos elementos son reconocidos mundialmente como los contaminantes inorgánicos más graves en el agua potable. La abundancia de arsénico y fluoruros en el subsuelo ha llevado a México a convertirse en uno de los

productores más importantes del mundo de arsénico y fluorita. En el 2003, México ocupó el cuarto lugar en la producción de arsénico, tras China, Chile y Perú (Armienta *et al.*, 2008; COREMI, 2004). La fluorita es uno de los principales minerales no metálicos explotados en México, sobre todo en los estados de Coahuila, Durango y San Luis Potosí. En 2013, México ocupó el segundo lugar del mundo en la producción de fluorita (Secretaría de Economía, 2013). En 1958, se identificaron altos niveles de arsénico en el agua potable por primera vez como la causa de los efectos adversos sobre la salud en la "Comarca Lagunera", al norte de México. Se han realizado varios estudios para identificar el origen de arsénico en el agua. Sin embargo, el origen del arsénico en la Comarca Lagunera es aún controversial (Armienta *et al.*, 2008). La contaminación de aguas subterráneas puede producir altos niveles de arsénico en el pasto, y contribuir al aumento de los niveles de arsénico en el ganado bovino y sus productos. Esta transferencia de arsénico es especialmente relevante, ya que la "Comarca Lagunera" es uno de los principales productores de leche en México. En el noroeste de México, en el estado de Sonora, también se han detectado aguas subterráneas enriquecidas en arsénico. Algunos de los pozos más contaminados se localizaron en las ciudades más pobladas del estado: Hermosillo, Caborca y Etchojoa. La contaminación de aguas subterráneas por fluoruro ha sido reportada en los estados de San Luis Potosí y Aguascalientes (Armienta *et al.*, 2008).

El sistema acuífero de Salamanca (centro de México) se ha visto afectado por As, Pb y benceno a partir de diferentes fuentes de contaminación (Rodríguez *et al.* 2005). Las características geológicas del territorio mexicano indican que el As y el F pueden estar por encima de los estándares de agua potable en muchas zonas del país (Armienta *et al.*, 2008).

Un enfoque multidisciplinario se desarrolló en la zona minera de Zimapán, Hgo., para caracterizar el problema de la contaminación de arsénico y desarrollar soluciones factibles (véase Armienta *et al.*, 1995). La minería es la actividad económica más importante en Zimapán. La extracción de plata se ha realizado desde el siglo XVI. Hoy en día, la extracción y procesamiento de plata, zinc y minerales de plomo se sigue llevando a cabo. Los desechos del

proceso de flotación selectiva se han acumulado cerca de la ciudad durante más de 60 años y ahora están dentro de sus límites (Rodríguez *et al.*, 2004).

Varios minerales de arsénico están presentes en la zona de Zimapán, Hgo. La arsenopirita (FeAsS) está ampliamente distribuida en las zonas mineralizadas, pero la escorodita, lollingita, tennantita, adamita, mimetita, geocronita e hidalgoita ($\text{PbAl}_3 (\text{AsO}_4) (\text{SO}_4) (\text{OH})_6$) también han sido reconocidos. La presencia de arsénico se debe a múltiples fuentes, tanto naturales como antropogénicas (Armienta *et al.*, 2008).

El sistema acuífero de Zimapán está formado principalmente por roca caliza fracturada cubierta por fanglomerado y depósitos aluviales. Evidencias geoquímicas e hidrogeológicas muestran que la oxidación de la arsenopirita y la disolución de la escorodita presente de manera natural en el acuífero, liberan arsénico y contaminan el agua subterránea. La explotación de los pozos profundos promueve este proceso al permitir la interacción de oxígeno con minerales. Los minerales de sulfuro se oxidan durante la estación seca y la subida del nivel freático moviliza el arsénico durante la temporada de lluvias (Rodríguez *et al.*, 2004). Los jales mineros, entiéndase los apilamientos de roca molida que se desechan después de extraer los minerales de interés, constituyen otra fuente de contaminación. Los humos ricos en arsénico de las fundidoras que operaron hasta la mitad del siglo XX fueron otra fuente de arsénico en las aguas subterráneas poco profundas. Los humos se posaron en el suelo e incrementaron el contenido de arsénico, y por la acción de la lluvia y el riego el arsénico fue transportado a los acuíferos poco profundos (Armienta *et al.*, 2008).

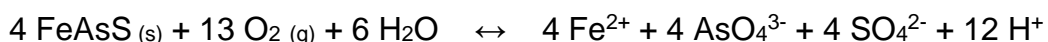
Arsénico en aguas naturales

El arsénico (As) es ubicuo en la naturaleza y se puede encontrar en el suelo, aguas someras y aguas subterráneas en concentraciones detectables. El arsénico se encuentra en la corteza terrestre en un nivel medio de 2 a 5 ppm. El arsénico es el metaloide más importante como contaminante del agua. Las

condiciones geoquímicas que resultan en la contaminación del agua con arsénico están a menudo asociadas con la presencia de hierro, azufre y materia orgánica en depósitos aluviales (Bradl, 2005; Manahan, 2007).

El arsénico puede existir como especies con diferentes estados de oxidación, los más comunes son: V+, III+, III- y 0. Las especies disueltas en agua más importantes son los arseniatos, con estados de oxidación V ($H_nAsO_4^{3-n}$) y los arsenitos, con estados de oxidación III ($H_nAsO_3^{2-n}$). Ambas especies pueden existir en un amplio rango de pH, pero en condiciones oxidantes la especie que predomina es la de los arseniatos; mientras que, en ambientes reductores, predominan los arsenitos (Bradl, 2005; Nordberg *et al.*, 2007; Romero, 2000).

Los minerales de sulfuro son una de las fuentes naturales más importantes de arsénico en el agua subterránea. La oxidación de arsenopirita ($FeAsS$) puede liberar altas concentraciones de arsénico en solución (Harrison, 1999).



Las tres principales fuentes antropogénicas de As son la fabricación de pesticidas y su uso, la minería y la fundición, y la combustión de carbón y sus derivados.

En el Valle de Zimapán, de acuerdo a las condiciones predominantes de oxidación-reducción y acidez (potencial de óxido-reducción (Eh) entre 0.4 – 0.6 V y pH entre 6 y 8), obtenidas de los trabajos de Armienta y otros (1993-1997), indican que la especie de arsénico soluble en las aguas subterráneas que predomina es la de los arseniatos en sus formas $H_2AsO_4^-$ y $HAsO_4^{2-}$ de acuerdo al diagrama pH –Eh, presentado por Welch y otros (Fetter, 1993) en la Fig. 1 (Micete, 2005; Romero, 2000; Romero *et al.*, 2004).

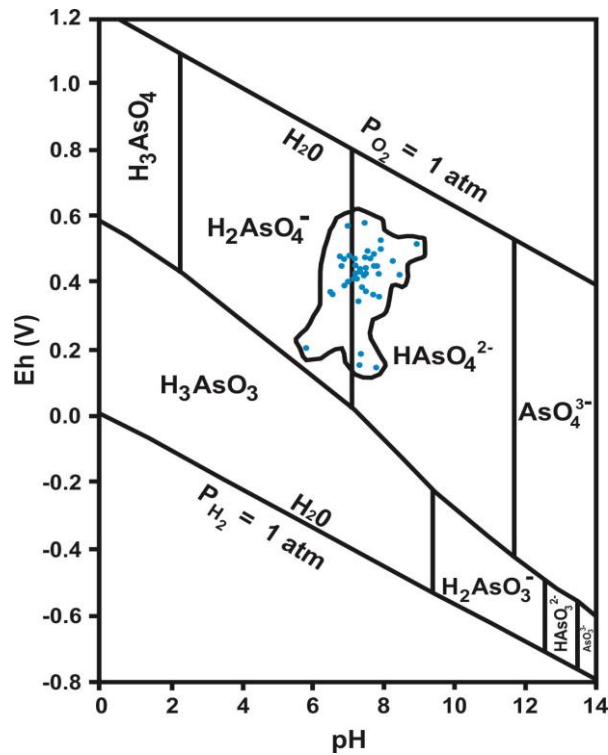


Figura 1. Diagrama Eh – pH de especies de arsénico en muestras de aguas subterráneas del Valle de Zimapán (Diagrama modificado, tomado de Welch *et al.*, citado en Romero, 2000).

Fluoruro en aguas naturales

Altas concentraciones de fluoruro son a menudo asociadas con las aguas subterráneas ya que éstas acumulan flúor a través de la disolución de la roca, así como de fuentes geotérmicas. Entre los minerales más comunes que aportan F^- al agua subterránea están la fluorita (CaF_2), fluorapatito ($Ca_5(PO_4)_3F$), anfíboles, micas, criolita (Na_3AlF_6), villiumita (NaF), topacio ($Al_2(SiO_4)F_2$), tri fluorita, maladrita, y algunas arcillas, en donde el F^- sustituye al (OH^-) dentro de la estructura mineral. Estos minerales son abundantes en algunas rocas ígneas, metamórficas y en los sedimentos derivados de la erosión de estas rocas (Alloway *et al.*, 2013; Huízar *et al.*, 2016).

Existen muchos países que poseen altas concentraciones de fluoruro en sus aguas subterráneas, sobre todo en el norte de China, la India, Sri Lanka,

México, el oeste de EE. UU., Argentina y muchos países de África (Alloway *et al.*, 2013).

Ciclo hidrogeoquímico del Flúor

El ciclo hidrogeoquímico del flúor se ilustra en la Fig. 2. El ciclo incluye la transferencia de flúor a la atmósfera por las emisiones volcánicas, evaporación, aerosoles marinos, y la contaminación industrial. La transferencia de flúor es por deposición húmeda y seca a la biósfera y geósfera. En la geósfera, la captación y liberación de flúor están controladas por diversas interacciones agua-roca y por las aportaciones de fuentes antropogénicas. Las precipitaciones constituyen un componente importante del ciclo. Fuentes de flúor en las precipitaciones incluyen aerosoles marinos, las emisiones volcánicas, y la introducción antropogénica de los clorofluorocarbonos (CFC) y las emisiones industriales. Aerosoles industriales son especialmente producidos a partir de la combustión de carbón, la fabricación de ladrillos y la fundición de aluminio (Alloway *et al.*, 2013; Finkelman *et al.* 1999).

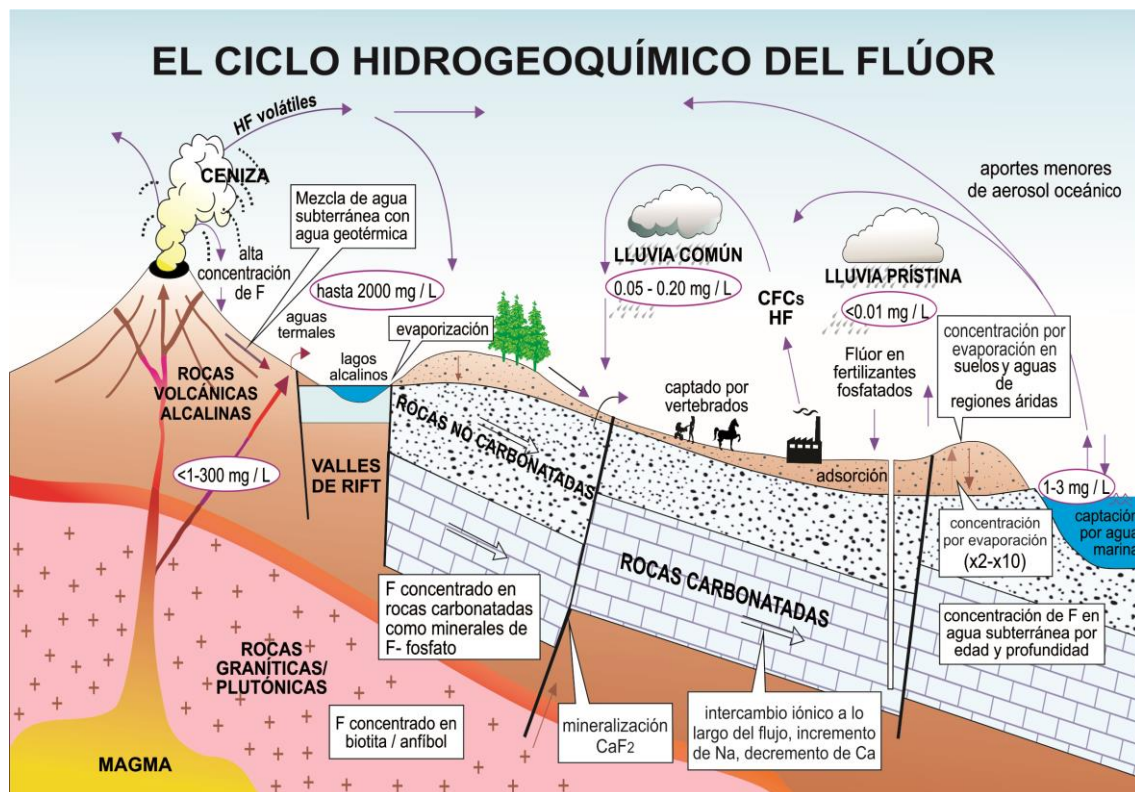


Figura 2. Diagrama esquemático que muestra el ciclo hidrogeoquímico del flúor (Diagrama modificado y traducido, tomado de Alloway *et al.*, 2013).

Fuentes minerales de fluoruro

El flúor es el más ligero de los halógenos, y es el más electronegativo. Tiene un radio iónico muy similar al OH⁻ y sustituye fácilmente en posiciones hidroxilo en los minerales formados tardíamente en las rocas ígneas. Las concentraciones de fluoruro son generalmente localizadas en el entorno de su ocurrencia geológica; la mayoría se presenta en las rocas ígneas ácidas, vetas mineralizadas y formaciones sedimentarias, donde las reacciones biogeoquímicas han tenido lugar. El flúor se encuentra en minerales primarios, especialmente biotitas y anfíboles, donde sustituye a posiciones hidroxilo en la estructura mineral. Un ejemplo es la biotita:

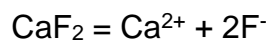


En la intemperie, el flúor tiende a ser liberado preferentemente a partir de estos minerales. Cuando biotitas y anfíboles son abundantes, como por ejemplo en el granito, éstos forman una importante fuente de fluoruro hacia los cuerpos de agua. Otros minerales de flúor de alta temperatura, tales como el topacio son menos solubles. Apatita (Ca₅(Cl,F,OH)(PO₄)₃), que pueda formarse a las dos temperaturas altas y bajas, es otra importante fuente de flúor. Fluorita (CaF₂) es el principal mineral de flúor, que se produce en depósitos de vetas hidrotermales secundarias y como mineral autigénico relativamente raro en los sedimentos. En los sedimentos marinos, el flúor se concentra por adsorción sobre arcillas y también por los procesos biogeoquímicos que implican la eliminación de fósforo. Las calizas pueden contener concentraciones localizadas de fluorapatita, especialmente francolita. La mayoría de las areniscas contienen muy bajas concentraciones de flúor y por lo tanto el fluoruro en las aguas subterráneas residentes también puede ser bajo (Alloway *et al.*, 2013).

Las concentraciones típicas de fluoruro en los suelos son alrededor de 20-500 mg/kg (Kabata-Pendias *et al.*, 1984).

Fluoruro en solución

La ocurrencia de flúor en las aguas naturales está estrechamente relacionada con su abundancia en los minerales y rocas locales. También está fuertemente asociado con la solubilidad de minerales y, en este sentido, la fluorita mineral, siendo menos soluble y con la cinética de disolución favorables a baja temperatura, ejerce el control principal sobre las concentraciones acuosas en el medio natural. Un límite superior sobre las actividades de fluoruro en solución acuosa es controlado por el producto de solubilidad, K_{fluorita} :



$$K_{\text{fluorita}} = (\text{Ca}^{2+}) (\text{F}^-)^2 = 10^{-10.57} \text{ a } 25^\circ\text{C}$$

Ésta es una relación importante, ya que demuestra que en presencia de fluorita las concentraciones de fluoruro son directamente proporcionales a las concentraciones de Ca^{2+} (Alloway *et al.*, 2013).

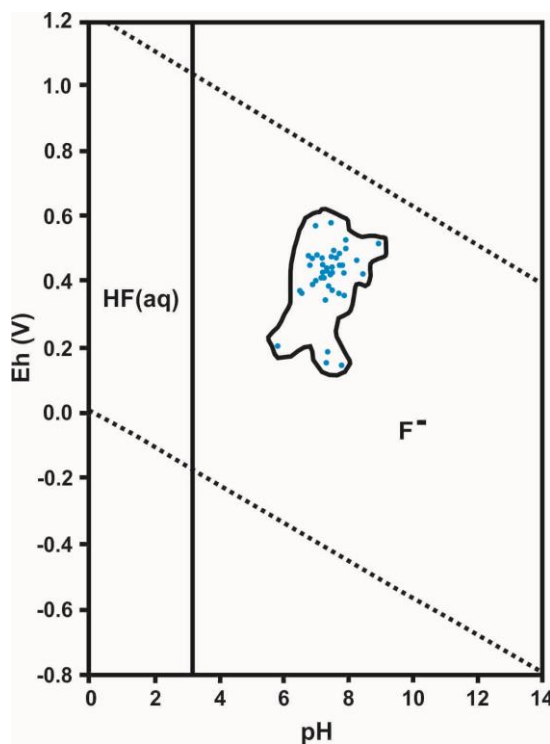


Figura 3. Diagrama Eh – pH de especies de flúor en muestras de aguas subterráneas del Valle de Zimapán (Diagrama modificado de Takeno, 2005; tomado de Welch *et al.*, citado en Romero, 2000).

Los resultados de un estudio de laboratorio sobre la interacción agua-roca a temperatura, presión y condiciones químicas diferentes, indican que la conductividad específica, el pH, el Ca^{2+} y el HCO_3^- son parámetros químicos importantes para la disolución del fluoruro en el agua subterránea de minerales ricos en fluoruro (por ejemplo, la fluorita). Los resultados experimentales indican que un medio alcalino (pH= 7.6 a 8.6), una alta concentración de HCO_3^- (que varía de 350-450 mg/l) y una conductividad específica moderada (que varía de 750-1,750 $\mu\text{S}/\text{cm}$) son favorables para la disolución de fluoruro. En general, los minerales de fluoruro son escasamente solubles en agua. El flúor libre es inestable y no juega ningún papel en la toxicología porque reacciona inmediatamente para formar compuestos de fluoruro. La presencia de fluoruro disuelto es posible sólo bajo condiciones fisicoquímicas favorables y cuando el tiempo de residencia es lo suficientemente largo. El agua rica en NaHCO_3 en una formación de roca erosionada acelera la disolución de CaF_2 para liberar fluoruro en el agua subterránea con el tiempo. Los minerales como la calcita (CaCO_3) también favorecen la disociación del fluoruro de los minerales ricos en fluoruro (Saxena *et al.*, 2001).

Toxicología

Arsénico

El envenenamiento agudo con arsénico puede ser el resultado de la ingestión de más de 100 mg. El envenenamiento crónico se da por la ingesta continua de cantidades pequeñas durante un largo periodo de tiempo (Bradl, 2005; Manahan, 2007). El Centro Internacional de Investigaciones sobre el Cáncer (CIIC) ha clasificado el arsénico y los compuestos de arsénico como cancerígenos para los seres humanos.

Los compuestos de arsénico son usados principalmente por su toxicidad como pesticidas y herbicidas. La movilidad y la biodisponibilidad del As es influenciada principalmente por la especie química de arsénico presente, el pH del suelo o las aguas subterráneas, la presencia de óxidos de manganeso o

hierro y minerales de arcilla, por el potencial redox y los iones en competencia. Las principales especies de As en suelos y agua natural son arseniato (V) y arsenito (III). El arsenito, As (III), es el más móvil y soluble y la especie más tóxica. En el agua, el As (V) es la especie más común, la cual se forma preferentemente en condiciones altas de oxígeno disuelto, pH alcalino, alto potencial redox y contenido reducido en materia orgánica; la formación de especies de As (III) se ve favorecida por las condiciones opuestas. Tanto el As (III) como el As (V) muestran altas afinidades por proteínas, lípidos y otros componentes celulares que fácilmente se acumulan en los tejidos vivos (Bradl, 2005).

La solubilidad en agua y otros fluidos corporales parece estar directamente relacionada con la toxicidad, el Arsénico 0 es de baja toxicidad, debido a su insolubilidad virtual, mientras que el trióxido de arsénico, altamente tóxico, es bastante soluble. Las dos vías de exposición más comunes de lo que respecta a los seres humanos son por ingestión e inhalación. El consumo de agua subterránea contaminada con As puede ser el principal riesgo para los seres humanos. Hay algunas regiones y zonas donde el consumo de agua potable contaminada con arsénico proveniente de los pozos perforados en estratos ricos de As o de agua contaminada por desechos tóxicos ha dado lugar al envenenamiento de la población (véase Bradl, 2005). Los síntomas clínicos de envenenamiento por As se manifiestan de acuerdo con las siguientes tres etapas: dermatitis, queratosis, conjuntivitis, bronquitis, y gastroenteritis en la etapa inicial; seguida por la neuropatía periférica, hepatopatía, melanososis, despigmentación e hiperqueratosis en la segunda etapa; y gangrena en las extremidades y tumores malignos en la tercera etapa. Dosis de arsénico de 1 a 3 mg kg⁻¹ al día generalmente son fatales. La exposición oral crónica a As inorgánico en dosis de 0,05 a 0,1 mg kg⁻¹ se asocia con signos de toxicidad neurológicos o hematológicos (Bradl, 2005).

El arsénico en el medio ambiente está en compuestos orgánicos e inorgánicos en su estado trivalente o pentavalente (Bundschuh *et al.*, 2012). El arsénico puede estar presente en el medio ambiente en diversas formas químicas, como el ácido monometilarsónico [MMA; CH₃AsO(OH)₂], ácido dimetilarsínico [DMA;

(CH₃)₂AsOOH], óxido de trimetilarsina [TMAO; (CH₃)₃AsO], arsenobetaina [AsB], arsenocolina [AsC], arsenolípidos, etc. En general, los compuestos inorgánicos de arsénico son más tóxicos que los orgánicos (Singh *et al.*, 2015). Desde ambos puntos de vista, tanto biológico como toxicológico, los compuestos de arsénico se pueden clasificar en tres grupos principales: (1) los compuestos inorgánicos de arsénico; (2) compuestos orgánicos de arsénico, y (3) la arsina. El arsénico absorbido, independientemente de la forma, se distribuye ampliamente en el cuerpo. Los niveles más altos de arsénico en los seres humanos se encuentran normalmente en el cabello, las uñas y la piel. La principal vía de excreción es a través de los riñones; y después de la ingestión de arsenito o arseniato, aproximadamente el 35% de la dosis se excreta dentro de 2 días (Nordberg *et al.*, 2007).

Flúor

El elemento flúor ha sido largamente reconocido por tener beneficios para la salud dental: una baja ingesta de fluoruro es ampliamente defendido en la mitigación de los problemas de salud dental. La fluoración del suministro de agua para aumentar las concentraciones de fluoruro naturalmente bajos también se lleva a cabo en algunos países. Sin embargo, a pesar de los beneficios, las dosis óptimas de fluoruro parecen caer dentro de un rango estrecho. Ha habido mucho debate sobre los supuestos beneficios de la fluoración del suministro de agua potable y el tema sigue siendo muy polémico (Connett, 2007). Los efectos perjudiciales de la ingestión de dosis excesivas de fluoruro también están bien documentados (véase Valdez-Jiménez, 2011 y Hongliang, 2019). La ingestión crónica de dosis altas se ha relacionado con el desarrollo de fluorosis dental, y en casos extremos, fluorosis esquelética. Las dosis altas también se han relacionado con el cáncer, aunque la asociación no está bien establecida (Hamilton, 1992). El agua potable es particularmente sensible en este aspecto, porque existen grandes variaciones en la concentración de fluoruro en el suministro de agua en diferentes zonas. Las concentraciones en las aguas naturales abarcan más de cuatro órdenes de magnitud, aunque los valores típicamente se encuentran en el rango de 0.1–10

mg/L. Cuando las concentraciones son altas, el agua potable puede constituir la principal fuente de flúor en la dieta humana. Las concentraciones en el agua potable de alrededor de 1 mg/L se toman a menudo como óptimas. Sin embargo, el uso crónico de agua potable con concentraciones por encima de aproximadamente 1.5 mg/L se considera que es perjudicial para la salud. El valor de referencia de la OMS (2011) para el fluoruro en el agua potable se mantiene en 1.5 mg/L. La Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (U.S. EPA) ha establecido el estándar primario (límite exigible) a 4 mg/L para el fluoruro en el agua potable, aunque la norma secundaria (no aplicable) para el agua potable en Estados Unidos es de 2 mg/L. Las estimaciones no están bien establecidas, pero se cree que más de 200 millones de personas en todo el mundo beben agua con exceso de fluoruro respecto al valor guía de la OMS. Esto incluye alrededor de 66 millones en la India, 45 millones de personas en China y unos 5 millones en México (Alloway *et al.*, 2013).

A pesar de las consecuencias inciertas de fluoruro en el agua potable en concentraciones bajas (0,7 mg/L o menos), los efectos crónicos de la exposición a exceso de flúor en el agua potable están bien establecidos. El síntoma más común es la fluorosis dental, una condición que implica la interacción de fluoruro con el esmalte de los dientes, lo que produce manchas o ennegrecimiento, debilitamiento y posible pérdida eventual de los dientes. Con una mayor exposición al fluoruro, puede provocar fluorosis esquelética. Esto se manifiesta en las etapas tempranas como osteosclerosis, que implica el endurecimiento y calcificación de los huesos y causa dolor, rigidez y el crecimiento óseo irregular. En su peor momento, la afección da como resultado la deformación ósea severa y debilidad. La exposición a largo plazo al fluoruro en el agua potable en concentraciones superiores a aproximadamente 1,5 mg/L puede provocar fluorosis dental, mientras que los valores superiores a 4 mg/L puede resultar en fluorosis esquelética y por encima de 10 mg/L puede resultar en fluorosis paralizante (Alloway *et al.*, 2013; Dissanayake, 1991).

Origen de contaminación de aguas subterráneas en Zimapán, Hidalgo

El municipio de Zimapán cuenta con una amplia tradición minera, realizando esta actividad desde el año 1632 (Méndez *et al.*, 2003). El reporte realizado por Armienta *et al.*, 1993, confirmó la presencia de As en el agua subterránea que se utilizaba para abastecer a la población y señaló los procesos naturales como la principal fuente de As hacia los pozos profundos. Dos de los pozos con mayores contenidos de As fueron El Muhi y Detzaní, que se localizan fuera de la influencia de posibles fuentes de contaminación antropogénica. En enero de 1996, el pozo más contaminado (El Muhi), que también era el más productivo, fue clausurado para evitar la exposición de la población (Armienta *et al.*, 2011). Se realizaron estudios biomédicos en la población para evaluar la intoxicación crónica por la acumulación de arsénico, debido a la ingesta de agua potable contaminada (Del Razo *et al.*, 2011). En la comunidad de El Muhi, los habitantes habían estado consumiendo agua contaminada con arsénico por más de 10 años (Micete, 2005; Armienta *et al.*, 1997).

El origen de la contaminación de las aguas subterráneas de Zimapán puede ser explicado por los siguientes aspectos:

1.- La naturaleza geológica y estructural en el área han favorecido los procesos de oxidación de cuerpos mineralizados ricos en sulfuros. Por ejemplo, los sulfuros minerales dentro de los diques cercanos al pozo El Muhi se oxidan en la época de secas, y la elevación en el nivel del agua durante la época de lluvias moviliza el arsénico resultante de dicha oxidación, e incrementa su concentración en el agua (Rodríguez *et al.*, 2004).

2.- La actividad minera durante más de 400 años no sólo produjo utilidades, sino una gran cantidad no cuantificada de desechos, como son los jales mineros (también existen terreros y escorias de fundición), que han estado expuestos a la intemperie favoreciendo los procesos de oxidación en los sulfuros presentes en los desechos.

3.- Una gran cantidad de obras mineras de exploración y explotación, han facilitado y acelerado el contacto de los sulfuros de los cuerpos mineralizados con aguas meteóricas y oxígeno, favoreciendo los procesos de oxidación de dichos sulfuros (Micete, 2005; Romero, 2000).

Tratamientos de remediación para arsénico y fluoruro presentes en agua

Existen diversos métodos de tratamiento conocidos para la eliminación de arsénico y fluoruro del agua, que incluyen tanto tratamientos activos, donde se emplean reactivos químicos, como tratamientos pasivos, donde se utilizan materiales naturales.

Arsénico

Los procesos y tecnologías conocidos para la remoción de arsénico del agua son variados y comprenden desde tratamientos en plantas potabilizadoras convencionales y métodos domiciliarios, hasta tecnologías *in situ*.

Los procesos de remediación que se conocen en la actualidad son: oxidación, precipitación, coagulación y ablandamiento con cal, ósmosis inversa, microfiltración, nanofiltración, adsorción, tratamientos biológicos y fitorremediación, electrodiálisis y electrocinética, entre otros. Algunas de estas técnicas son más tradicionales y utilizadas que otras y, si bien continuamente se proponen nuevos métodos o mejoras, cada proceso presenta ventajas, desventajas y limitaciones según las condiciones locales, lo que no asegura un resultado técnico, económico y ambiental adecuado en todos los casos. (Franco *et al.*, 2014).

Tratamientos activos

Oxidación

Mediante este proceso se oxida el arsenito a arseniato para mejorar su remoción en procesos complementarios. Se puede usar cloro, dióxido de cloro, ozono y permanganato de potasio. La oxidación catalítica del As^{3+} es posible en presencia del óxido de cobre, carbón activado y radiación ultravioleta (UV). Uno de los inconvenientes de este proceso es el tiempo de reacción. También es posible su oxidación biológica y por medio de la acción catalítica de la luz (Esparza, 2005).

Coagulación-floculación

Los procesos de coagulación-floculación son metodologías propias y habituales en plantas potabilizadoras, principalmente para remoción de materia suspendida y clarificación del agua. En una primera etapa los compuestos químicos en solución se adsorben a la superficie de partículas sólidas en suspensión y posteriormente en la coagulación estos coloides se agrupan formando flóculos de mayor tamaño, los cuales son removidos mediante precipitación o filtración. La precipitación-coprecipitación consiste básicamente en la adición de productos químicos al agua, el mezclado, la formación de una matriz sólida y, a través de la precipitación, coprecipitación o una combinación de estos procesos, en la separación de la matriz sólida del agua. El tratamiento de precipitación-coprecipitación incluye la adición de oxidantes químicos, ajustes de pH y coagulantes o precipitantes químicos. Entre los factores de importancia para la remediación con este método se han identificado el tipo y la dosis del coagulante, tiempo de mezcla, estado de oxidación y concentración de arsénico inicial, temperatura, presencia de otros solutos inorgánicos y el pH (Franco *et al.*, 2014).

Existen ventajas y desventajas en la utilización de cada uno de los coagulantes conocidos. En general, los coagulantes más utilizados son las sales de aluminio o de hierro (III), los cuales permiten remover sustancias inorgánicas

disueltas tales como el arsénico. En muchos casos, estos elementos producen además un incremento de sulfatos o cloruros y el descenso del pH, lo cual resulta de fundamental importancia no sólo porque controlan la eficiencia de la coagulación sino también por la necesidad de disposición adecuada de los residuos o lodos como producto de la floculación (Franco *et al.*, 2014).

Ablandamiento con cal

El ablandamiento con cal es un proceso similar a la coagulación con sales metálicas. La cal ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) se hidroliza y reacciona con el ácido carbónico para formar carbonato de calcio, el cual actúa como el agente adsorbente en la remoción de arsénico. Este proceso es típicamente usado sólo con aguas muy duras y con tratamiento a pH en el rango de 10 a 12. Esta técnica no es apropiada para sistemas pequeños debido al alto costo (Esparza, 2005).

Intercambio iónico

En la remoción del arsénico, las resinas de intercambio aniónico requeridas son de base débil y fuerte. Las de base fuerte pueden remover el arsenato del agua y producir un efluente con menos de 0,001 mg/L de As. Los principales interferentes del proceso son el sulfato y los sólidos disueltos totales y el hierro y manganeso pueden provocar la obstrucción del lecho. El agua requiere pretratamiento cuando se presentan estos parámetros en concentraciones altas. Las ventajas de las resinas de intercambio iónico son su fácil regeneración con el cloruro de sodio, su amplio rango de pH y el mejoramiento de la calidad del agua por la remoción de cromato, selenato, nitrato y nitrito. Este método es relativamente costoso y la regeneración de la resina produce salmueras ricas en arsénico (Esparza, 2005).

Ósmosis inversa y nanofiltración

Proporciona eficiencias de remoción del 95% cuando la presión de operación es de 1 psi ideal (75 a 250 psi). La remoción del arsénico es independiente del pH y de la presencia de otros solutos. La membrana requiere que el agua a

tratar no contenga cantidades excesivas de material coloidal, en especial materia orgánica. En la nanofiltración, la eficiencia de remoción del arsénico alcanza el 90%. Las principales desventajas son las bajas tasas de recuperación de agua (10 a 20%), la necesidad de operar con presiones bastante altas, los costos altos de operación y el agua tratada con muy bajos niveles de sólidos disueltos, lo que le confiere características corrosivas y bajos niveles de micronutrientes importantes para la salud humana (Esparza, 2005).

Tratamientos pasivos

En años recientes se ha incrementado el estudio de la adsorción de arsénico sobre una gran variedad de materiales adsorbentes como zeolitas, arcillas, alúmina activada, carbón activado y óxidos metálicos, especialmente, los óxidos de hierro, los cuales han tenido una gran aplicación debido a su elevada capacidad de adsorción de contaminantes del agua (Martínez-Luévanos *et al.*, 2018).

Caliza

En Zimapán se hicieron estudios con roza caliza triturada, localmente disponible, para la eliminación de arsénico de agua de pozo. Esta roca caliza ha demostrado ser adecuada para el tratamiento de aguas domésticas en reactor por lotes y en columnas empacadas (Micete, 2005; Paredes, 2012).

Óxidos de hierro

Los óxidos de hierro más utilizados en remoción de arsénico del agua son la hematita, la maghemita y la magnetita, ya que éstos poseen una estructura polimórfica y una alta área superficial, lo que les hace ser idóneos como adsorbentes (Martínez-Luévanos *et al.*, 2018).

Zeolitas

En un estudio realizado en el 2009, se desarrolló una metodología para pretratar una zeolita natural (chabazita) con óxido de magnesio para remover arsénico (As^{5+}) en agua de consumo humano. Se propuso un tratamiento con óxido de magnesio por considerarse un adsorbente eficiente para la remoción de metales en agua. Los resultados del diseño experimental mostraron una eficiencia superior a 90% de As^{5+} adsorbido en un tiempo de cinco minutos. Los resultados indican que las variables más significativas que afectan la adsorción de As^{5+} son: la concentración inicial de As y la relación sólido/líquido (Paredes, 2012).

Flúor

Existen varios métodos para la eliminación de fluoruro, como precipitación, adsorción, intercambio iónico y procesos de membrana como: osmosis inversa, nanofiltración, electrodiálisis y la técnica de Nalgonda que se basan en la adición de un álcali, cloruro, sulfato de aluminio o cloruro de aluminio o ambos (Valenzuela *et al.*, 2011). La selección de los procedimientos, factibles de aplicarse en México, considerando las posibilidades de reducir las concentraciones de fluoruros son las siguientes: Técnica Nalgonda, Adsorción con alúmina activada, adsorción con carbón de hueso o carbón animal, adsorción con fosfato tricálcico (hueso sintético), adsorción con rocas de fósiles marinos tratadas con sulfato de aluminio, coagulación con lodo de fosfato de aluminio y coagulación con lodo de sílica-gel (Mendoza *et al.*, 2000).

Tratamientos activos

Sulfato de aluminio

La remoción de fluoruro es factible con sulfato de aluminio, pero requiere de dosis muy elevadas y es importante mantener el pH entre 6 y 7 para obtener una mejor eliminación de fluoruro (Valenzuela *et al.*, 2011).

Técnica de Nalgonda

La utilización de sulfato de aluminio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$), o alúmina activada, y óxido de calcio (CaO), mezclados y adicionados al agua contaminada con fluoruro y con una agitación permite que se formen flóculos de hidróxido de aluminio que se remueven por simple sedimentación. Esta técnica es conocida como Nalgonda. La combinación de métodos para la defluorización utilizando la Técnica de Nalgonda y hueso calcinado es recomendable para la eliminación de fluoruro en el agua. La utilización de altas concentraciones de sulfato de aluminio para la eliminación de fluoruro no es efectiva, por el incremento de aluminio en el agua tratada (Valenzuela *et al.*, 2011).

Hueso calcinado

El carbón de hueso es la técnica más efectiva para la remoción en aguas con altas concentraciones de fluoruro. La capacidad de adsorción de fluoruro en hueso calcinado con mayor potencial de adsorción se obtiene cuando las partículas de hueso son pequeñas (0.5 a 1 mm) y la temperatura de incineración del hueso es de 500 °C durante 2 horas (Valenzuela *et al.*, 2011).

Tratamientos pasivos

Calcita, cuarzo e hidroxiapatita

La remoción de fluoruro puede realizarse utilizando hidroxiapatita, calcita, cuarzo, o bien, cuarzo activado por iones férricos. Se ha reportado que el fluoruro es más rápidamente adsorbido por cuarzo y calcita, alcanzando el equilibrio en tan solo dos minutos en condiciones de agitación (Valenzuela *et al.*, 2011).

Zeolitas

La zeolita se agrupa en una amplia variedad de minerales constituidos por aluminosilicatos hidratados, fundamentalmente de calcio y sodio. Por su forma de obtención se dividen en naturales y artificiales o sintéticas. Las naturales se emplean generalmente en aquellos usos masivos en los cuales se necesitan grandes cantidades de materiales y donde las especificaciones de calidad son menos exigentes como en la agricultura, en substratos de cultivos intensivos (zeopónicos), acondicionador de suelos, en la fabricación de piensos, en la higiene animal, en el tratamiento de aguas contaminadas y potables, en la industria farmacéutica, de fertilizantes y plaguicidas, como material de construcción y en la pesca. Las zeolitas se conocieron en Cuba, hacia finales del siglo XX, como el “Mineral del siglo”, por las expectativas que se crearon alrededor de éstas, dadas sus múltiples aplicaciones (Ruiz, 2016).

En Sonora, México, se están desarrollando diversas metodologías para la remoción de arsénico y fluoruro en agua potable mediante zeolitas, dando excelentes resultados (Mejía, 2009; Montiel, 2012).

Uso de rocas calizas como tratamiento de remediación

Las rocas calizas son rocas sedimentarias. Una roca sedimentaria es un agregado de fragmentos de rocas y minerales, minerales de neoformación y minerales de precipitación química que se acumulan en medios sedimentarios. Estas rocas se originan de dos maneras: primero, los depósitos pueden ser acumulaciones de minerales y rocas derivadas bien de la erosión de rocas existentes o de los productos intemperizados de estas rocas, los depósitos se llaman detríticos, y las rocas sedimentarias así formadas se llaman rocas sedimentarias detríticas; en segundo término, los depósitos pueden ser producidos por procesos químicos, a estos depósitos se les llama depósitos químicos. Los principales minerales de precipitación química son: calcita, dolomita, yeso, anhidrita, silvita, barita y sílice microcristalino (Palacios, 1992; Cornelius *et al.*, 1992). Las rocas calizas en su mayoría están formadas por

calcita, la mayor parte de las calcitas tiene una composición relativamente próxima al CaCO_3 puro con 56% de CaO y 44% CO_2 (Cornelius *et al.*, 1992).

Las rocas calizas, al tener como principal componente la calcita, tienen ciertas propiedades, como son: la calcita reduce considerablemente la cantidad de arsénico disuelto en agua; su punto de carga cero (PZC) es alto (pH=9-9.5), lo que determina que en aguas subterráneas con pH entre 6-9, se carguen positivamente, favoreciendo la adsorción de arseniatos desde el punto de vista electrostático los cuales se encuentran principalmente como anión (Drever, 1997; Romero, 2000). La calcita expuesta al agua contiene en su superficie los grupos funcionales $\equiv\text{CO}_3\text{H}$ y CaOH (Romero, 2000; Micete, 2005). En el Valle de Zimapán, la especie de As disuelto en agua se encuentra en forma de As(V); por lo tanto, los materiales capaces de retenerlo serán los que se carguen positivamente (aquellos cuyo PZC sea mayor que el pH del agua: óxidos de Fe y la calcita) (Romero, 2000).

Para asegurar el suministro ininterrumpido de agua segura a la población es necesario integrar varias opciones, entre ellas la remoción casera del As mediante calizas en las zonas más aisladas. Las rocas calizas de las formaciones Tamaulipas y Soyatal presentan una amplia distribución en el área de Zimapán. Poseen características geoquímicas que las hacen capaces de retener arsénico disuelto en agua, por lo que son útiles en el control de la contaminación de las aguas subterráneas por arsénico en el Valle de Zimapán (Romero, 2000; Labastida, 2014). Además de una eficiencia aceptable, son de fácil recolección y molienda (Micete, 2005).

De acuerdo con Micete (2005), la roca caliza (Kss) perteneciente a la Formación Soyatal, resulta ser eficiente para el tratamiento de agua, y sugiere que se aborden estudios más detallados para lograr una mejora en la eficiencia del tratamiento.

Limitaciones

La adsorción en minerales es uno de los procesos que controlan la biodisponibilidad y la movilización de arsénico en el entorno natural, pero los mecanismos más detallados que regulan los niveles de concentración y la movilidad del arsénico siguen siendo en gran medida desconocidos. Uno de los aspectos menos aclarados es el papel de los minerales de carbonato como fuente y sumidero de arsénico. Teniendo en cuenta que los minerales de carbonato son ubicuos en los acuíferos contaminados con arsénico y que pueden ser minerales formadores de la roca caliza, esta falta de conocimiento es una grave deficiencia (Sø, 2008).

La calcita posee una baja área específica, lo cual determina su potencial como material adsorbente (Vilarrasa, 2014). Cabe mencionar que la precipitación de arseniato de calcio ha sido reportada por diversos autores (Sø, 2008), y éste resulta ser más soluble que el arseniato de aluminio o el arseniato de hierro (Micete, 2005). Y la formación de minerales secundarios, por ejemplo, de arseniato de calcio o de sulfato de calcio, podría incidir en la pasividad de la roca como agente adsorbente y fomentar el término de su vida útil.

Fenómenos de sorción

La sorción (adsorción, coprecipitación, intercambio iónico) se refiere al proceso mediante el cual los átomos o iones de una fase líquida o gaseosa son “arrancados” y retenidos en la superficie de un sólido por enlaces físicos y/o químicos (Everett, 1998).

El contacto entre las fases sólidas y las acuosas genera interacciones entre especies químicas disueltas y el sólido, lo que provoca fenómenos de sorción, muy relevantes en los procesos edáficos, puesto que, en el suelo y particularmente en suelos porosos, hay una gran superficie de contacto entre la fase sólida y la fase acuosa. Para evaluar los fenómenos de sorción se ha de tener en cuenta la existencia de equilibrio entre fases y se ha de determinar la

proporción de especie química concreta (sorbato) asociada a la fase sólida (sorbente), fruto del contacto de dicha fase con una disolución acuosa de esta especie a una temperatura determinada. La relación entre las concentraciones de especie química en las fases sólida y acuosa, respectivamente, a una determinada temperatura, se denomina isoterma de sorción. La mayoría de las isotermas de sorción obedecen a la ecuación siguiente (Doménech *et al.*, 2006):

$$C_{i,s} = KC_{i,A}^n$$

Donde $C_{i,s}$ es la concentración de la especie i en la fase sólida; $C_{i,A}$ es la concentración de la especie i en la fase acuosa; y K y n son constantes.

Adsorción

La adsorción es un proceso mediante el cual los átomos, moléculas o iones son arrancados de una fase líquida o gaseosa, y retenidos en la superficie de un sólido por enlaces químicos y/o físicos. Así pues, la adsorción depende de una interacción favorable (“afinidad”) entre una sustancia (el adsorbato) y una superficie (el adsorbente). Si el proceso de adsorción ha de ser favorable, el cambio entálpico tiene que ser negativo ya que todos los procesos de adsorción son exotérmicos.

Dependiendo de la naturaleza de la interacción que produce la adsorción, se divide en:

1.- Adsorción física: Este tipo de adsorción se da por fuerzas débiles tales como las fuerzas de Van der Waals y de London. Tiende a alcanzar equilibrio muy rápidamente (tiene energías de activación muy bajas) y a ser reversible.

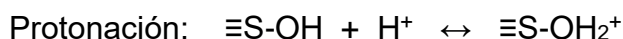
2.- Adsorción química: La adsorción química, también conocida como quimisorción, se produce debido a fuerzas mucho más fuertes, tales como las que producen enlaces químicos, los solutos adsorbidos reaccionan con el adsorbente originando un nuevo compuesto (complejos). Es mucho más lenta que la adsorción física y comúnmente es irreversible. La velocidad de adsorción puede relacionarse con la energía de activación para el proceso (la

quimisorción es una reacción química, por lo cual sigue todas las leyes cinéticas conocidas).

Se ha valorado el papel de los carbonatos dentro del fenómeno de adsorción. Existen estudios que demuestran la capacidad de los carbonatos para adsorber en su superficie tanto aniones como cationes. Esto hace que, en acuíferos desarrollados en calizas, el papel de las calcitas como adsorbentes adquiera una importancia igual o mayor que el de los muy bien estudiados óxidos de Fe (Romero, 2000; Micete, 2005).

Stipp and Hochella (1991), han demostrado que la calcita (CaCO_3) expuesta al agua, contiene en su superficie los grupos funcionales $\equiv\text{CO}_3\text{H}$ y $\equiv\text{CaOH}$.

Entre las propiedades de los grupos hidroxilos, formados en la superficie de los óxidos y carbonatos ($\equiv\text{S-OH}$), donde $\equiv\text{S}$ puede ser el catión Fe, Al o Ca de la superficie, están:



Bardelli *et al.* (2011) sugieren que la captación de As por calcita es, en general, menos favorecida que la adsorción sobre oxihidróxidos de hierro, pero podría llegar a ser importante desde el punto de vista ambiental, siempre que este último fenómeno se vea obstaculizado. Las consecuencias de la sorción de As por la calcita en los sistemas naturales son de gran importancia debido a la ubicuidad de este mineral en la corteza terrestre y su estabilidad en una variedad de entornos geológicos; por lo tanto, la calcita podría representar un agente eficaz para la inmovilización de As. Según Sørensen *et al.* (2008), la movilidad del arseniato en los acuíferos que contienen calcita se reducirá en gran medida debido a la sorción; sin embargo, el arsenito, será muy móvil en los acuíferos que contienen calcita. Por lo tanto, un cambio en las condiciones redox del acuífero, entre la oxidación y la reducción, puede influir enormemente en la movilidad y la disponibilidad del arsénico (Renard *et al.*, 2015; Sørensen *et al.*, 2008).

Coprecipitación

La coprecipitación es la precipitación de una sustancia sin rebasar su solubilidad junto con una que sí la rebasa (Troitiño *et al.*, 2012). Uno de los aspectos a considerar en los procesos de separación por precipitación es la contaminación de los precipitados. Según Kolthoff, la contaminación puede dividirse en dos grandes grupos: coprecipitación y posprecipitación. En la coprecipitación, el precipitado fundamental y el contaminante se originan al mismo tiempo, pudiéndose distinguir entre dos tipos: por adsorción y por oclusión. La coprecipitación por adsorción consiste en un arrastre de impurezas en la superficie del precipitado, mientras que, en la coprecipitación por oclusión, el arrastre de impurezas se realiza en el interior de las partículas primarias del precipitado. En la posprecipitación, el precipitado fundamental estaba inicialmente puro, produciéndose la contaminación después que la precipitación ha terminado (Valcárcel *et al.*, 1988).

Precipitación

La precipitación de arseniato de calcio ha sido reportada por diversos autores: a pH neutro se ha observado $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 4\frac{1}{4}\text{H}_2\text{O}_{(s)}$, mientras que a pH altamente alcalino se formó $\text{Ca}_4(\text{OH})_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}_{(s)}$. De los dos arseniatos de calcio, el último eliminó el arsénico de la solución en mayor medida, lo que indica que la estabilidad del arseniato de calcio formado a pH alcalino es mayor que el arseniato de calcio formado a pH neutro (Sø, 2008). Han sido igualmente reportados los siguientes precipitados de arseniato de calcio: $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2 (s)$ y $\text{CaNaAsO}_4 (s)$. La disminución de la concentración de arsénico en la solución a medida que aumenta el pH puede deberse a la precipitación de arseniatos de calcio y no a la adsorción de arseniato sobre la calcita (Sø, 2008). Las condiciones experimentales difieren entre los experimentos, con diferentes presiones de CO_2 , iones en solución, la concentración de especies de solución, tiempo de sorción y si la solución acuosa estaba en equilibrio con la calcita antes de la adición del sorbato. Los diversos resultados ilustran que

algunos de estos parámetros pueden tener una gran influencia en el resultado del experimento y, por lo tanto, es de gran importancia reconocer los diferentes parámetros y realizar más investigaciones (Sø, 2008).

Tratamiento por medio de columnas

Para estudiar la adsorción es posible utilizar dos técnicas de laboratorio: experiencias en batch (lotes) y experiencias en columnas. Las experiencias en batch se diseñan para estudiar el equilibrio de adsorción en una suspensión de suelo agitado continuamente. Con esta situación se asume un modelo físico de un sistema de partículas de suelo completamente disperso, donde toda la superficie de las partículas está expuesta y disponible para la interacción con los contaminantes. Las experiencias batch no son totalmente representativas de las condiciones naturales ya que representan las condiciones de un sistema cerrado y ofrecen a la adsorción la mayor superficie específica posible y, por tanto, la máxima posibilidad de interacción (Morell *et al.*, 1998). Además, la velocidad de flujo puede asimilarse a flujo nulo, de manera que en estas condiciones puede esperarse el máximo grado de adsorción. Para reflejar mejor las condiciones de campo, se utilizan columnas de suelo. En este caso se pueden controlar y modificar las condiciones de flujo usando una bomba. Estos experimentos permiten investigar el comportamiento de los elementos a diferentes concentraciones y velocidades de flujo, pudiendo simular consecuentemente los efectos producidos durante los procesos de recarga de los acuíferos.

Esta técnica, conocida como *miscible column experiments*, ha sido ampliamente utilizada para obtener datos de cinética de reacciones y ha sido desarrollada para evitar los problemas que tienen las experiencias en batch. Los métodos con flujo (columnas) son sistemas abiertos en los que el soluto es continuamente añadido y/o extraído. En estos métodos la fase sólida reacciona con una mayor masa de soluto, pero con una relación suelo/disolución más pequeña. En este sentido, proporciona una mejor representación del transporte de solutos en condiciones de campo, de manera que permiten investigar el

proceso de adsorción en condiciones de no equilibrio y pueden modificarse la velocidad de flujo y las concentraciones del soluto (Morell *et al.*, 1998). En los experimentos de columna, la solución fluye constantemente a través de una columna empacada con sólido. Si el ion no tiene afinidad por la superficie, se moverá a la misma velocidad que la solución.

Capítulo 3. Área de estudio

Descripción del área de estudio

Zimapán es un municipio del estado de Hidalgo que se encuentra a 150 km al norte de la Ciudad México. Zimapán constituye un valle con una elevación promedio de 1800 msnm (Fig. 4). Hacia el N y el NE de este valle se localizan elevaciones de unos 2600 msnm, pertenecientes a la Sierra Madre Oriental; hacia el S y SE, se distribuyen elevaciones del orden de los 2300 msnm, las cuales están asociadas al Eje Neovolcánico (INEGI., 1994).

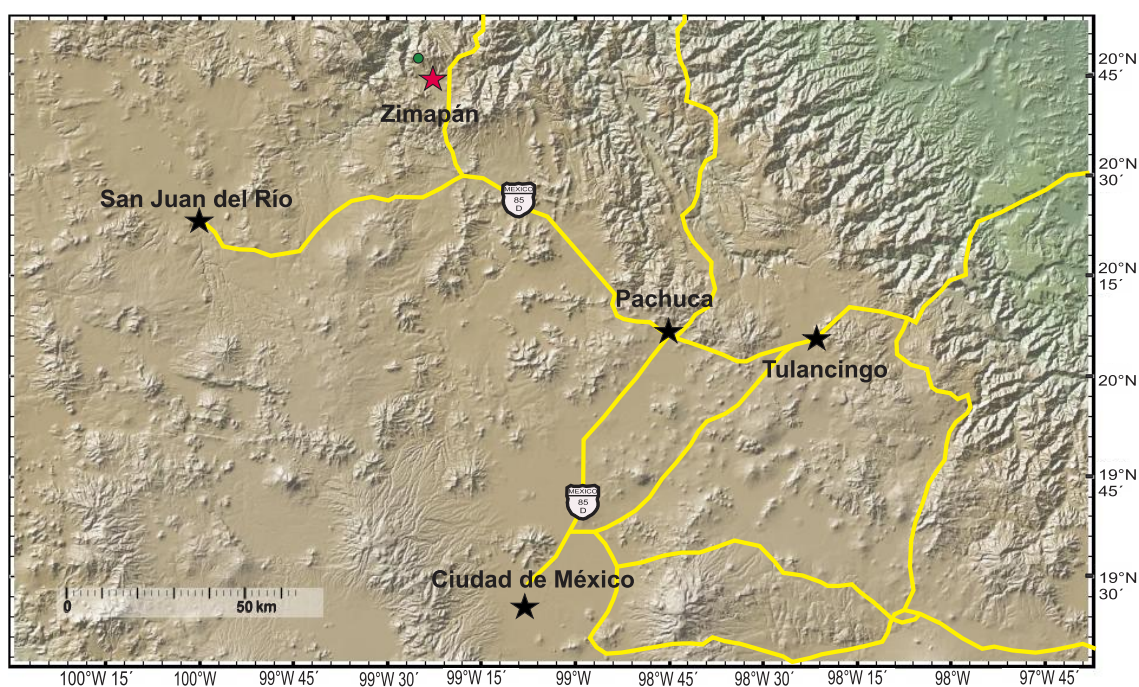


Figura 4. Localización del área de estudio.

Aspectos climáticos

El régimen climático en la región de Zimapán es de tipo Semiseco-semicálido y Semiseco templado. La temperatura media anual es del orden de los 20 °C, alcanzando valores máximos de 24 °C en el mes de abril y mínimos de 12 °C

en el mes de diciembre. El registro histórico de precipitaciones indica aproximadamente 300-500 mm por año, con máxima precipitación pluvial en el mes de junio (90 mm) y una mínima en el mes de febrero con menos de 10 mm (Romero, 2000).

Marco geológico

La región de Zimapán se encuentra en los límites de las provincias fisiográficas de la Sierra Madre Oriental, Mesa Central y Eje Volcánico Transmexicano (EVT), por lo que el relieve que se observa en esta zona está relacionado al tipo de roca y a los procesos endógenos y exógenos que han actuado en la región, provocando que la mayor parte del relieve esté controlado por pliegues con una orientación preferencial noroeste-sureste formando una serie de sierras altas y alargadas (Carrillo-Martínez, 2000; Pérez, 2004).

Estratigrafía

La secuencia estratigráfica del área de estudio (Fig. 5) está descrita por la Formación Las Trancas del Jurásico Superior, de composición volcánica-sedimentaria, constituida principalmente por lutita calcárea, limonita, caliza micrítica con piritita, arenisca y pedernal; cubierta discordantemente por la formación sedimentaria del Cretácico en las series superior e inferior. La inferior, denominada Formación El Doctor o El Abra, es de composición calcárea, que consiste en calizas pelágicas de estratificación delgada con horizontes finos de lutitas con materia orgánica, capas nodulares de calizas y niveles de caliza masiva de grano grueso recristalizada y dolomitizada, con tres tipos de facies de la misma edad y de composición similar: facies de plataforma para la Formación El Doctor/El Abra (Kid), facies de talud para la Formación Tanimul (Kita) y facies de talud y cuenca para la Formación Tamaulipas (Kit). La Formación Soyatal del Cretácico Superior y de composición pelítico-calcárea está constituida por estratos calcáreos con lentes de pedernal y horizontes delgados subordinados margo-arcillosos; sobreyace

concordantemente sobre la Formación El Doctor y subyace en discordancia angular con la Formación Fanglomerado El Morro. El Fanglomerado el Morro es una formación del Oligoceno temprano, compuesta por conglomerados con clastos angulosos y subredondeados de calizas, margas y lutitas, en alternancia con capas delgadas de andesita; sobreyace discordante sobre la Formación Soyatal y subyace concordante sobre la Formación Las Espinas del Mioceno tardío, constituida por lavas masivas con interstratificación de rocas piroclásticas (tobas) y brechas de derrame; sobreyace concordante sobre el Fanglomerado El Morro. Finalmente, se encuentra una plataforma de aluvión y coluvión del Cuaternario de origen sedimentario (gravas, arenas y limos) y volcánico (lavas y piroclastos andesítico-basálticos) (Carrillo-Martínez *et al.*, 1982; Carrillo-Martínez, 2000; Pérez, 2004; Romero, 2000).

ERA	PERIODO	SERIE	FORMACIÓN	ESPESOR (m)	LITOLOGÍA	DESCRIPCIÓN LITOLÓGICA
C E N O Z O I C O	CUATERNARIO	HOLOCENO	Aluvión	12	Qal	Gravas, arenas, limos, arcillas de composición sedimentaria y volcánica.
		PLEISTOCENO	Fanglomerado Zimapán	15	Qz	Clastos angulares y subangulares de calizas, cementados por caliche.
	T E R C I A R I O	MIOCENO	Las Espinas	375	Mse	Lavas, tobas y aglomerados andesito - basálticos.
		OLIGOCENO	Fanglomerado El Morro	400	Tom	Abanicos aluviales fragmentados semiangulares de rocas calizas y volcánicas.
M E S O Z O I C O	C R E T Á C I C O	SUPERIOR	Soyatal	1000	Kss	Alternancia de calizas, margas y lutitas. La litología varía lateralmente, en algunos lugares es más calcárea y en otros es más pelítica.
		INFERIOR	Tamaulipas / El Doctor / Tanimul	F. Tamaulipas hasta 1200 El Doctor / Tanimul // hasta 2000	Kita Kid Kit	Estas formaciones se correlacionan. Se diferencian por la Facie y localización geográfica. Tamaulipas: Calizas de talud y cuenca. Estratificación paralela con nódulos de pedernal, intercalación de estratos finos de lutita. El Doctor / Tanimul: Calizas de plataforma. Las facies del borde contienen arrecifes de rudistas y calizas bioclásticas-oolíticas. Estratificación discontinua. Los depósitos del interior contienen en parte evaporitas.
	JURÁSICO SUPERIOR	Las Trancas	hasta 3000	JKit	Lutitas calcáreas filíticas, limolitas, calizas micríticas con pirita, arenisca y pedernal.	

Figura 5. Columna estratigráfica del área de Zimapán. (Romero, 2000)

Formación Soyatal (Kss)

La Formación Soyatal, perteneciente al periodo Cretácico, aflora en la parte oeste, sur-central y nor-central del área de estudio y cubre aproximadamente un 25 % del total de dicha área (Fig. 6).

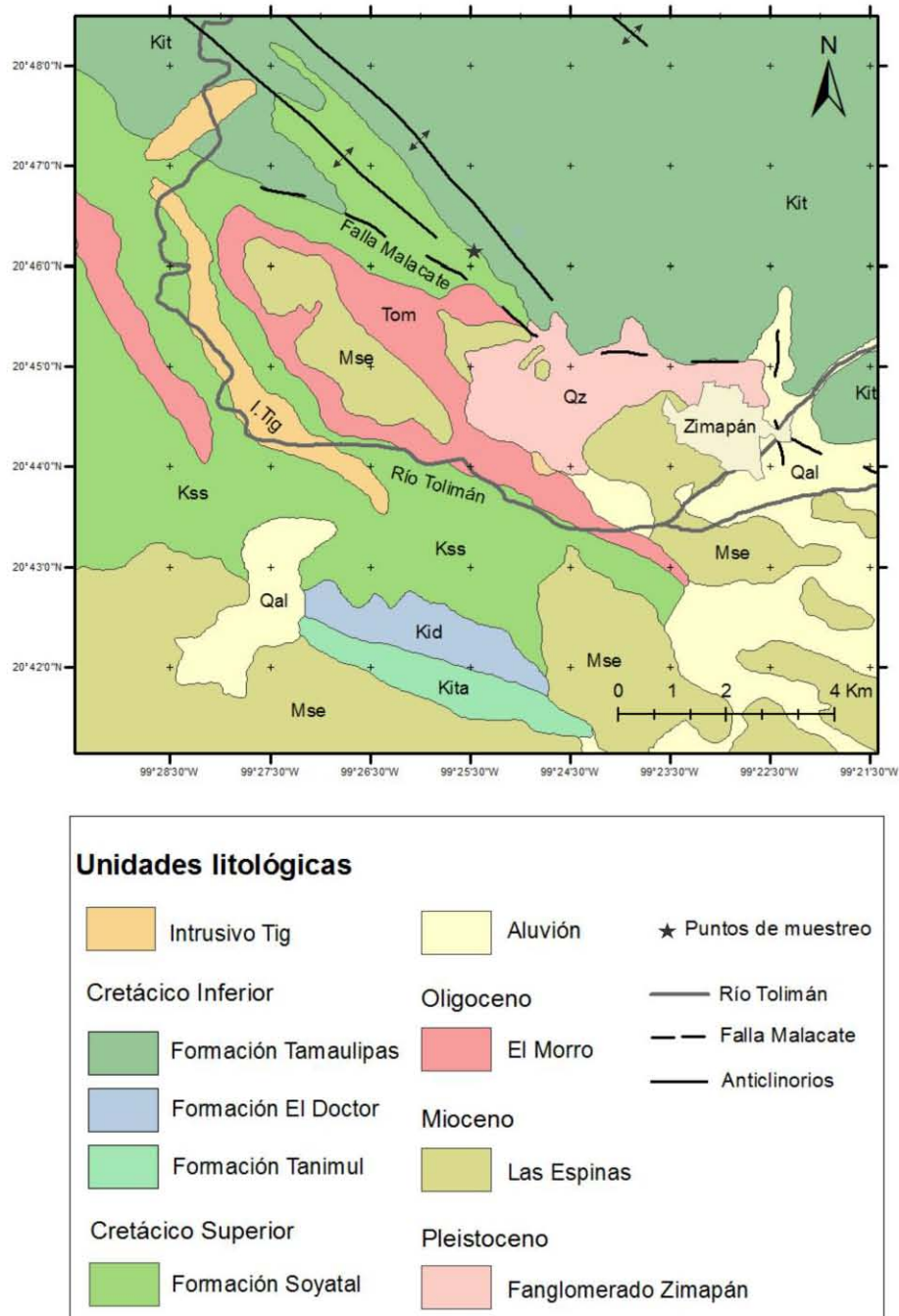


Figura 6. Mapa geológico de Zimapán. (Modificado de Romero, 2000)

La litología de esta Formación corresponde a una secuencia marina repetida de tipo flysch y consiste en lutitas carbonosas, caliza arcillosa (margas) de color gris oscuro a gris, que interperiza a crema amarillento y calizas micríticas de color negro. Se reportan espesores del orden de los 1000 m. La litología varía lateralmente con frecuencia, siendo en algunos lugares más calcárea y en otros más pelítica, lo que dificulta su división en miembros. Los estratos de esta formación se caracterizan por numerosos pliegues sinsedimentarios y estructuras “boudinage”, causados por ruptura y flujo de la roca no consolidada. La importancia de la Formación Soyatal reside en el área que cubren los afloramientos y porque en las rocas de esta Formación se encuentran gran parte de los manantiales y norias (Carrillo-Martínez et al., 1982; Micete, 2005; Romero, 2000).

Yacimientos minerales

Zimapán tiene una gran historia minera por su producción de plata, plomo y zinc. Su papel como distrito minero data de la época virreinal. Los yacimientos minerales del distrito minero de Zimapán son de tipo skarn de Pb-Zn, y de reemplazamiento de alta temperatura. El skarn se formó por la infiltración y difusión de fluidos metasomáticos, formando zonas de distribución mineralógica variable. Estos depósitos se desarrollan casi exclusivamente en el contacto entre la secuencia carbonatada con el cuerpo intrusivo, el cual produjo un exoskarn compuesto principalmente por bandas de granate. Posteriormente, la alteración hidrotermal produjo epidota, clorita, cuarzo, feldespatos potásicos y fluorita, sobreponiéndose al skarn progrado (Molina, 2018).

Los diferentes metales que se pueden encontrar dependen de la composición, estado de oxidación y las afinidades metalogénicas con la intrusión ígnea. Las características de las calizas sirven para favorecer el paso y depósito de los minerales mena. Asimismo, el distrito minero de Zimapán es considerado como un ejemplo clásico de depósito de sulfosales, las cuales pueden encontrarse

formando cuerpos masivos de varios metros en sus tres dimensiones (Molina, 2018; Romero, 2000).

Residuos mineros

En Zimapán, los residuos mineros son depositados en presas de jales. A pesar de que la extracción de metales base se encuentra fuera del poblado de Zimapán, existen presas desprotegidas que se encuentran muy cerca del área urbana y rural, siendo una posible fuente de contaminación de metales y metaloides a los sistemas fluviales locales. Algunos de estos jales presentan evidencia de alteración por oxidación de sulfuros metálicos, lo cual genera drenaje ácido de mina (DAM) que puede contaminar aguas superficiales y mantos freáticos (Molina, 2018). De acuerdo con Espinosa *et al.* (2009), existen evidencias que sugieren la contaminación de sedimentos fluviales por influencia de jales oxidados depositados en las colindancias del río Tolimán.

Hidrogeología

El municipio de Zimapán consta de una superficie de 905.83 km² dentro de la Región Hidrológica 26 correspondiente al río Panuco y en la Cuenca y Subcuenca Hidrológica del río Moctezuma (tributario del río Panuco que desemboca en el Golfo de México). De acuerdo con datos proporcionados por la Dirección General de Geografía (DGG, 1983b), el área con posibilidades medias para encontrar agua dulce subterránea es mínima y comparada con la geología del área, se puede observar que ésta se localiza en el aluvión, mientras que el área con posibilidades bajas para encontrar agua dulce corresponde al resto de la región (Pérez, 2004).

De acuerdo con Ramos (1996), la cuenca hidrológica superficial del arrollo Tolimán tiene una superficie aproximada de 650.2 km², y existen dos tipos de acuíferos: los formados en rocas calizas fracturadas y los que se formaron sobre rocas volcánicas en medio granular y fracturado. El área de recarga de

los acuíferos en medios fracturados formados por calizas se encuentra en las sierras altas, formadas por los anticlinales de Bonanza, Puerto El Ángel, La Ventolera, El Carrizal y el Anticlinorio El Piñón, donde se tiene una precipitación media anual de 800 mm, considerando como zonas de descarga el área de manantiales de los Carrizos, Las Huertas, San Juan, El Barrón y 3x. Esta zona está asociada a diques y brechas de falla con orientación este-oeste que cortan las calizas de la Formación Tamaulipas, formando barreras de muy baja conductividad hidráulica que se manifiestan por el cambio de vegetación más abundante y la presencia de manantiales. El área de recarga en roca volcánica en medio granular y fracturado se encuentra en la parte sur de la cuenca, en los cerros cercanos a los poblados de La Loma, Agua Blanca, Doxthí, Xhita, Segundo, El Cerrote, Ojuelos, Teguendhó y Venustiano Carranza, mientras que sus zonas de descarga se encuentran en las cercanías de los poblados de Tathí, Temuthé, El aguacatal, Puerto Juárez, Santa Rita, Álvaro Obregón, El Salitre, Xindhó y Zimapán. Los cuerpos intrusivos y la gran cantidad de diques en los alrededores de Cuesta Blanca que actúan como fronteras laterales, así como la Formación Soyatal que actúa como frontera en los flancos, esto hace que la salida principal que tiene el acuífero en rocas volcánicas sea a través del valle del arroyo Tolimán, por lo que los acuíferos presentan las siguientes características (Pérez, 2004).

1.- Acuíferos asociados a rocas carbonatadas fracturadas: Son los más importantes, ya que presentan flujos de extracción de agua de $10-20 \text{ l}\cdot\text{s}^{-1}$ en pozos que tienen profundidades de 100-800 m. Éstos se encuentran en las formaciones Tamaulipas y Soyatal, entre los que se pueden mencionar El Detzaní, Zimapán 2, Zimapán 5, Batallón y el Muhi (Pérez, 2004; Romero, 2000).

2.- Acuíferos asociados a rocas volcánicas en medio poroso y fracturadas: Se consideran acuíferos pobres con una producción muy irregular y caudales generalmente bajos; las profundidades de los pozos en este sistema son de 100 a 130 m y se puede mencionar el pozo San Pedro en el barrio de Venustiano Carranza (Pérez, 2004; Romero, 2000).

La presencia de norias (con profundidad de 5-15 m) y manantiales, asociados a rocas sedimentarias y volcánicas, indica la existencia de acuíferos someros que pueden estar interconectados o separados hidráulicamente con los sistemas acuíferos relativamente profundos de estas rocas (Pérez, 2004; Romero, 2000).

Hidrogeoquímica

Los resultados de los estudios realizados por Armienta y colaboradores (1993-1997), indican que los análisis químicos para iones mayores, de las aguas subterráneas del Valle de Zimapán, han permitido identificar la presencia de por lo menos 3 tipos de aguas:

1.- Bicarbonatadas – Cálcidas: Son predominantes, lo que se explica por la amplia distribución de rocas calizas.

2.- Sulfatadas – Cálcidas: Son producto de la influencia de los desechos acumulados de la minería, en las aguas subterráneas, ya que este tipo de aguas se observa en las cercanías de los jales mineros.

3.- Bicarbonatadas – mixtas: Están relacionadas con las aguas de captaciones en rocas volcánicas (Romero, 2000).

En la Tabla 1, se presentan los resultados de los parámetros fisicoquímicos y las concentraciones determinadas de los iones obtenidos en dos muestreos realizados en el pozo Muhi. Mediante el Diagrama de Piper (Figura 7), realizado para ambos muestreos, es posible deducir que se trata de aguas bicarbonatadas-cálcidas para dicho pozo.

Pozo Muhi	Muestreo 1		Muestreo 2	
Parámetro	Valor	Unidades	Valor	Unidades
pH	6.92		7.41	
Conductividad	591	μS/cm	585	μS/cm
HCO ₃ ⁻	287.8	mg/l	289.97	mg/l
CO ₃ ²⁻	n.d.	mg/l	n.d.	mg/l
Ca ²⁺	54.66	mg/l	55.15	mg/l
Mg ²⁺	18.05	mg/l	19.11	mg/l
Cl ⁻	6.2	mg/l	6.44	mg/l
F ⁻	2.61	mg/l	2.26	mg/l
SO ₄ ²⁻	75.49	mg/l	66.5	mg/l
As	1.18	mg/l	1.2966	mg/l
Na ⁺	55.65	mg/l	49.25	mg/l
K ⁺	4.12	mg/l	4.37	mg/l

Tabla 1. Concentraciones y parámetros fisicoquímicos del Pozo Muhi obtenidos de dos muestreos. (n.d.= no detectable)

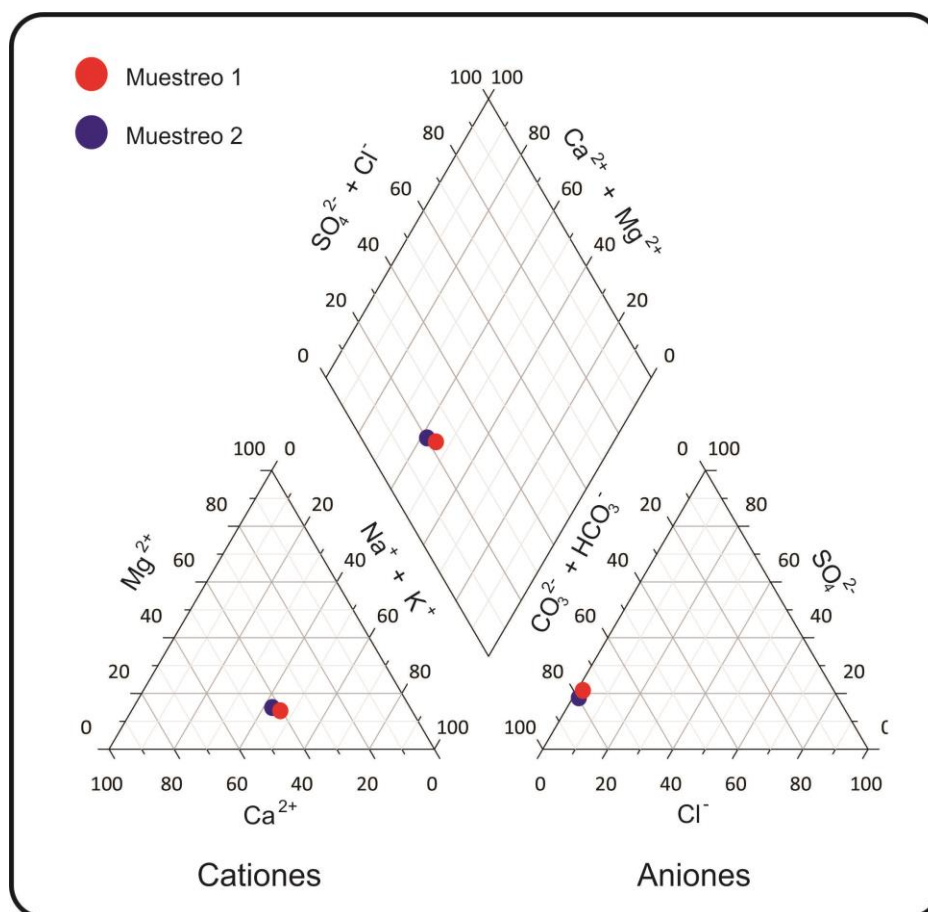


Figura 7. Diagrama de Piper para ambos muestreos del Pozo Muhi. (Realizado mediante *Grapher 13*)

Capítulo 4. Metodología

Muestreo

Se realizó una recolección de roca caliza en tres diferentes puntos de muestreo (véase Figura 8) dentro del municipio de Zimapán, Hidalgo. De acuerdo con Micete (2005), se recolectó la roca caliza Kss, perteneciente a la Formación Soyatal (véase Figura 6). Su ubicación se determinó con un equipo de posicionamiento global *GPS II Plus*, marca Garmin. Los sitios de donde se obtuvieron las rocas calizas son los siguientes:

	Coordenadas	Altitud
N	20°46.355´	6205 ft
WO	99°24.995´	
N	20°46.356´	6163 ft
WO	99°25.019´	
N	20°46.318´	6148 ft
WO	99°25.047´	

Fig. 8. Coordenadas de los puntos de muestreo (Ubicadas en la Figura 6).

Pruebas y análisis de laboratorio

Preparación de muestras

Roca caliza

La molienda de las rocas calizas se realizó mediante un triturador de rodillos. Se mezclaron las rocas de los tres puntos de muestreo y se homogeneizó la mezcla. Se tamizó la roca caliza para la obtención de un tamaño de partícula de 0.5 a 1.41 mm, que fue empleado para el empaquetamiento de las columnas de percolación. Se utilizó dicho tamaño de partícula por las sugerencias aportadas en el trabajo de Micete (2005), donde se recomienda utilizar un tratamiento en columnas con un tamaño de partícula de 0.84 a 1.00

mm. Sus resultados para la remoción de arsénico, en pruebas batch, a un tamaño de partícula de 1 a 1.7 mm son del 60% aproximadamente, y con un tamaño de 0.5 mm mayor al 90%. Con este antecedente, se decidió ampliar el intervalo del tamaño de partícula, para favorecer: (1) a menor tamaño una mayor sorción y (2) a mayor tamaño se evita la impermeabilización de la columna.

Caracterización

A la mezcla, previamente triturada, de rocas calizas, se le realizó otra fina molienda mediante un mortero de ágata. Aproximadamente 15 gramos de muestra se necesitaron para ser analizados para Difracción y Fluorescencia de Rayos X (DRX y FRX).

Agua sintética

Las concentraciones del agua sintética fueron escogidas con base en las concentraciones del pozo Muhi. Para la preparación de las soluciones se utilizaron las siguientes sustancias químicas: NaF, NaCl, NaHCO₃, Na₂SO₄ y Na₂HAsO₄·7H₂O (grado reactivo); y agua desionizada, cuyas concentraciones fueron determinadas.

En la siguiente tabla (Tabla 2) se expresan las concentraciones empleadas para cada una de las columnas.

Columna	Especie	Concentración	Unidades
A	Fluoruros (F ⁻)	2.6	mg/l
	Cloruros (Cl ⁻)	10	mg/l
B	Fluoruros (F ⁻)	2.6	mg/l
	Cloruros (Cl ⁻)	100	mg/l
C	Arsénico (As)	1.2	mg/l
	Fluoruros (F ⁻)	2.6	mg/l
D	Arsénico (As)	1.2	mg/l
	Fluoruros (F ⁻)	5.2	mg/l

E	Arsénico (As)	1.2	mg/l
	Cloruros (Cl ⁻)	10	mg/l
F	Arsénico (As)	1.2	mg/l
	Cloruros (Cl ⁻)	100	mg/l
G	Fluoruros (F ⁻)	2.6	mg/l
	Bicarbonatos (HCO ₃ ⁻)	30	mg/l
H	Fluoruros (F ⁻)	2.6	mg/l
	Bicarbonatos (HCO ₃ ⁻)	300	mg/l
I	Arsénico (As)	1.2	mg/l
	Sulfatos (SO ₄ ²⁻)	80	mg/l
J	Arsénico (As)	1.2	mg/l
	Sulfatos (SO ₄ ²⁻)	240	mg/l
K	Arsénico (As)	1.2	mg/l
	Bicarbonatos (HCO ₃ ⁻)	30	mg/l
L	Arsénico (As)	1.2	mg/l
	Bicarbonatos (HCO ₃ ⁻)	300	mg/l

Tabla 2. Concentraciones de cada una de las soluciones sintéticas para cada columna de percolación.

Después de la preparación del agua sintética, se determinaron las concentraciones exactas de todas las especies para cada solución. Cada una de estas soluciones fue almacenada en bidones de polietileno con capacidad para 20 litros. Se prepararon 15 litros de cada solución con la finalidad de emplear un flujo de 0.5 litros/día que durara 4 semanas aproximadamente. Se repitió la preparación llegado el término de éstas hasta concluir el experimento.

Especiación de arsénico

El agua desionizada es muy reactiva, y sus propiedades cambian tan pronto se encuentra expuesta al ambiente debido a que se disuelve el CO₂ del entorno, obteniendo un pH cercano a 5.5. A pesar de que se utilizó únicamente como reactivo arseniato de sodio (Na₂HAsO₄*7H₂O) para la preparación de las soluciones sintéticas y que éstas fueron almacenadas en bidones (evitando el contacto con el ambiente), se verificó que el arsénico en las soluciones de entrada a las columnas fuera As V.

La especiación de arsénico para el agua sintética se realizó utilizando cartuchos selectivos desechables, hechos de polipropileno y empacados con 2.5 g de adsorbente de aluminosilicato altamente selectivo, que retienen el arseniato de la muestra mientras que las especies de arsenito permanecen en la fase acuosa. Se realizó en todas las soluciones que contuvieran arsénico, utilizando 2 cartuchos en serie por cada muestra, con la finalidad de conocer las especies presentes en cada una de éstas.

Experimento

Columnas de percolación

Las columnas cuentan con las siguientes dimensiones: 50 cm de altura y 10 cm de ancho. Estas columnas de percolación poseen 5 puntos de muestreo distribuidos cada 10 cm, como se puede observar en la Figura 9.

El empaquetamiento de cada columna de percolación se realizó con 2.6 kg de roca caliza, con un tamaño de partícula de 0.5 a 1.41 mm, únicamente por fuerza de gravedad.

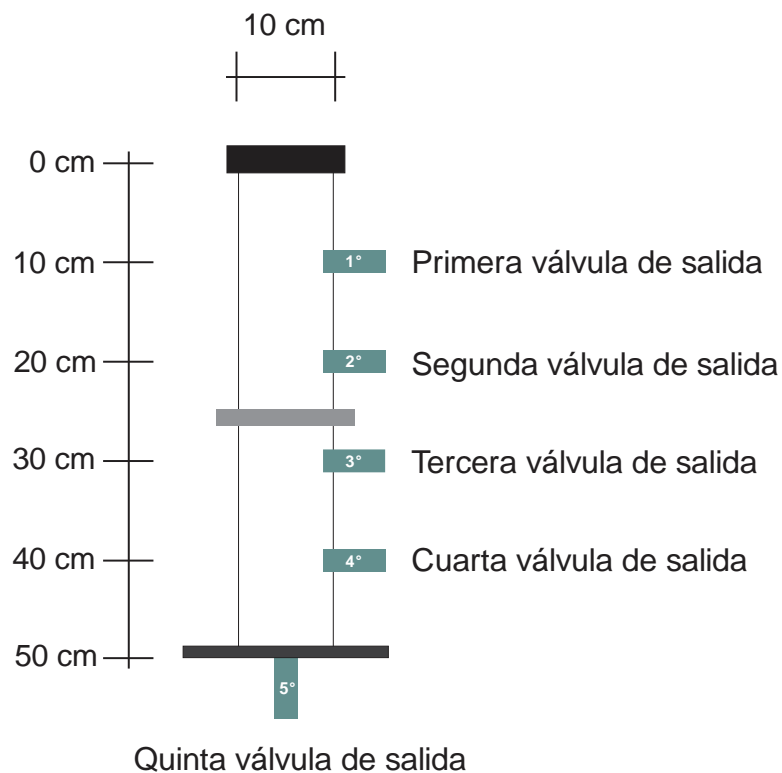


Figura 9. Esquema general de una columna de percolación.

Lixiviados de roca caliza con agua desionizada

Se empacaron 2 columnas con roca caliza (el experimento se realizó por duplicado), del mismo tamaño de partícula (0.5 a 1.41 mm), y se cerraron las 5 válvulas de salida. Por medio de una bomba peristáltica, se hizo pasar agua desionizada con un flujo de 0.5 litros/día hasta que éstas se inundaran. Se tomaron muestras de los lixiviados únicamente en el 5° punto de muestreo (quinta válvula de salida).

Posteriormente, se drenó el total del lixiviado de las columnas. Se volvieron a inundar las columnas 4 veces más, utilizando el mismo procedimiento (flujo de agua desionizada de 0.5 litros/día). De esta manera, se obtuvieron las concentraciones de 5 lixiviados para cada columna de percolación. La roca caliza de estas columnas no fue reutilizada para el tratamiento de las soluciones sintéticas.

Se determinaron las concentraciones de los cinco lixiviados (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , F^- , As , Na^+ , CO_3^{2-} y HCO_3^-) y los parámetros fisicoquímicos (pH, k , Eh y T), para cada columna (Columna 1 y Columna 2).

El propósito de este experimento es conocer el aporte de la roca caliza al medio acuoso (pensando en que estas columnas servirán como un método de filtración casero) y compararlo con la NOM-127-SSA1-2000; de igual manera, estos resultados servirán para alimentar el *software* que permita calcular los índices de saturación en el apartado de Modelación Geoquímica.

Tratamiento de agua sintética

Cada una de las soluciones sintéticas (véase Tabla 2) fue tratada mediante una columna de percolación empleando un flujo de 0.5 litros/día. Se cerraron las 5 válvulas de salida y por medio de una bomba peristáltica se hizo pasar el agua sintética con un flujo de 0.5 litros/día hasta que la columna se inundara (1 litro

de solución para lograr la inundación). El experimento estuvo diseñado, tanto en las columnas de percolación como en los bidones, lo más cercano posible a un sistema cerrado (evitando la influencia del CO₂).

Se tomaron muestras en los cinco puntos de muestreo (primera, segunda, tercera, cuarta y quinta válvula de salida) para determinar los parámetros fisicoquímicos de los lixiviados; y, únicamente, se tomaron muestras de la parte superior e inferior de las columnas (primera y quinta válvula de salida) para determinar la concentración de los lixiviados. Posteriormente, se drenó el resto del lixiviado de las columnas y se repitió el experimento hasta alcanzar las 18 semanas.

Sistema de bombeo

Se emplearon bombas peristálticas *Masterflex Peristaltic Pumps from Cole-Parmer* y cabezales de bomba *Easy-Load II* (para obtener un flujo constante de 0.5 litros/día), y mangueras *Masterflex, Tygon Chemical, L/S 13*.

Análisis

Determinación de parámetros fisicoquímicos de los lixiviados

Se determinó la conductividad, pH y Eh de los lixiviados en cada uno de los 5 puntos de muestreo para cada columna *in situ*. Para realizar la toma de muestras fue necesario cerrar todas las válvulas de salida e inundar la columna. Después de la toma de muestras, se abrió la válvula #5 para drenar el total del lixiviado sobrante y continuar con el experimento. En la determinación del pH y la conductividad se utilizó un equipo *OAKTON pH/CON 510 Series*, y para la determinación del Eh de las muestras se empleó un equipo *YSI. Professional Series. Professional Plus*.

Los parámetros fisicoquímicos se determinaron con la siguiente periodicidad (Tabla 3):

Periodicidad		
	Días	Semanas
Inicio	0	0
1° muestreo	3	0.5
2° muestreo	7	1
3° muestreo	10	1.5
4° muestreo	14	2
5° muestreo	21	3
6° muestreo	28	4
7° muestreo	35	5
8° muestreo	42	6
9° muestreo	49	7
10° muestreo	56	8
11° muestreo	63	9
12° muestreo	70	10
13° muestreo	77	11
14° muestreo	84	12
15° muestreo	91	13
16° muestreo	98	14
17° muestreo	105	15
18° muestreo	112	16
19° muestreo	119	17
20° muestreo	126	18

Tabla 3. Periodicidad en el muestreo de lixiviados y determinación de parámetros fisicoquímicos.

Análisis químico de los lixiviados

Se determinó la concentración de los lixiviados tomados en el primer punto de muestreo (primera válvula de salida) y en el quinto punto de muestreo (quinta válvula de salida) para cada una de las columnas, para conocer el gradiente de remoción. Las concentraciones se determinaron con la misma periodicidad que los parámetros fisicoquímicos, y la toma de muestras se realizó de la misma forma.

Para la determinación de sulfatos se empleó la técnica de turbidimetría, mediante un espectrofotómetro *Hewlett Packard 8452A Diode-Array*; para fluoruros y cloruros se utilizó la técnica de potenciometría, mediante un equipo *Thermo Scientific Orion 5 Star* acoplado a electrodos selectivos para cada ion; para la lectura de alcalinidad (carbonatos y bicarbonatos), se realizó mediante el proceso químico de titulación. Para la determinación de arsénico se utilizó un espectrofotómetro de absorción atómica *Perkin Elmer. AAnalyst 200* acoplado a un sistema *Perkin Elmer. Flow Injection System. FIAS 100*.

Caracterización y análisis de roca caliza después de los experimentos de remoción en columna

Se seleccionó roca caliza de la parte superior de cada columna (zona de mayor contacto con el agua sintética) y éstas fueron sometidas a un proceso de secado a temperatura ambiente. Posteriormente, fueron sometidas a una fina molienda mediante un mortero de ágata, aproximadamente 15 gramos de muestra para cada una de ellas. Se realizó un análisis por Difracción de Rayos X (DRX) utilizando un Difractómetro SIEMENS D5000. Para el análisis de Fluorescencia de Rayos X (FRX), se empleó un Espectrómetro Rigaku ZSX Primus II.

De igual forma, la roca caliza perteneciente a la parte superior de cada columna, pero sin ser sometida a algún proceso de molienda (conservando su tamaño original, de 0.5 a 1.41 mm, debido a que los procesos de remoción suceden en la superficie), fue colocada en briquetas de resina epóxica, para después ser pulidas y recubiertas con grafito. De esta manera, las briquetas fueron analizadas mediante una Microsonda Electrónica de Barrido (EPMA) marca JEOL modelo JXA-8900R con dos espectrómetros WDS y sistema EDS.

Capítulo 5. Resultados y Discusión

Caracterización de la roca caliza

A continuación, se presentan los resultados del análisis químico cuantitativo por Fluorescencia de rayos X (FRX):

Elementos traza

	Rb	Sr	Ba	Y	Zr	Nb	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Th	Pb
	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
KIT 1	40	1839	511	23	27	26	106	12	<4	18	34	23	4	16

Tabla 4. Análisis químico cuantitativo por FRX (elementos traza).

Elementos mayores

	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O _{3t}	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	P x C	Suma
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	
KIT 1	6.194	0.08	1.222	0.632	0.013	0.538	50.37	0.151	0.27	0.049	40.61	100.129

Tabla 5. Análisis químico cuantitativo por FRX (elementos mayores).

Los análisis fueron realizados en un Espectrómetro *Rigaku ZSX Primus II*, previamente calibrado con Muestras Internacionales de Referencia Geoquímica.

A pesar de que en los resultados por FRX (véase Tabla 4) no se muestran valores para arsénico y flúor debido a su baja concentración, se sabe que la roca caliza contiene estos elementos naturalmente en su estructura ya que se descubrió que se solubilizan, todos o parte de ellos, en agua desionizada (véase Tabla 6 y 8).

Los resultados del análisis por Difracción de rayos X (DRX) son los siguientes (véase Figura 10):

Diffraction Pattern Graphics

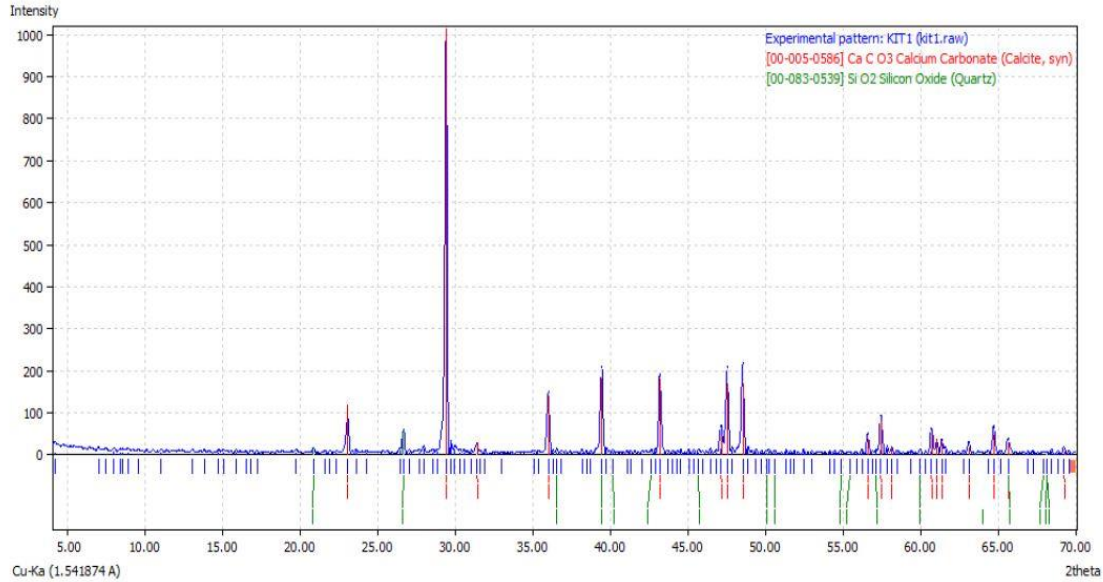


Figura 10. Difractograma de la muestra de roca caliza.

La Difracción de rayos X se realizó con un difractómetro *SIEMENS D5000*. Las cantidades de cada especie son valores estimativos, que no pueden ser considerados como valores precisos.

A partir del análisis de DRX (véase Figura 10 y Anexo I), los minerales presentes en la muestra son: calcita (96.36% wt) y cuarzo (3.64% wt). La cuantificación de la composición mineralógica se realizó mediante el *software: Match!* de *Crystal Impact* con un porcentaje de error del 5 al 10%. Dicho *software* utiliza las intensidades de los picos del difractograma para calcular los porcentajes de los minerales presentes en la muestra.

Las concentraciones que se determinaron por FRX corroboran estos resultados, ya que los porcentajes para elementos mayores son de 50.37% p/p y 6.194 % p/p para el CaO y SiO₂, respectivamente (véase Tabla 5).

Lixiviados de roca caliza con agua desionizada

Las concentraciones determinadas de los lixiviados finales de las columnas alimentadas con agua desionizada (punto de muestreo en quinta válvula de salida) se presentan en las tablas 6, 7, 8 y 9.

Roca caliza	Columna 1							
Muestra	Dureza Total (mg/l de CaCO ₃)	Ca ²⁺ (mg/l)	Mg ²⁺ (mg/l)	Cl ⁻ (mg/l)	SO ₄ ²⁻ (mg/l)	F ⁻ (mg/l)	As (mg/l)	Na ⁺ (mg/l)
1	360.18	127.26	10.36	113.5	179	1.46	0.032	65.6
2	684.83	257.38	10.35	4.9	91.7	2.08	0.029	17.2
3	378.57	134.55	10.42	1.5	41.9	2.15	0.285	3.94
4	317.13	106.71	12.38	0.9	34.2	2.23	0.289	1.71
5	653.11	246.42	9.31	0.9	20.3	2.84	0.007	1.01
NOM-127 SSA1-2000	500*	500*	500*	250	400	1.5	0.025	200

Tabla 6. Concentraciones de lixiviados de roca caliza de la primera columna. En la tabla se anexan los valores permisibles de acuerdo con la NOM-127-SSA1-2000. *Valores permisibles de acuerdo con la NOM-127-SSA1-2000 para dureza total (como mg/l de CaCO₃).

Roca caliza	Columna 1					
Muestra	CO ₃ ²⁻ (mg/l)	HCO ₃ ⁻ (mg/l)	pH	k (μS/cm)	Eh (mv)	T (°C)
1	29.13	376.07	7.4	1276	162.5	24.9
2	17.41	239.75	7.8	496	136.7	24.6
3	6	240.95	7.7	464	157.8	21.1
4	6	286.7	7.6	338	87.6	22.4
5	6.48	223.9	7.5	347	128.4	22.8
NOM-127 SSA1-2000	500*	500*	6.5-8.5	-	-	-

Tabla 7. Alcalinidad y parámetros fisicoquímicos de la primera columna. En la tabla se anexan los valores permisibles de acuerdo con la NOM-127-SSA1-2000. *Valores permisibles de acuerdo con la NOM-127-SSA1-2000 para dureza total (como mg/l de CaCO₃).

Es posible observar mediante este experimento por duplicado, que la roca caliza libera cantidades mayores de dureza total, arsénico y fluoruros que los límites permisibles de acuerdo con la NOM-127-SSA1-2000 (valores

expresados en rojo en Tabla 6 y Tabla 8). Sin embargo, para el caso del arsénico, es posible corroborar en ambas columnas que el último lixiviado (Muestra 5) tiene 0.007 ppm, haciendo factible el proceso de remoción al cumplir con los límites permisibles para agua potable. No es el caso para fluoruros que, de acuerdo con los resultados, la concentración va en aumento.

Roca caliza	Columna 2							
Muestra	Dureza Total (mg/l de CaCO ₃)	Ca ²⁺ (mg/l)	Mg ²⁺ (mg/l)	Cl ⁻ (mg/l)	SO ₄ ²⁻ (mg/l)	F ⁻ (mg/l)	As (mg/l)	Na ⁺ (mg/l)
1	630.33	231.74	12.67	119	168.3	1.59	0.136	32.4
2	563.98	209.89	9.79	2.7	75.9	2.25	0.013	14.1
3	445.24	167.01	6.94	1.3	37.6	2.28	0.063	3.24
4	354.17	116.91	15.18	1.1	30.5	2.43	0.248	1.51
5	593.3	222.48	9.28	1.2	18.4	3.02	0.007	0.86
NOM-127 SSA1-2000	500*	500*	500*	250	400	1.5	0.025	200

Tabla 8. Concentraciones de lixiviados de roca caliza de la segunda columna. En la tabla se anexan los valores permisibles de acuerdo con la NOM-127-SSA1-2000. *Valores permisibles de acuerdo con la NOM-127-SSA1-2000 para dureza total (como mg/l de CaCO₃).

Roca caliza	Columna 2					
Muestra	CO ₃ ²⁻ (mg/l)	HCO ₃ ⁻ (mg/l)	pH	k (μS/cm)	Eh (mv)	T (°C)
1	20.39	393.83	7.3	1271	152.6	24.7
2	22.39	257.96	7.8	482	137.0	24.5
3	12	250.1	7.5	465	153.1	21.3
4	9	280.6	7.6	340	90.1	22.4
5	6.48	210.6	7.6	334	113.5	22.9
NOM-127 SSA1-2000	500*	500*	6.5-8.5	-	-	-

Tabla 9. Alcalinidad y parámetros fisicoquímicos de la segunda columna. En la tabla se anexan los valores permisibles de acuerdo con la NOM-127-SSA1-2000. *Valores permisibles de acuerdo con la NOM-127-SSA1-2000 para dureza total (como mg/l de CaCO₃).

La presencia de fluoruros en los lixiviados (véase Tabla 6 y 8) se puede explicar debido a la fluorita y los filosilicatos de tipo mica presentes en la roca caliza de la Formación Soyatal reportados por Manzo (2019). De acuerdo con

Saxena *et al.* (2001), la conductividad específica, el pH, el Ca^{2+} y el HCO_3^- son parámetros químicos importantes para la disolución del fluoruro en el agua de minerales ricos en flúor (por ejemplo, la fluorita). Sus resultados experimentales indican que un medio alcalino (pH= 7.6 a 8.6), una alta concentración de HCO_3^- (que varía de 350-450 mg/l) y una conductividad específica moderada (que varía de 750-1,750 $\mu\text{S}/\text{cm}$), son favorables para la disolución de fluoruro. En general, los minerales de fluoruro son muy poco solubles en agua, pero la presencia de este ion (F^-) en disolución acuosa es posible sólo bajo condiciones fisicoquímicas favorables y cuando el tiempo de residencia es lo suficientemente largo. Los minerales como la calcita (CaCO_3) favorecen la disociación de minerales ricos en flúor (Saxena *et al.*, 2001). Ésta podría ser la explicación del aporte de fluoruros por parte de la roca caliza de la Formación Soyatal al agua desionizada, haciendo poco factible el proceso de remoción para este ion debido a la concentración de fluorita (1% en peso) y filosilicatos de tipo mica (4% en peso) (Manzo, 2019).

De acuerdo con Smedley *et al.* (2001), la roca caliza tiene una concentración promedio de arsénico de 2.6 mg/kg, y el rango de concentraciones va de 0.1 a 20.1 mg/kg. El cómo se encuentre presente el arsénico en la roca caliza perteneciente a la Formación Soyatal aún no está esclarecido. En general, el arsénico en una roca caliza puede encontrarse como rejalgar (As_4S_4 o AsS), que es a menudo asociado con arcillas y calizas (Smedley *et al.*, 2001). De acuerdo con nuestra área de estudio (véase Figura 6), el arsénico puede provenir de fluidos hidrotermales (Pirajno, 2009), ya que los puntos de muestreo se encuentran cercanos a un intrusivo (4 km aproximadamente); la Falla Malacate pudo servir como canal para dichos fluidos. Los minerales de arsénico como el rejalgar (As_4S_4 o AsS), la arsenopirita (FeAsS) o el oropimente (As_2S_3), por ejemplo, pudieron sufrir el proceso de oxidación con el paso del tiempo y así estar disponibles para ser solubilizados en los lixiviados con agua desionizada (Pirajno, 2009; Smedley *et al.*, 2001). La baja concentración de As en la roca caliza (alrededor de 23 mg/kg, véase Tabla 27), puede explicar el decrecimiento de As en los lixiviados, haciendo viable el tratamiento de remoción para el ion arseniato.

Agua sintética

Concentraciones y parámetros fisicoquímicos

Las concentraciones de las soluciones preparadas se enlistan en la Tabla 10; de igual manera, se establecen las condiciones fisicoquímicas (pH, Eh y conductividad) para cada una de éstas.

Columna	Especie	Concentración	Unidades	Eh (mV)	pH	Conductividad (µS/cm)
A	Fluoruros (F ⁻)	2.70	mg/l	429.4	5.5	51
	Cloruros (Cl ⁻)	9.96	mg/l			
B	Fluoruros (F ⁻)	2.63	mg/l	409.0	5.7	363
	Cloruros (Cl ⁻)	99.00	mg/l			
C	Arsénico (As)	1.19	mg/l	357.8	6.2	19
	Fluoruros (F ⁻)	2.67	mg/l			
D	Arsénico (As)	1.32	mg/l	382.8	6.2	32
	Fluoruros (F ⁻)	5.23	mg/l			
E	Arsénico (As)	1.26	mg/l	375.6	6.2	43
	Cloruros (Cl ⁻)	9.96	mg/l			
F	Arsénico (As)	1.34	mg/l	405.0	6.2	335
	Cloruros (Cl ⁻)	99.40	mg/l			
G	Fluoruros (F ⁻)	2.62	mg/l	296.1	7.7	71.7
	Bicarbonatos (HCO ₃ ⁻)	31.4	mg/l			
	Carbonatos (CO ₃ ²⁻)	0	mg/l			
H	Fluoruros (F ⁻)	2.68	mg/l	288.3	8.6	559
	Bicarbonatos (HCO ₃ ⁻)	318.4	mg/l			
	Carbonatos (CO ₃ ²⁻)	25.9	mg/l			
I	Arsénico (As)	1.21	mg/l	312.9	6.4	201
	Sulfatos (SO ₄ ²⁻)	77.7	mg/l			
J	Arsénico (As)	1.32	mg/l	355.4	6.33	572
	Sulfatos (SO ₄ ²⁻)	215.3	mg/l			
K	Arsénico (As)	1.28	mg/l	291.6	7.9	49.4
	Bicarbonatos (HCO ₃ ⁻)	32.7	mg/l			
	Carbonatos (CO ₃ ²⁻)	0	mg/l			
L	Arsénico (As)	1.23	mg/l	284.1	8.6	555
	Bicarbonatos (HCO ₃ ⁻)	311.5	mg/l			
	Carbonatos (CO ₃ ²⁻)	35.1	mg/l			

Tabla 10. Concentraciones y parámetros fisicoquímicos de agua sintética para cada una de las columnas.

Blancos de reactivo

Se midieron las concentraciones de arsénico de los blancos de reactivo, para determinar el aporte de arsénico de los compuestos utilizados durante el experimento (NaF, NaCl, NaHCO₃ y Na₂SO₄).

Blanco de reactivo	As (ppb)
As/F ⁻ 0/2,6	n.d.
As/F ⁻ 0/5,2	n.d.
As/Cl ⁻ 0/10	n.d.
As/Cl ⁻ 0/100	n.d.
As/HCO ₃ ⁻ 0/30	n.d.
As/HCO ₃ ⁻ 0/300	n.d.
As/SO ₄ ²⁻ 0/80	n.d.
As/SO ₄ ²⁻ 0/240	n.d.

Tabla 11. Concentraciones de blancos de reactivo (n.d.=no detectable en partes por billón).

De acuerdo con los resultados reportados en la Tabla 11, es evidente que el aporte de As de los blancos de reactivo es menor al límite de detección del equipo (< 1 ppb).

Especiación

Posteriormente, se realizó la filtración de las soluciones preparadas con arsénico y otros aniones. Cada una de las soluciones se hizo pasar por 2 cartuchos en serie, hechos de polipropileno y empacados con 2.5 g de adsorbente de aluminosilicato altamente selectivo, para remover As(V), dando los siguientes resultados (véase Tabla 12).

Columna	Solución sintética (ppm)	Conc As III (ppm)	% As III	% As V	% As total
C	As/F ⁻ 1,2/2,6	n.d. (ppb)	0.00	100.00	100
D	As/F ⁻ 1,2/5,2	0.018	1.50	98.50	100
E	As/Cl ⁻ 1,2/10	0.005	0.42	99.58	100
F	As/Cl ⁻ 1,2/100	0.047	3.92	96.08	100
I	As/SO ₄ ²⁻ 1,2/80	0.013	1.08	98.92	100
J	As/SO ₄ ²⁻ 1,2/240	0.097	8.08	91.92	100
K	As/HCO ₃ ⁻ 1,2/30	n.d. (ppb)	0.00	100.00	100
L	As/HCO ₃ ⁻ 1,2/300	0.005	0.42	99.58	100

Tabla 12. Especiación de arsénico para soluciones de agua sintética (n.d.=no detectable en partes por billón).

Los resultados reportados en la Tabla 12, indican que a concentraciones mayores de los cuatro aniones (F⁻, Cl⁻, HCO₃⁻ y SO₄²⁻), el porcentaje de As(V) es menor. Esto podría deberse a dos motivos: 1) Los cartuchos selectivos no alcanzan a retener todo el As(V) debido a las altas concentraciones de los otros iones y 2) Las condiciones fisicoquímicas sean tales que exista un proceso de reducción del As(V) inicial. Debido a que las condiciones no son reductoras, es muy probable que el adsorbente de los cartuchos no sea altamente selectivo.

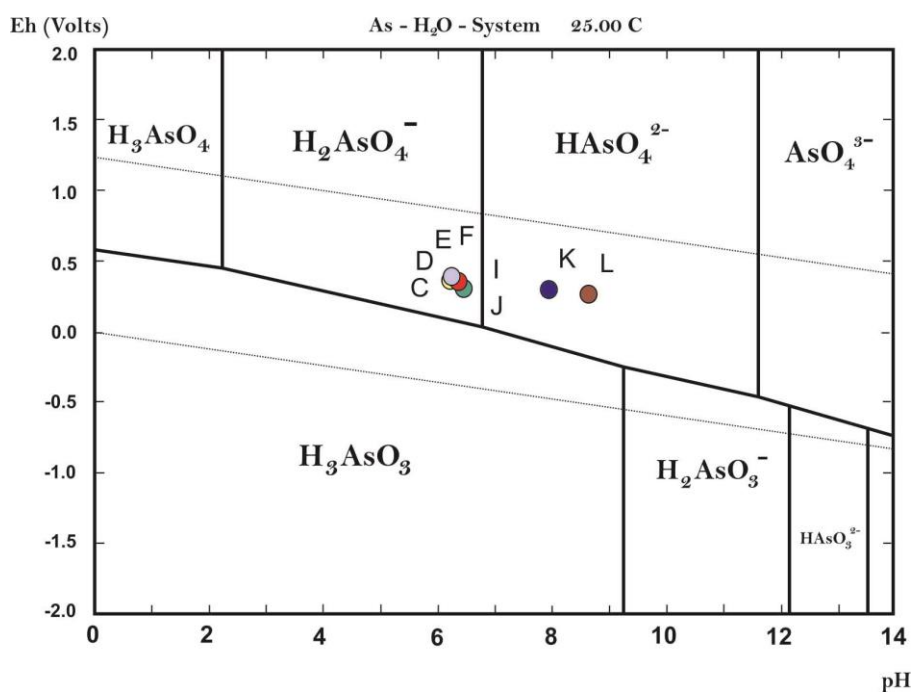


Figura 11. Diagrama de Pourbaix para soluciones sintéticas. (Realizado con el programa HSC Chemistry 6.0)

Se realizó el Diagrama de Pourbaix para el agua sintética (véase Figura 11), con las condiciones fisicoquímicas establecidas en la Tabla 10. De acuerdo con la Figura 11, la especie presente en las soluciones sintéticas para las columnas C, D, E, F, I y J, es H_2AsO_4^- ; y para las columnas K y L, es HAsO_4^{2-} .

Agua desionizada

Se determinaron las condiciones fisicoquímicas y concentraciones del agua desionizada con la cual se prepararon todas las soluciones (véase Tabla 13).

Agua desionizada		
Parámetro	Valor	Unidades
pH	5.6	
HCO_3^-	3.05	mg/l
CO_3^{2-}	0	mg/l
Conductividad	14.86	$\mu\text{S}/\text{cm}$
Ca^{2+}	0	mg/l
Mg^{2+}	0.93	mg/l
Cl^-	0.08	mg/l
F^-	0.03	mg/l
SO_4^{2-}	n.d.	mg/l
As	n.d.	ppb

Tabla 13. Concentraciones y parámetros fisicoquímicos del agua desionizada.

Especiación teórica del arsénico en las columnas mediante parámetros fisicoquímicos

As y F⁻

A continuación, se presentan los diagramas de Pourbaix (Eh-pH) del sistema arsénico-fluoruros, para ambas concentraciones (2.6 y 5.2 mg/l de F⁻). Todas las muestras determinadas a lo largo de las columnas (en los 5 puntos de muestreo), durante las 18 semanas (100 muestras en total), están representadas en el diagrama (véase Figura 12 y 13).

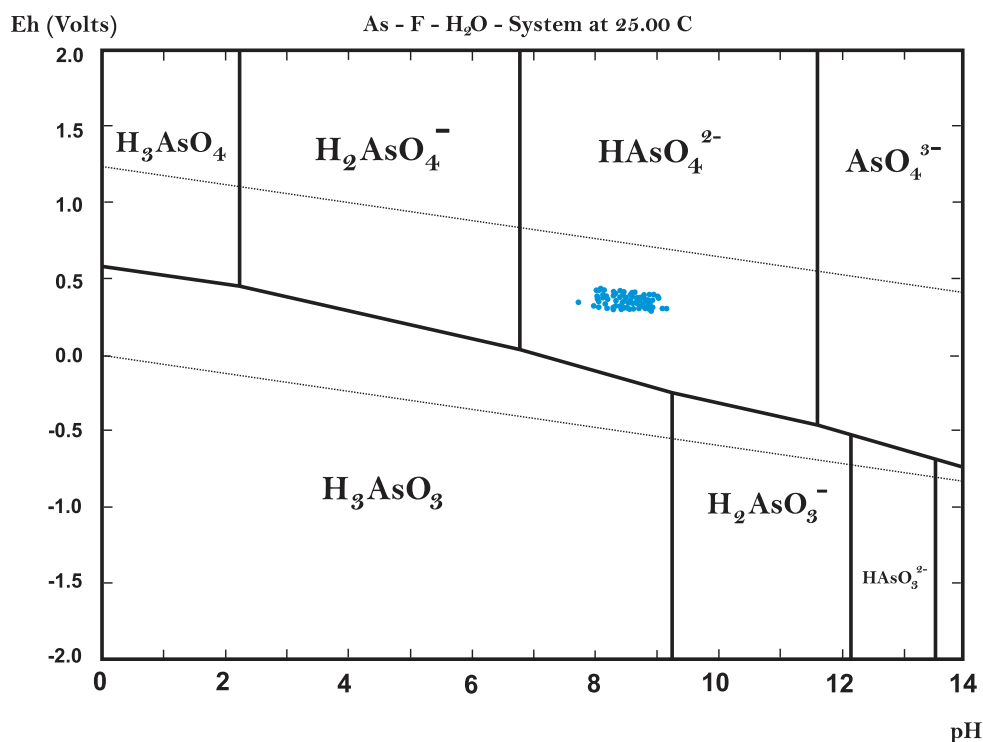


Figura 12. Diagrama de Pourbaix para el sistema As y F⁻ con concentraciones de 1.2 y 2.6 mg/l, respectivamente. (Realizado con el programa HSC Chemistry 6.0)

Para el sistema arsénico-fluoruros con concentración de 1.2 y 2.6 mg/l, respectivamente, es posible comprobar mediante el diagrama que todas las muestras se encuentran en forma de hidrógeno-arseniato: HAsO₄²⁻. El arsénico se encuentra, teóricamente, como As(V). Durante todo el experimento de sorción, se obtuvo un valor mínimo de pH de 7.8 y un valor máximo de 9.2;

para la conductividad, se obtuvo un valor mínimo de 51 y un valor máximo de 1592 $\mu\text{S}/\text{cm}$; y finalmente, para el Eh, se obtuvo un valor mínimo de 295 y un valor máximo de 422 mV (véase Anexo II).

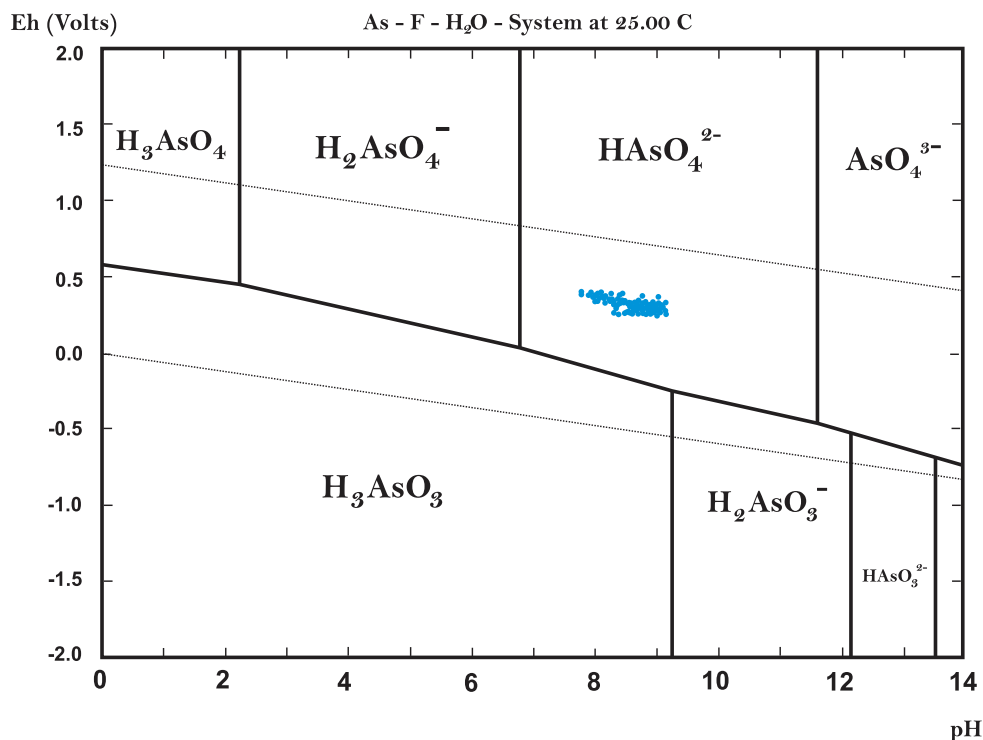


Figura 13. Diagrama de Pourbaix para el sistema As y F⁻ con concentraciones de 1.2 y 5.2 mg/l, respectivamente. (Realizado con el programa *HSC Chemistry 6.0*)

Para el sistema arsénico-fluoruros con concentración de 1.2 y 5.2 mg/l, respectivamente, es posible comprobar mediante el diagrama que todas las muestras se encuentran en forma de hidrógeno-arseniato: HAsO_4^{2-} . El arsénico se encuentra, teóricamente, como As(V). Durante todo el experimento de sorción, se obtuvo un valor mínimo de pH de 7.8 y un valor máximo de 9.2; para la conductividad, se obtuvo un valor mínimo de 76 y un valor máximo de 2120 $\mu\text{S}/\text{cm}$; y finalmente, para el Eh, se obtuvo un valor mínimo de 257 y un valor máximo de 418 mV (véase Anexo II).

Los diagramas de Pourbaix (Eh-pH) para el sistema arsénico-fluoruros, para ambas concentraciones (2.6 y 5.2 mg/l de F⁻), agregando Ca y C que son los elementos que aporta la roca caliza principalmente, se reportan en el Anexo III.

As y Cl⁻

A continuación, se presentan los diagramas de Pourbaix (Eh-pH) del sistema arsénico-cloruros, para ambas concentraciones (10 y 100 mg/l de Cl⁻). Todas las muestras determinadas a lo largo de las columnas (en los 5 puntos de muestreo), durante las 18 semanas (100 muestras en total), están representadas en el diagrama (véase Figura 14 y 15).

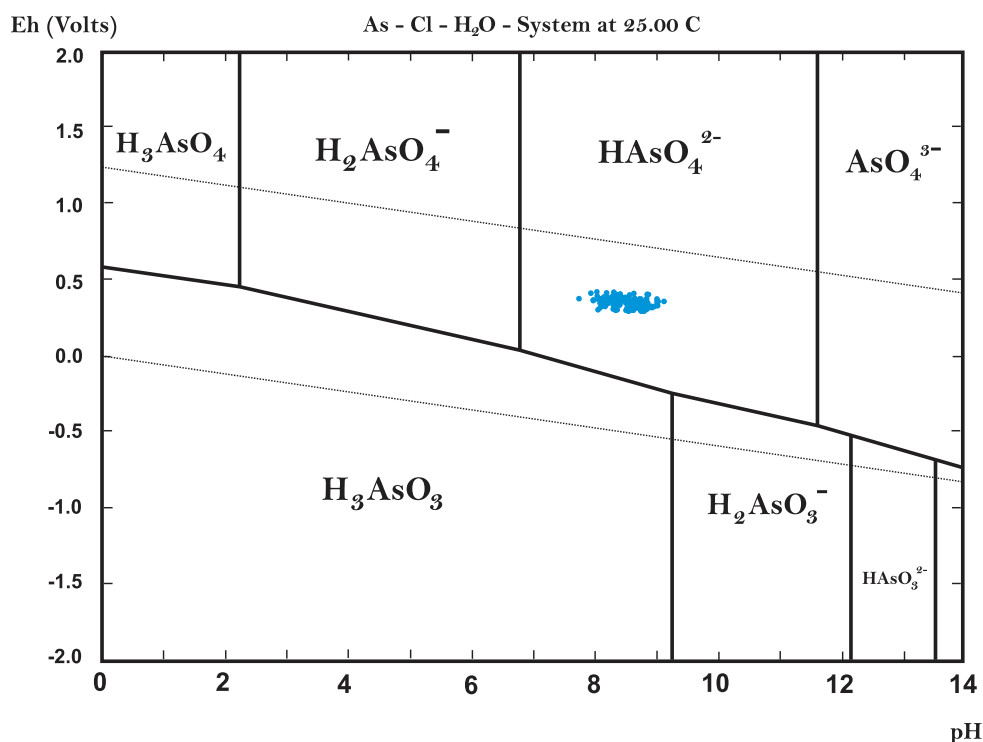


Figura 14. Diagrama de Pourbaix para el sistema As y Cl⁻ con concentraciones de 1.2 y 10 mg/l, respectivamente. (Realizado con el programa *HSC Chemistry 6.0*)

Para el sistema arsénico-cloruros con concentración de 1.2 y 10 mg/l, respectivamente, es posible comprobar mediante el diagrama que todas las muestras se encuentran en forma de hidrógeno-arseniato: HAsO₄²⁻. El arsénico se encuentra, teóricamente, como As(V). Durante todo el experimento de sorción, se obtuvo un valor mínimo de pH de 7.8 y un valor máximo de 9.2; para la conductividad, se obtuvo un valor mínimo de 87 y un valor máximo de 1534 μS/cm; y finalmente, para el Eh, se obtuvo un valor mínimo de 282 y un valor máximo de 414 mV (véase Anexo II).

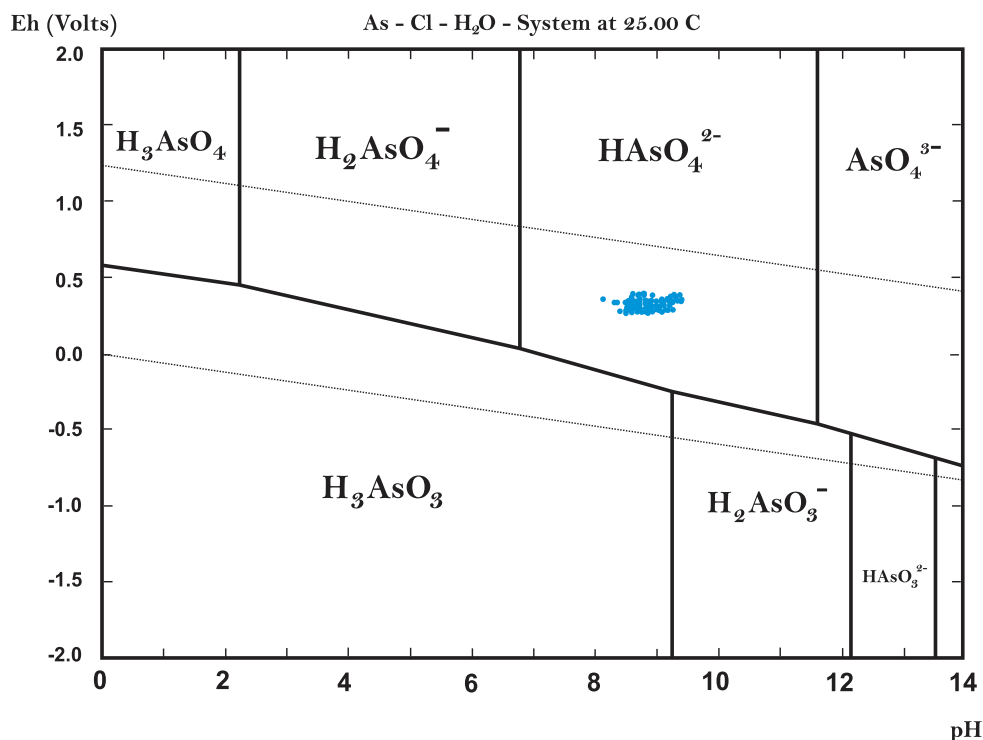


Figura 15. Diagrama de Pourbaix para el sistema As y Cl⁻ con concentraciones de 1.2 y 100 mg/l, respectivamente. (Realizado con el programa *HSC Chemistry 6.0*)

Para el sistema arsénico-cloruros con concentración de 1.2 y 100 mg/l, respectivamente, es posible comprobar mediante el diagrama que todas las muestras se encuentran en forma de hidrógeno-arseniato: HAsO_4^{2-} . El arsénico se encuentra, teóricamente, como As(V). Durante todo el experimento de sorción, se obtuvo un valor mínimo de pH de 8.1 y un valor máximo de 9.4; para la conductividad, se obtuvo un valor mínimo de 358 y un valor máximo de 1369 $\mu\text{S}/\text{cm}$; y finalmente, para el Eh, se obtuvo un valor mínimo de 282 y un valor máximo de 402 mV (véase Anexo II).

Los diagramas de Pourbaix (Eh-pH) para el sistema arsénico-cloruros, para ambas concentraciones (10 y 100 mg/l de Cl⁻), agregando Ca y C que son los elementos que aporta la roca caliza principalmente, se reportan en el Anexo III.

As y SO_4^{2-}

A continuación, se presentan los diagramas de Pourbaix (Eh-pH) del sistema arsénico-sulfatos, para ambas concentraciones (80 y 240 mg/l de SO_4^{2-}). Todas las muestras determinadas a lo largo de las columnas (en los 5 puntos de muestreo), durante las 18 semanas (100 muestras en total), están representadas en el diagrama (véase Figura 16 y 17).

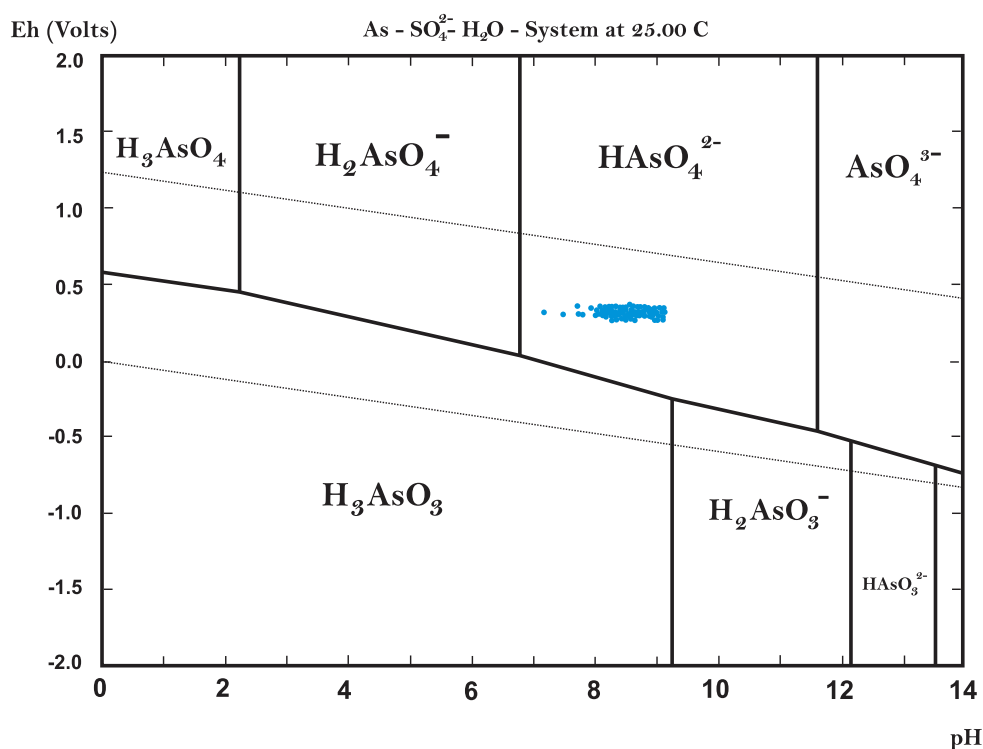


Figura 16. Diagrama de Pourbaix para el sistema As y SO_4^{2-} con concentraciones de 1.2 y 80 mg/l, respectivamente. (Realizado con el programa *HSC Chemistry 6.0*)

Para el sistema arsénico-sulfatos con concentración de 1.2 y 80 mg/l, respectivamente, es posible comprobar mediante el diagrama que todas las muestras se encuentran en forma de hidrógeno-arseniato: HAsO_4^{2-} . El arsénico se encuentra, teóricamente, como As(V). Durante todo el experimento de sorción, se obtuvo un valor mínimo de pH de 7.2 y un valor máximo de 9.1; para la conductividad, se obtuvo un valor mínimo de 233 y un valor máximo de 1162 $\mu\text{S}/\text{cm}$; y finalmente, para el Eh, se obtuvo un valor mínimo de 294 y un valor máximo de 377 mV (véase Anexo II).

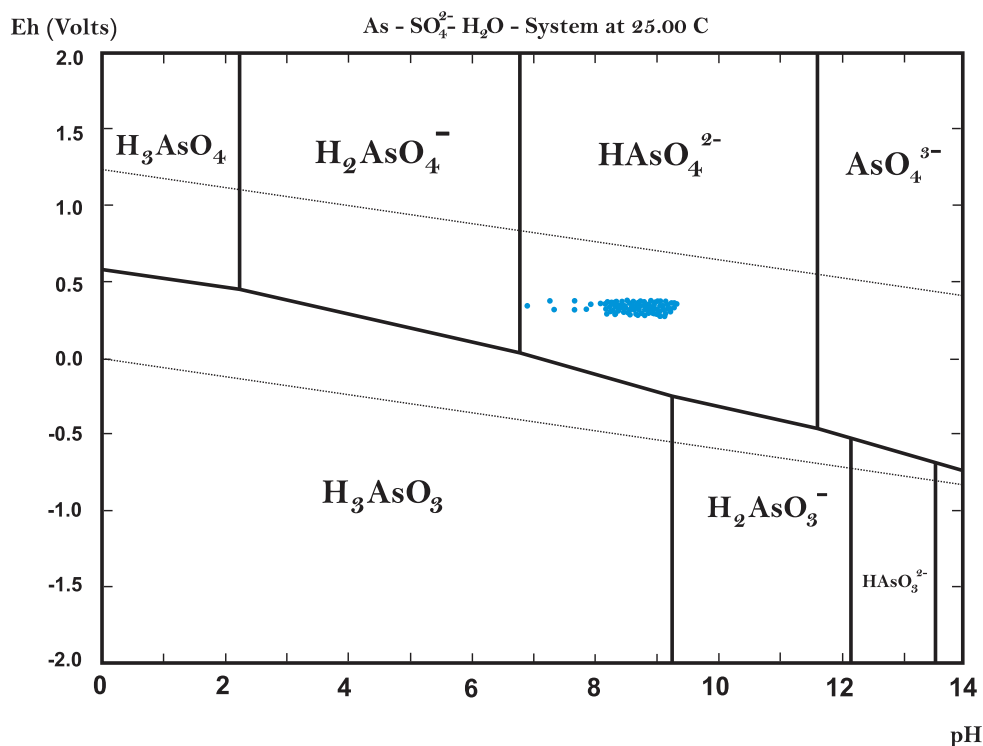


Figura 17. Diagrama de Pourbaix para el sistema As y SO₄²⁻ con concentraciones de 1.2 y 240 mg/l, respectivamente. (Realizado con el programa *HSC Chemistry 6.0*)

Para el sistema arsénico-sulfatos con concentración de 1.2 y 240 mg/l, respectivamente, es posible comprobar mediante el diagrama que todas las muestras se encuentran en forma de hidrógeno-arseniato: HAsO₄²⁻. El arsénico se encuentra, teóricamente, como As(V). Durante todo el experimento de sorción, se obtuvo un valor mínimo de pH de 6.9 y un valor máximo de 9.3; para la conductividad, se obtuvo un valor mínimo de 560 y un valor máximo de 1580 μS/cm; y finalmente, para el Eh, se obtuvo un valor mínimo de 283 y un valor máximo de 363 mV (véase Anexo II).

Los diagramas de Pourbaix (Eh-pH) para el sistema arsénico-sulfatos, para ambas concentraciones (80 y 240 mg/l de SO₄²⁻), agregando Ca y C que son los elementos que aporta la roca caliza principalmente, se reportan en el Anexo III.

As y HCO_3^-

A continuación, se presentan los diagramas de Pourbaix (Eh-pH) del sistema arsénico-bicarbonatos, para ambas concentraciones (30 y 300 mg/l de SO_4^{2-}). Todas las muestras determinadas a lo largo de las columnas (en los 5 puntos de muestreo), durante las 18 semanas (100 muestras en total), están representadas en el diagrama (véase Figura 18 y 19).

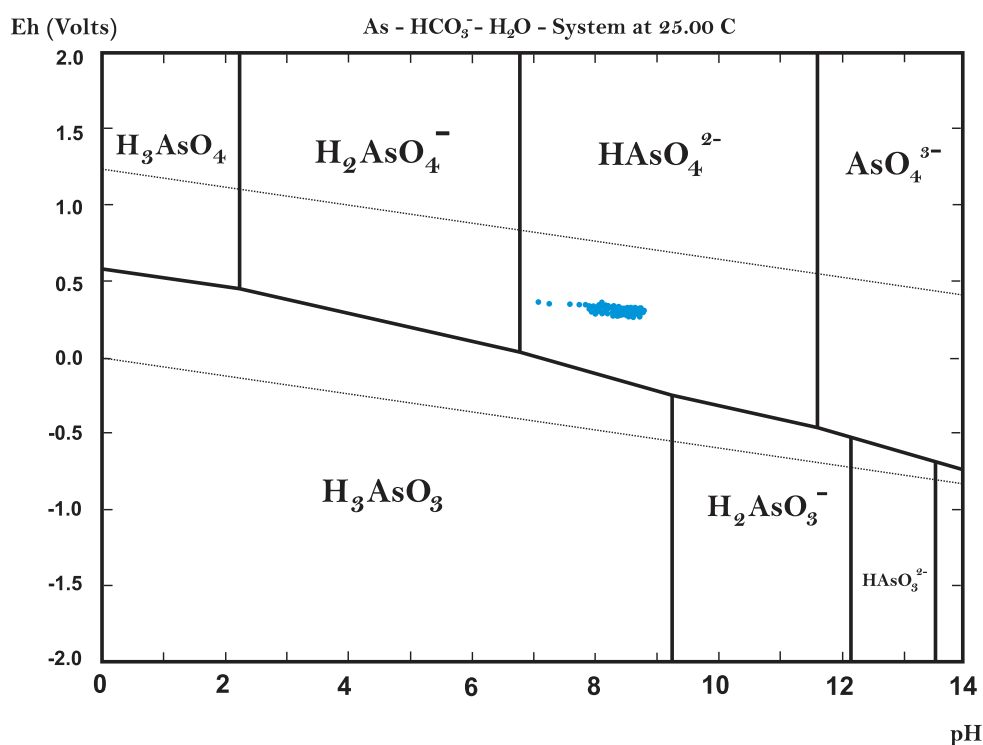


Figura 18. Diagrama de Pourbaix para el sistema As y HCO_3^- con concentraciones de 1.2 y 30 mg/l, respectivamente. (Realizado con el programa *HSC Chemistry 6.0*)

Para el sistema arsénico-bicarbonatos con concentración de 1.2 y 30 mg/l, respectivamente, es posible comprobar mediante el diagrama que todas las muestras se encuentran en forma de hidrógeno-arseniato: HAsO_4^{2-} . El arsénico se encuentra, teóricamente, como As(V). Durante todo el experimento de sorción, se obtuvo un valor mínimo de pH de 7.1 y un valor máximo de 8.8; para la conductividad, se obtuvo un valor mínimo de 87 y un valor máximo de

1625 $\mu\text{S}/\text{cm}$; y finalmente, para el Eh, se obtuvo un valor mínimo de 274 y un valor máximo de 362 mV (véase Anexo II).

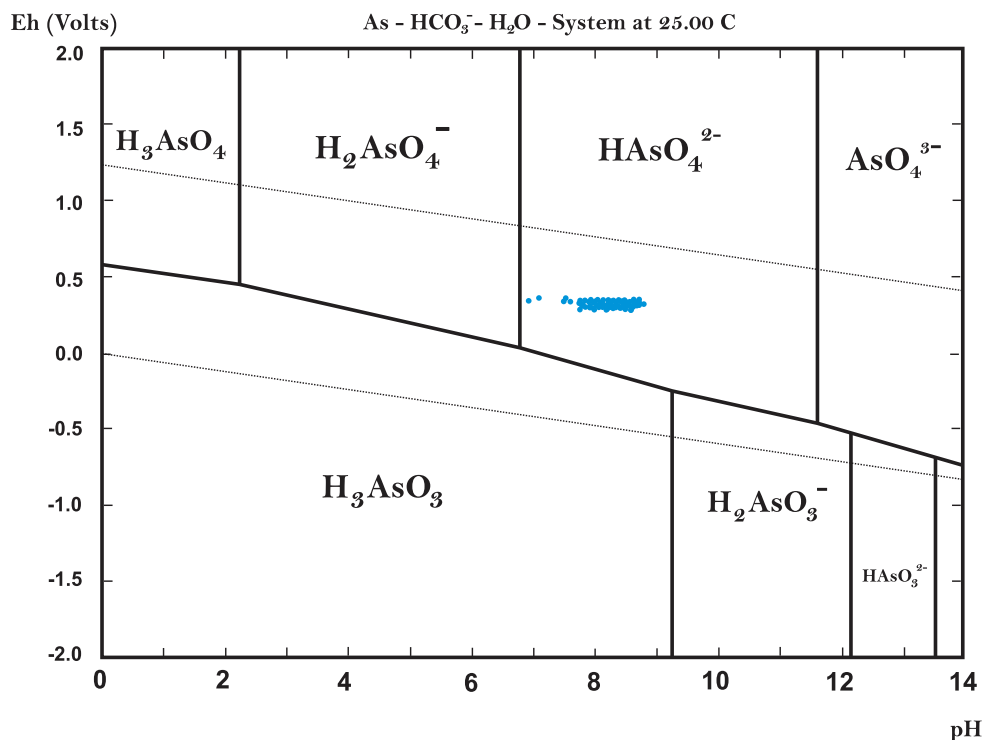


Figura 19. Diagrama de Pourbaix para el sistema As y HCO_3^- con concentraciones de 1.2 y 300 mg/l, respectivamente. (Realizado con el programa *HSC Chemistry 6.0*)

Para el sistema arsénico-bicarbonatos con concentración de 1.2 y 300 mg/l, respectivamente, es posible comprobar mediante el diagrama que todas las muestras se encuentran en forma de hidrógeno-arseniato: HAsO_4^{2-} . El arsénico se encuentra, teóricamente, como As(V). Durante todo el experimento de sorción, se obtuvo un valor mínimo de pH de 7.0 y un valor máximo de 8.8; para la conductividad, se obtuvo un valor mínimo de 508 y un valor máximo de 2230 $\mu\text{S}/\text{cm}$; y finalmente, para el Eh, se obtuvo un valor mínimo de 281 y un valor máximo de 353 mV (véase Anexo II).

Los diagramas de Pourbaix (Eh-pH) para el sistema arsénico-bicarbonatos, para ambas concentraciones (30 y 300 mg/l de SO_4^{2-}), agregando Ca y C que son los elementos que aporta la roca caliza principalmente, se reportan en el Anexo III.

Análisis químico de los lixiviados

F⁻ y Cl⁻

Para el sistema fluoruros y cloruros, se obtuvieron los siguientes resultados de las concentraciones de las muestras recolectadas de la primera y quinta válvula de salida. En las Tablas 14 y 15, se presentan los resultados.

1ra válvula de salida	Columna A		Columna B	
Concentración inicial=	F ⁻ (mg/l) = 2.6		F ⁻ (mg/l) = 2.6	
Concentración inicial=	Cl ⁻ (mg/l) = 10		Cl ⁻ (mg/l) = 100	
Semanas	F ⁻ (mg/l)	Cl ⁻ (mg/l)	F ⁻ (mg/l)	Cl ⁻ (mg/l)
0	Inicio	Inicio	Inicio	Inicio
0.5	1.36	11.8	1.35	100.0
1	2.86	10.7	2.26	91.5
1.5	2.82	10.7	3.07	104.0
2	3.13	11.6	3.33	112.0

Tabla 14. Concentraciones de la primera válvula de salida. Columnas A y B. (En color rojo se expresan las concentraciones que superan los valores permisibles de acuerdo con la NOM-127-SSA1-2000)

5ta válvula de salida	Columna A		Columna B	
Concentración inicial=	F ⁻ (mg/l) = 2.6		F ⁻ (mg/l) = 2.6	
Concentración inicial=	Cl ⁻ (mg/l) = 10		Cl ⁻ (mg/l) = 100	
Semanas	F ⁻ (mg/l)	Cl ⁻ (mg/l)	F ⁻ (mg/l)	Cl ⁻ (mg/l)
0	Inicio	Inicio	Inicio	Inicio
0.5	0.80	166.5	0.81	233.5
1	1.38	12.1	1.54	94.2
1.5	2.17	10.7	2.51	100.0
2	2.58	11.4	3.01	106.0

Tabla 15. Concentraciones de la quinta válvula de salida. Columnas A y B. (En color rojo se expresan las concentraciones que superan los valores permisibles de acuerdo con la NOM-127-SSA1-2000)

Ambas columnas se trabajaron durante dos semanas, debido a que no se logró la sorción de fluoruros en ninguna de ellas.

As y F⁻

Para el sistema arsénico y fluoruros, se obtuvieron los siguientes resultados de las concentraciones obtenidas de las muestras recolectadas de la primera y quinta válvula de salida. En las Tablas 16 y 17, se presentan los resultados.

1ra válvula de salida	Columna C		Columna D	
Concentración inicial=	F ⁻ (mg/l) = 2.6		F ⁻ (mg/l) = 5.2	
Concentración inicial=	As (mg/l) = 1.2		As (mg/l) = 1.2	
Semanas	F ⁻ (mg/l)	As (mg/l)	F ⁻ (mg/l)	As (mg/l)
0	Inicio	Inicio	Inicio	Inicio
0.5	2.06	0.019	1.95	0.035
1	2.62	0.013	2.36	0.026
1.5	3.58	0.073	4.88	0.152
2	3.46	0.208	5.03	0.191
3	3.44	0.138	4.86	0.273
4	3.32	0.133	5.14	0.147
5	3.48	0.195	4.55	0.350
6	3.86	0.180	5.23	0.428
7	3.34	0.391	5.09	0.601
8	3.34	0.720	5.25	0.790
9	2.96	0.690	4.88	0.582
10	2.97	1.093	4.95	0.964
11	3.49	1.049	5.25	1.069
12	2.95	1.413	4.89	0.986
13	3.08	1.294	5.11	1.215
14	2.91	1.250	5.05	1.048
15	2.87	1.001	5.09	1.114
16	2.90	1.248	5.05	1.383
17	2.85	1.281	5.09	1.387
18	3.10	1.356	5.19	1.495

Tabla 16. Concentraciones de la primera válvula de salida. Columnas C y D. (En color rojo se expresan las concentraciones que superan los valores permisibles de acuerdo con la NOM-127-SSA1-2000)

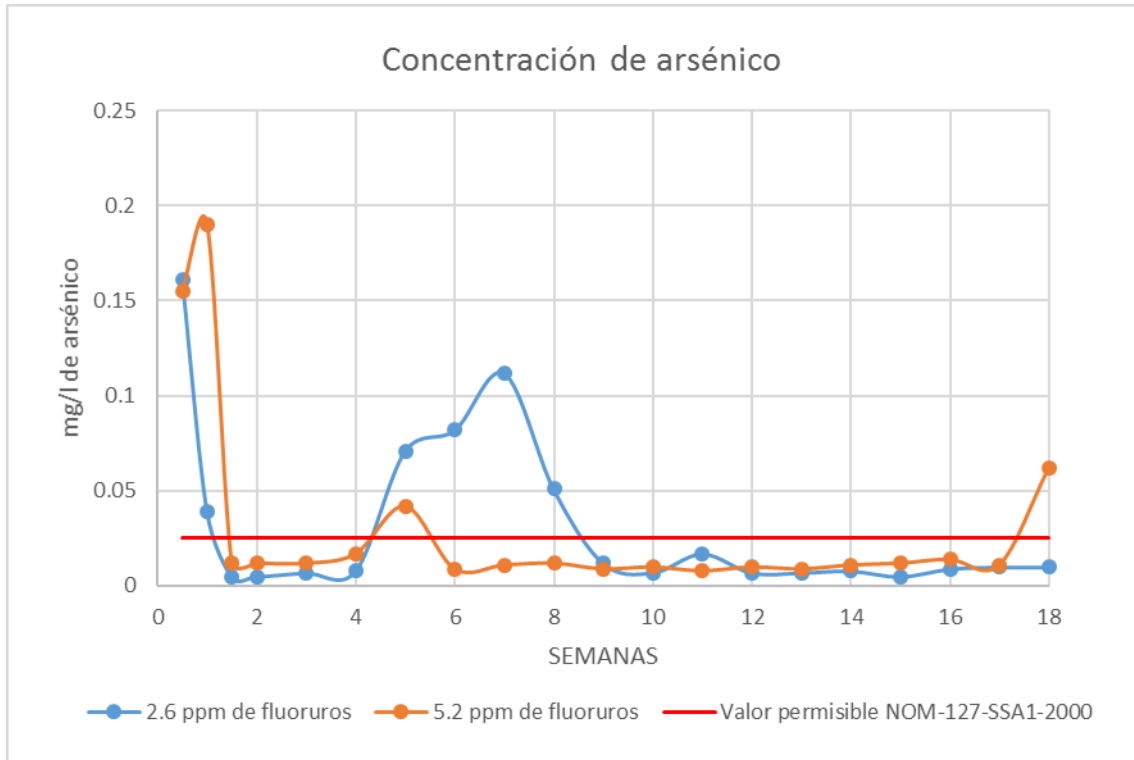
5ta válvula de salida	Columna C		Columna D	
Concentración inicial=	F ⁻ (mg/l) = 2.6		F ⁻ (mg/l) = 5.2	
Concentración inicial=	As (mg/l) = 1.2		As (mg/l) = 1.2	
Semanas	F ⁻ (mg/l)	As (mg/l)	F ⁻ (mg/l)	As (mg/l)
0	Inicio	Inicio	Inicio	Inicio
0.5	1.00	0.161	0.812	0.155
1	1.78	0.039	1.24	0.190
1.5	2.59	0.005	1.87	0.012
2	2.72	0.005	2.06	0.012
3	2.86	0.007	2.27	0.012
4	3.29	0.008	2.39	0.017
5	3.69	0.071	2.91	0.042
6	3.80	0.082	3.05	0.009
7	3.64	0.112	3.15	0.011
8	3.72	0.051	3.49	0.012
9	4.20	0.012	4.57	0.009
10	4.06	0.007	4.8	0.010
11	3.56	0.017	5.67	0.008
12	4.30	0.007	5.26	0.010
13	4.38	0.007	5.13	0.009
14	4.52	0.008	5.17	0.011
15	4.47	0.005	5.15	0.012
16	4.21	0.009	5.17	0.014
17	4.44	0.010	5.15	0.011
18	4.10	0.010	5.13	0.062

Tabla 17. Concentraciones de la quinta válvula de salida. Columnas C y D. (En color rojo se expresan las concentraciones que superan los valores permisibles de acuerdo con la NOM-127-SSA1-2000)

Estos resultados indican que las columnas de percolación para la remoción de fluoruros, en el sistema arsénico y fluoruros, no son un sistema viable en términos de potabilización. En la Tabla 17 se observa que a la semana y media se alcanza la concentración inicial del ion para la Columna C; incluso, se puede concluir que la roca caliza libera fluoruros en esta columna a partir de la segunda semana. Para la Columna D, se obtienen valores menores a la concentración inicial hasta la décima semana, pero sólo hasta la primera semana los valores están por debajo de la NOM-127-SSA1-2000.

Sin embargo, la remediación para arsénico muestra resultados alentadores en términos de potabilización para ambas columnas, dando varios resultados por debajo del valor permisible para arsénico de acuerdo con la NOM-127-SSA1-2000.

En la Gráfica 1 se puede observar el comportamiento del arsénico en los lixiviados de la quinta válvula de salida durante todo el experimento, para ambas columnas.



Gráfica 1. Concentraciones de As de la quinta válvula de salida. Columnas C y D. (En color rojo se expresa el valor permisible para As de acuerdo con la NOM-127-SSA1-2000)

Todos los resultados obtenidos de arsénico superan el 80% de sorción para este metaloide. Como se observa en la Gráfica 1, a partir de la semana y media, ambas columnas logran una concentración de arsénico menor que el valor permisible según la NOM-127-SSA1-2000. En la semana 5, hay un ligero incremento en la concentración de ambas columnas. La Columna C tiene más concentraciones que exceden la norma, pero la Columna D lo excede en la última concentración (semana 18). Con este gráfico, se demuestra la efectividad de la columna de percolación para arsénico. No es posible deducir si la sorción de arsénico, en presencia de fluoruros, se da de mejor manera a una mayor o menor fuerza iónica, ya que con estos resultados ambas columnas presentan una similar capacidad de retención de arsénico. Y por lo visto, no existe competencia de los sitios de sorción entre arseniatos y fluoruros.

As y Cl⁻

Para el sistema arsénico y cloruros, se obtuvieron los siguientes resultados de las concentraciones obtenidas de las muestras recolectadas de la primera y quinta válvula de salida. En las Tablas 18 y 19, se presentan los resultados.

1ra válvula de salida	Columna E		Columna F	
Concentración inicial=	Cl ⁻ (mg/l) = 10		Cl ⁻ (mg/l) = 100	
Concentración inicial=	As (mg/l) = 1.2		As (mg/l) = 1.2	
Semanas	Cl ⁻ (mg/l)	As (mg/l)	Cl ⁻ (mg/l)	As (mg/l)
	Inicio	Inicio	Inicio	Inicio
0	13.1	0.017	100.0	0.015
0.5	12.0	0.030	96.3	0.012
1	11.2	0.059	100.0	0.068
1.5	11.5	0.063	105.0	0.072
2	12.2	0.118	109.0	0.137
3	11.4	0.132	105.0	0.254
4	11.4	0.146	105.0	0.217
5	11.9	0.230	105.0	0.320
6	12.0	0.320	107.0	0.445
7	12.1	0.465	110.0	0.760
8	11.8	0.563	108.0	0.794
9	11.9	0.646	109.0	0.885
10	12.4	0.825	109.0	0.937
11	11.4	0.866	107.0	0.983
12	11.6	1.018	99.1	1.030
13	11.9	1.039	103.0	0.922
14	10.7	0.724	96.7	0.687
15	11.3	1.333	97.1	1.322
16	11.1	1.354	97.9	1.361
17	12.4	1.340	107.0	1.394
18				

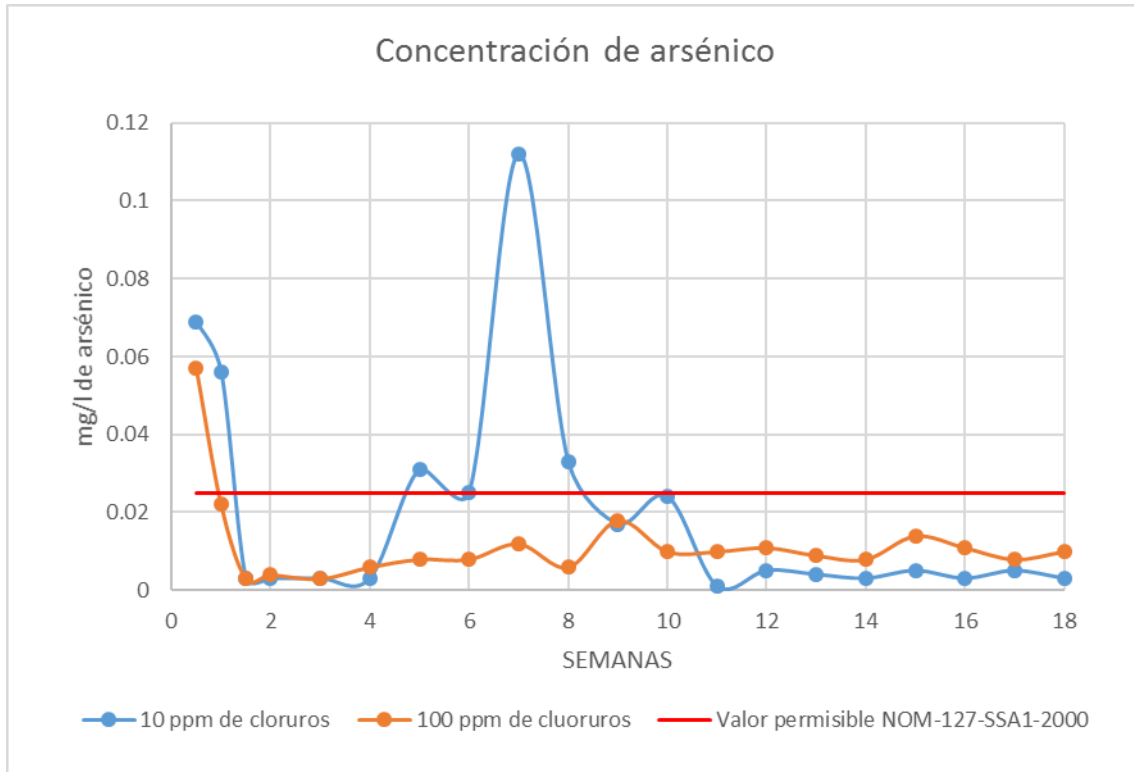
Tabla 18. Concentraciones de la primera válvula de salida. Columnas E y F. (En color rojo se expresan las concentraciones que superan los valores permisibles de acuerdo con la NOM-127-SSA1-2000)

5ta válvula de salida	Columna E		Columna F	
Concentración inicial=	Cl ⁻ (mg/l) = 10		Cl ⁻ (mg/l) = 100	
Concentración inicial=	As (mg/l) = 1.2		As (mg/l) = 1.2	
Semanas	Cl ⁻ (mg/l)	As (mg/l)	Cl ⁻ (mg/l)	As (mg/l)
0	Inicio	Inicio	Inicio	Inicio
0.5	300.0	0.069	267.5	0.057
1	12.8	0.056	97.5	0.022
1.5	11.1	0.003	100.0	0.003
2	11.2	0.003	106.0	0.004
3	11.8	0.003	105.0	0.003
4	11.2	0.003	105.0	0.006
5	12.1	0.031	104.0	0.008
6	11.8	0.025	103.0	0.008
7	11.9	0.112	102.0	0.012
8	12.1	0.033	103.0	0.006
9	11.9	0.017	108.0	0.018
10	11.2	0.024	106.0	0.010
11	11.5	0.001	109.0	0.010
12	11.4	0.005	106.0	0.011
13	11.2	0.004	96.2	0.009
14	12.0	0.003	103.0	0.008
15	11.2	0.005	97.1	0.014
16	10.5	0.003	92.7	0.011
17	11.4	0.005	97.9	0.008
18	12.2	0.003	108.0	0.010

Tabla 19. Concentraciones de la quinta válvula de salida. Columnas E y F. (En color rojo se expresan las concentraciones que superan los valores permisibles de acuerdo con la NOM-127-SSA1-2000)

Estos resultados (véase Tabla 19) indican que las columnas de percolación para la sorción de arsénico son viables en términos de potabilización. Se obtuvieron casi la totalidad de los resultados por debajo del valor permisible para arsénico de acuerdo con la NOM-127-SSA1-2000.

En la Gráfica 2 se puede observar el comportamiento del arsénico en los lixiviados de la quinta válvula de salida durante todo el experimento, para ambas columnas.



Gráfica 2. Concentraciones de As de la quinta válvula de salida. Columnas E y F. (En color rojo se expresa el valor permisible para As de acuerdo con la NOM-127-SSA1-2000)

Mediante la Gráfica 2, se puede concluir que ambas columnas muestran una gran efectividad para la sorción de arsénico. Todas las muestras presentan una reducción de más del 90% de arsénico. En la semana 7, hay un ligero incremento en la concentración de la Columna E; sin embargo, el valor sólo excede 4.5 veces el valor permisible de acuerdo con la NOM-127-SSA1-2000. La Columna E tiene más concentraciones que exceden la norma, pero no es determinante para deducir si la sorción de arsénico, en presencia de cloruros, se da con mayor efectividad a una mayor o menor fuerza iónica. Con estos resultados, se puede concluir que no existe competencia de los sitios de sorción entre arseniatos y cloruros.

Ambas columnas (véase Grafica 2), hasta las 18 semanas de experimento, siguen mostrando resultados efectivos para una potabilización del agua respecto al arsénico, obteniendo la mayor cantidad de resultados por debajo de la norma oficial mexicana.

F⁻ y HCO₃⁻

Para el sistema fluoruros y bicarbonatos, se obtuvieron los siguientes resultados de las concentraciones obtenidas de las muestras recolectadas de la primera y quinta válvula de salida (véase Tablas 20 y 21).

1ra válvula de salida	Columna G			Columna H		
Concentración inicial=	F ⁻ (mg/l) = 2.6			F ⁻ (mg/l) = 2.6		
Concentración inicial=	HCO ₃ ⁻ (mg/l) = 30			HCO ₃ ⁻ (mg/l) = 300		
Semanas	F ⁻ (mg/l)	CO ₃ ²⁻ (mg/l)	HCO ₃ ⁻ (mg/l)	F ⁻ (mg/l)	CO ₃ ²⁻ (mg/l)	HCO ₃ ⁻ (mg/l)
0	Inicio	Inicio	Inicio	Inicio	Inicio	Inicio
0.5	2.70	0.0	463.7	3.95	24.4	667.9
1	3.07	10.9	198.7	4.11	21.7	414.0
1.5	3.42	10.8	138.0	4.29	29.9	364.3
2	3.09	13.6	82.8	4.14	29.8	320.2
3	3.35	15.9	90.4	4.21	38.1	380.8
4	3.35	12.9	78.9	4.17	45.3	401.2
5	5.63	25.9	85.5	3.78	58.2	401.2

Tabla 20. Concentraciones de la primera válvula de salida. Columnas G y H. (En color rojo se expresan las concentraciones que superan el valor permisible de acuerdo con la NOM-127-SSA1-2000 para fluoruros)

5ta válvula de salida	Columna G			Columna H		
Concentración inicial=	F ⁻ (mg/l) = 2.6			F ⁻ (mg/l) = 2.6		
Concentración inicial=	HCO ₃ ⁻ (mg/l) = 30			HCO ₃ ⁻ (mg/l) = 300		
Semanas	F ⁻ (mg/l)	CO ₃ ²⁻ (mg/l)	HCO ₃ ⁻ (mg/l)	F ⁻ (mg/l)	CO ₃ ²⁻ (mg/l)	HCO ₃ ⁻ (mg/l)
0	Inicio	Inicio	Inicio	Inicio	Inicio	Inicio
0.5	1.07	0.0	529.9	0.99	0.0	734.2
1	1.53	0.0	596.2	1.88	0.0	756.3
1.5	2.44	0.0	430.6	3.41	0.0	612.8
2	2.43	8.1	408.5	3.38	0.0	905.3
3	3.21	9.5	355.0	5.05	19.0	571.3
4	3.56	9.7	164.4	5.63	22.6	545.9
5	3.35	12.9	203.9	5.43	32.3	585.3

Tabla 21. Concentraciones de la quinta válvula de salida. Columnas G y H. (En color rojo se expresan las concentraciones que superan el valor permisible de acuerdo con la NOM-127-SSA1-2000 para fluoruros)

Estos resultados (véase Tabla 21) indican que las columnas de percolación para la sorción de fluoruros, en el sistema bicarbonatos y fluoruros, no es un sistema viable; incluso, se puede concluir que la roca caliza libera una cantidad importante en ambas columnas, tanto de fluoruros como de bicarbonatos. De

igual manera, en la Tabla 21 se puede corroborar la propuesta de Saxena *et al.* (2001), que indica que una alta concentración de HCO_3^- (que varía de 350-450 mg/l) favorece la disolución del fluoruro en el agua de minerales ricos en flúor (por ejemplo, la fluorita). La columna H, cuya solución sintética inicial posee una mayor concentración de HCO_3^- comparada con la columna G, lixivia una mayor cantidad de fluoruro al medio.

As y SO_4^{2-}

Para el sistema arsénico y sulfatos, se obtuvieron los siguientes resultados de las concentraciones obtenidas de las muestras recolectadas de la primera y quinta válvula de salida. En las Tablas 22 y 23, se presentan los resultados.

1ra válvula de salida	Columna I		Columna J	
Concentración inicial=	SO_4^{2-} (mg/l) = 80		SO_4^{2-} (mg/l) = 240	
Concentración inicial=	As (mg/l) = 1.2		As (mg/l) = 1.2	
Semanas	SO_4^{2-} (mg/l)	As (mg/l)	SO_4^{2-} (mg/l)	As (mg/l)
0	Inicio	Inicio	Inicio	Inicio
0.5	103.4	0.021	251.4	0.081
1	89.3	0.109	235.1	0.249
1.5	84.7	0.186	213.6	0.258
2	75.2	0.203	229.9	0.376
3	74.7	0.493	242.3	0.520
4	74.6	0.459	218.2	0.672
5	62.1	0.585	199.1	0.712
6	61.5	0.684	210.0	0.996
7	70.4	0.683	218.1	1.137
8	66.4	0.969	211.8	1.233
9	64.9	0.515	198.9	0.817
10	71.3	0.651	196.5	0.849
11	85.0	0.698	171.7	0.783
12	65.7	0.706	196.0	0.751
13	68.0	0.608	208.7	0.753
14	69.5	0.757	215.6	0.973
15	67.7	0.796	196.4	0.950
16	66.8	0.948	204.0	0.991
17	62.5	1.086	201.1	1.237
18	65.4	1.209	202.6	1.351

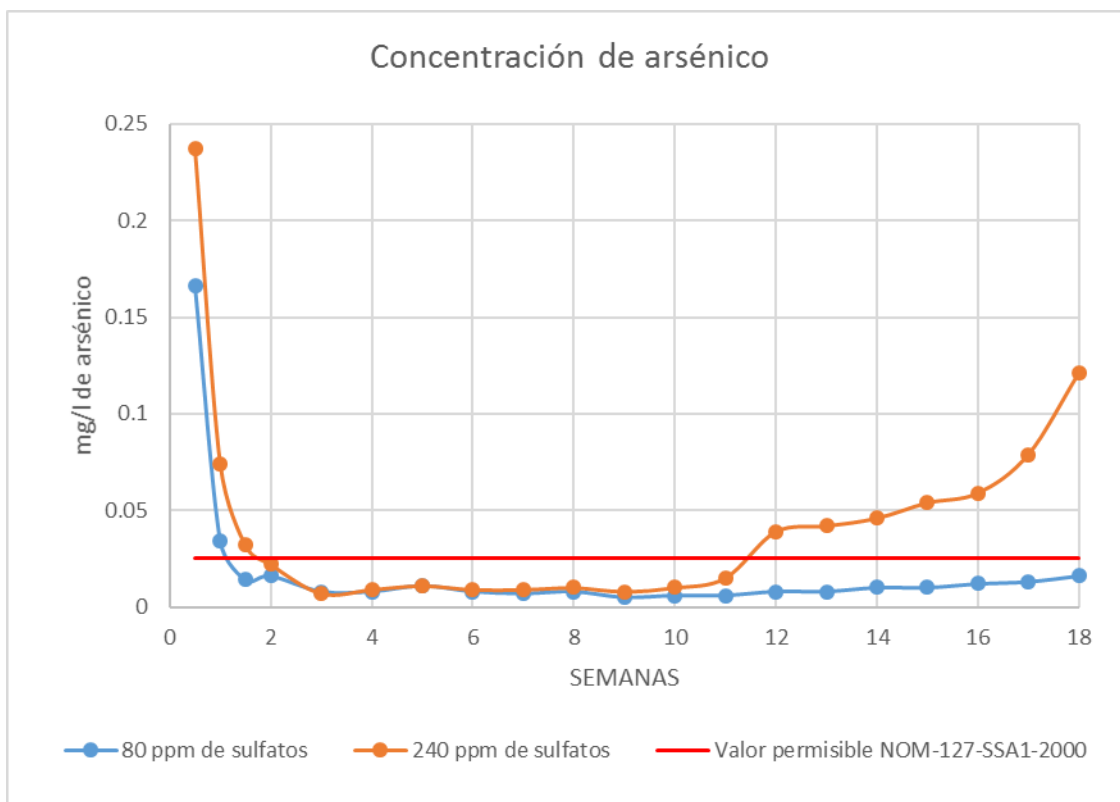
Tabla 22. Concentraciones de la primera válvula de salida. Columnas I y J. (En color rojo se expresan las concentraciones que superan los valores permisibles de acuerdo con la NOM-127-SSA1-2000)

5ta válvula de salida	Columna I		Columna J	
Concentración inicial=	SO ₄ ²⁻ (mg/l) = 80		SO ₄ ²⁻ (mg/l) = 240	
Concentración inicial=	As (mg/l) = 1.2		As (mg/l) = 1.2	
Semanas	SO ₄ ²⁻ (mg/l)	As (mg/l)	SO ₄ ²⁻ (mg/l)	As (mg/l)
0	Inicio	Inicio	Inicio	Inicio
0.5	196.8	0.166	336.4	0.237
1	129.4	0.034	302.3	0.074
1.5	87.6	0.014	247.3	0.032
2	85.6	0.016	247.7	0.022
3	79.4	0.008	241.8	0.007
4	77.1	0.008	230.4	0.009
5	69.9	0.011	211.7	0.011
6	69.3	0.008	208.8	0.009
7	72.2	0.007	216.8	0.009
8	64.7	0.008	216.1	0.010
9	71.1	0.005	214.7	0.008
10	64.4	0.006	210.1	0.010
11	67.9	0.006	206.4	0.015
12	65.6	0.008	207.1	0.039
13	70.7	0.008	200.2	0.042
14	67.8	0.010	208.3	0.046
15	70.8	0.010	204.0	0.054
16	70.7	0.012	213.1	0.059
17	68.3	0.013	205.0	0.079
18	70.1	0.016	208.1	0.121

Tabla 23. Concentraciones de la quinta válvula de salida. Columnas I y J. (En color rojo se expresan las concentraciones que superan los valores permisibles de acuerdo con la NOM-127-SSA1-2000)

Estos resultados (véase Tabla 23) indican que las columnas de percolación para la sorción de arsénico, en presencia de sulfatos, son viables.

En la Gráfica 3 se puede observar el comportamiento del arsénico en los lixiviados de la quinta válvula de salida durante todo el experimento, para ambas columnas (Columna I y J).



Gráfica 3. Concentraciones de As de la quinta válvula de salida. Columnas I y J. (En color rojo se expresa el valor permisible para As de acuerdo con la NOM-127-SSA1-2000)

Mediante la Gráfica 3, se puede concluir que ambas columnas muestran una gran efectividad para la sorción de arsénico. Todas las muestras presentan una reducción de más del 80% de arsénico. A partir de la segunda semana, ambas columnas presentan concentraciones por debajo de la norma; sin embargo, la Columna J, desde la doceava semana, comienza a superar los límites permisibles de acuerdo con la NOM-127-SSA1-2000. Este incremento en la concentración de arsénico para la Columna J sugiere que la sorción de este metaloide, en presencia de sulfatos, se da con mayor efectividad a una menor concentración de sulfatos. El valor de arsénico en la dieciochoava semana para la Columna J, supera aproximadamente 5 veces el valor permisible de la norma.

Con estos resultados (véase Gráfica 3 y Tabla 23), se puede concluir que existe competencia por los sitios de sorción entre arseniatos y sulfatos, ya que hasta la semana dieciocho se sigue sorbiendo el anión sulfato para ambas columnas, al ser comparado con las concentraciones iniciales del experimento.

As y HCO₃⁻

Para el sistema arsénico y bicarbonatos, se obtuvieron los siguientes resultados de las concentraciones obtenidas de las muestras recolectadas de la primera y quinta válvula de salida. En las Tablas 24 y 25, se presentan los resultados.

1er válvula de salida	Columna K			Columna L		
Concentración inicial=	HCO ₃ ⁻ (mg/l) = 30			HCO ₃ ⁻ (mg/l) = 300		
Concentración inicial=	As (mg/l) = 1.2			As (mg/l) = 1.2		
Semanas	HCO ₃ ⁻ (mg/l)	CO ₃ ²⁻ (mg/l)	As (mg/l)	HCO ₃ ⁻ (mg/l)	CO ₃ ²⁻ (mg/l)	As (mg/l)
0	Inicio	Inicio	Inicio	Inicio	Inicio	Inicio
0.5	309.1	0.0	0.125	535.5	21.7	0.333
1	253.9	8.1	0.141	679.0	24.4	0.459
1.5	121.4	21.7	0.332	717.7	27.1	0.944
2	171.1	21.7	0.376	389.2	29.9	0.826
3	154.8	25.0	0.638	668.2	47.6	1.293
4	164.4	29.1	0.895	328.8	51.7	1.540
5	141.4	35.6	1.012	434.1	54.9	1.414
6	113.9	13.2	1.048	348.6	39.6	1.500
7	101.7	16.1	1.176	360.7	41.9	1.399
8	105.5	12.9	1.177	329.7	38.9	1.407
9	63.0	16.3	0.838	338.1	42.4	1.037
10	76.3	16.3	0.879	364.7	39.1	0.942
11	86.2	13.0	0.869	384.6	32.6	0.935
12	93.4	12.2	0.851	376.6	27.6	1.019
13	84.0	18.4	0.844	392.1	39.8	1.242
14	87.8	21.6	1.037	345.0	30.8	1.185
15	80.1	27.3	1.102	357.4	30.3	1.147
16	56.4	18.5	1.042	370.1	27.8	1.138
17	64.2	15.2	1.214	340.5	31.2	1.258
18	70.1	16.3	1.286	366.1	28.4	1.321

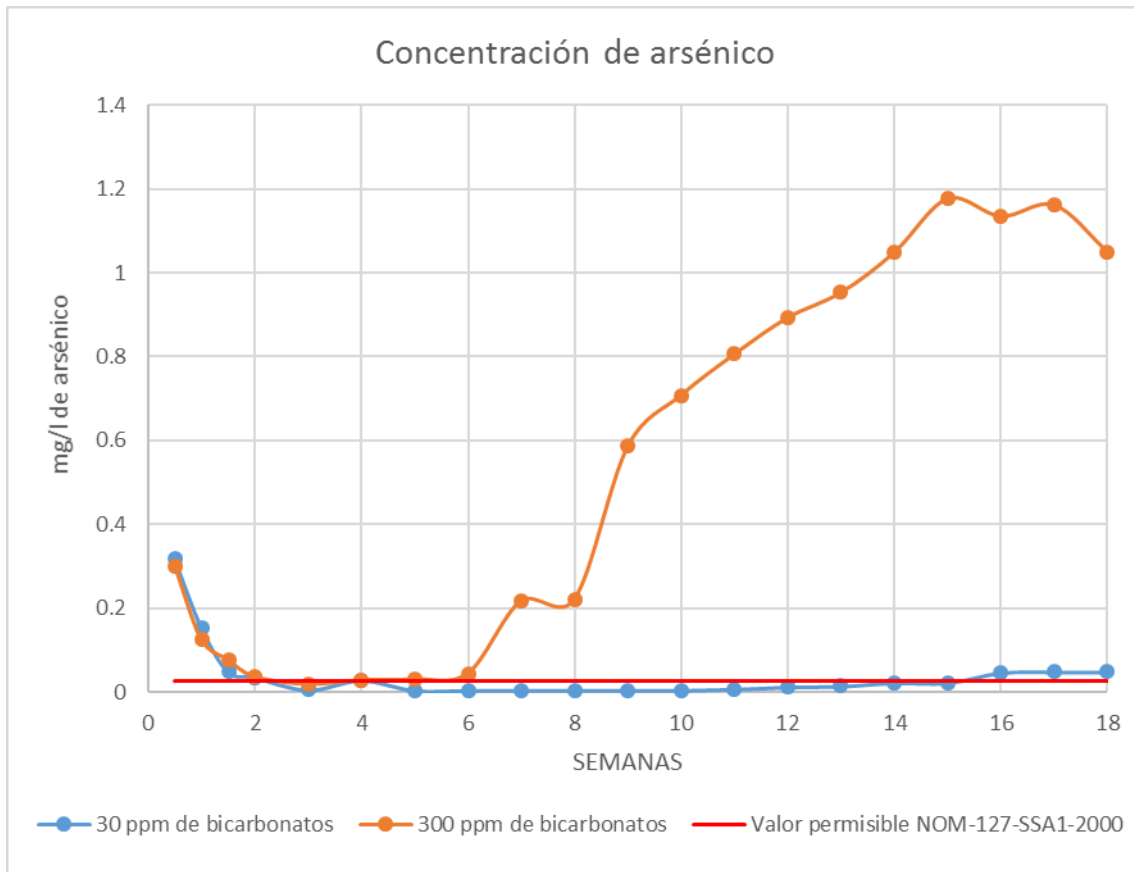
Tabla 24. Concentraciones de la primera válvula de salida. Columnas K y L. (En color rojo se expresan las concentraciones que superan el valor permisible de acuerdo con la NOM-127-SSA1-2000 para arsénico)

5ta válvula de salida	Columna K			Columna L		
Concentración inicial=	HCO ₃ ⁻ (mg/l) = 30			HCO ₃ ⁻ (mg/l) = 300		
Concentración inicial=	As (mg/l) = 1.2			As (mg/l) = 1.2		
Semanas	HCO ₃ ⁻ (mg/l)	CO ₃ ²⁻ (mg/l)	As (mg/l)	HCO ₃ ⁻ (mg/l)	CO ₃ ²⁻ (mg/l)	As (mg/l)
0	Inicio	Inicio	Inicio	Inicio	Inicio	Inicio
0.5	563.1	0.0	0.317	673.5	0.0	0.300
1	574.1	0.0	0.154	667.9	0.0	0.125
1.5	369.9	0.0	0.049	679.0	27.1	0.076
2	452.7	10.9	0.035	706.6	24.4	0.036
3	438.9	12.7	0.005	729.4	31.7	0.018
4	157.8	12.9	0.028	585.3	22.6	0.028
5	322.2	19.4	0.004	519.6	38.8	0.030
6	221.2	13.2	0.004	499.4	26.4	0.044
7	242.7	6.4	0.004	518.2	35.5	0.217
8	224.2	13.0	0.004	448.4	32.4	0.221
9	126.0	6.5	0.004	364.7	39.1	0.586
10	139.2	13.0	0.004	397.8	39.1	0.708
11	126.0	13.0	0.007	450.9	26.1	0.806
12	143.2	6.1	0.012	435.7	27.6	0.893
13	149.4	6.1	0.014	466.8	30.6	0.953
14	131.7	6.2	0.022	395.2	18.5	1.049
15	138.6	6.1	0.022	394.3	24.2	1.177
16	90.9	6.2	0.046	395.2	21.6	1.135
17	133.4	6.0	0.048	410.4	22.7	1.162
18	120.5	6.4	0.048	396.8	25.5	1.050

Tabla 25. Concentraciones de la quinta válvula de salida. Columnas K y L. (En color rojo se expresan las concentraciones que superan el valor permisible de acuerdo con la NOM-127-SSA1-2000 para arsénico)

Estos resultados (véase Tabla 25) indican que las columnas de percolación para la sorción de arsénico no son viables para altas concentraciones de bicarbonatos; sin embargo, muestran resultados alentadores para bajas concentraciones del anión bicarbonato.

En la gráfica 4 se puede observar el comportamiento del arsénico en los lixiviados de la quinta válvula de salida durante todo el experimento, para ambas columnas (Columna K y L).



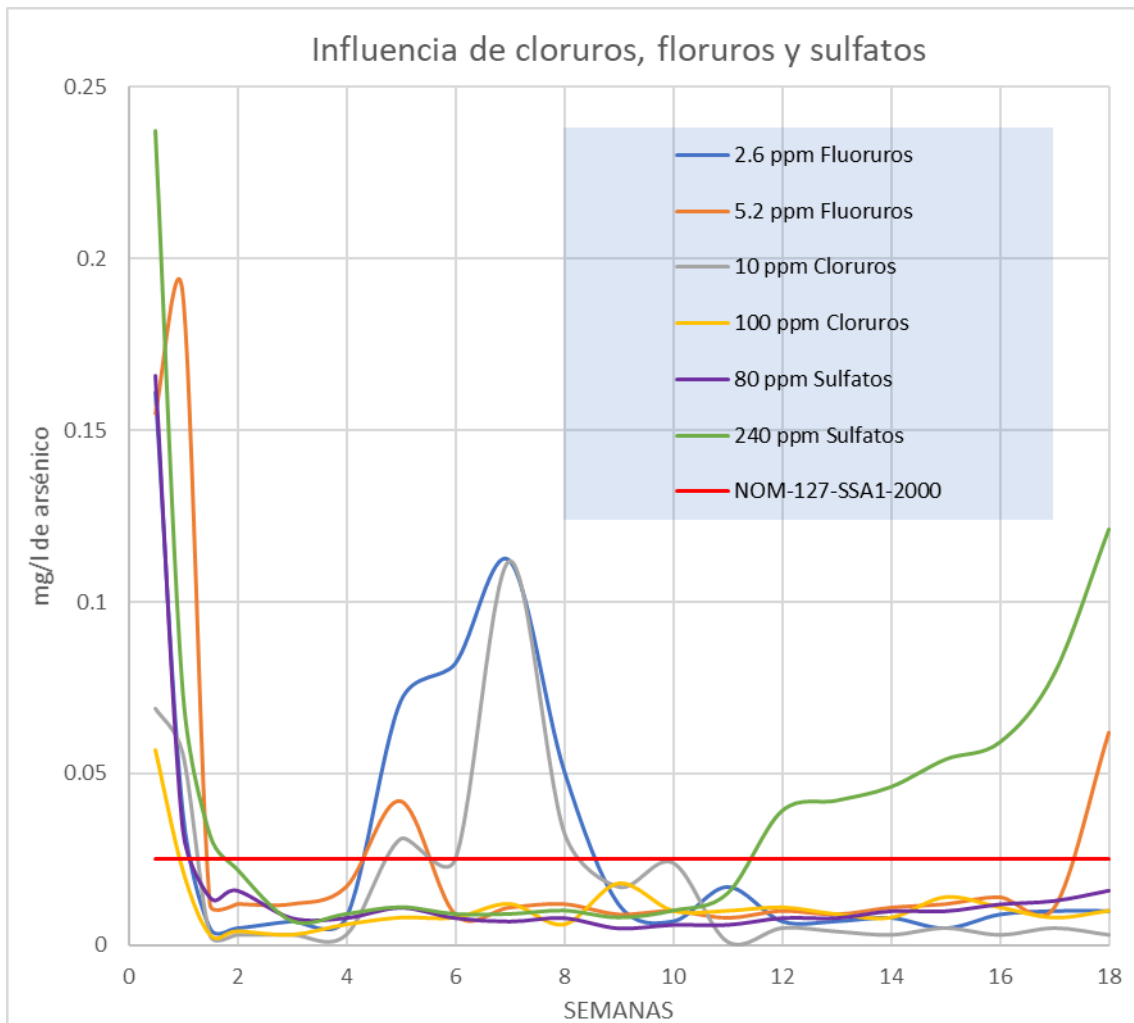
Gráfica 4. Concentraciones de As de la quinta válvula de salida. Columnas K y L. (En color rojo se expresa el valor permisible para As de acuerdo con la NOM-127-SSA1-2000)

Mediante la gráfica 4, se puede concluir que, a partir de la séptima semana, la Columna L presenta un aumento en las concentraciones de arsénico. Este incremento en la concentración de arsénico para la Columna L sugiere que la sorción de este metaloide, en presencia de bicarbonatos, se da con mayor efectividad a una menor fuerza iónica. Con estos resultados, se puede concluir que la sorción de arseniato aumenta al disminuir la alcalinidad, lo que indicaría la posible competencia por los sitios de sorción entre los aniones arseniato, carbonato y bicarbonato.

Existe también la hipótesis de que a mayor concentración de (bi)carbonatos se favorezca el proceso de precipitación de la calcita (efecto del ion común), y por lo tanto la coprecipitación del ion arseniato, que, al formar enlaces iónicos, resulte ser una especie más móvil comparada con los enlaces covalentes relacionados a un proceso de quimisorción.

Comparación entre los sistemas As y F⁻, As y Cl⁻ y As y SO₄²⁻

En la Gráfica 5 se muestra la comparación de los 6 sistemas (As y F⁻, As y Cl⁻ y As y SO₄²⁻, con ambas concentraciones) con la finalidad de conocer la influencia de los iones presentes en el proceso de remoción de arsénico mediante roca caliza.



Gráfica 5. Concentraciones de As de la quinta válvula de salida. Columnas C, D, E, F, I y J. (En color rojo se expresa el valor permisible para As de acuerdo con la NOM-127-SSA1-2000)

Los seis sistemas, de acuerdo con la Gráfica 5, presentan concentraciones de As que superan la NOM-127-SSA1-2000 en el primer muestreo (0.5 semanas),

lo cual puede deberse al As propio de la roca caliza que es lixiviado con el agua sintética. Posterior a la segunda semana de muestreo, el sistema con mayor número de muestras que superan la NOM-127-SSA1-2000 es a 240 ppm de sulfatos, con 7; seguido del sistema a 2.6 ppm de fluoruros, con 4; después el sistema a 10 ppm de cloruros, con 3; y, por último, el sistema a 5.2 ppm de fluoruros, con 2. Los demás sistemas (100 ppm de cloruros y 80 ppm de sulfatos) no presentan concentraciones que superen la NOM-127-SSA1-2000 después de la segunda semana.

La única evidencia clara por la competencia de los sitios de sorción sería para el sistema a 240 ppm de sulfatos, ya que, a partir de la duodécima semana, se muestra una tendencia creciente respecto a la concentración de arsénico. Los sistemas a 2.6 ppm de fluoruros, a 10 ppm de cloruros y a 5.2 ppm de fluoruros, con muestras que superan la norma oficial mexicana de agua para consumo humano, poseen altibajos que podrían deberse al proceso secundario de coprecipitación de As y no al proceso principal de quimisorción, sin ser una prueba contundente de competencia por los sitios de sorción por parte de cloruros y fluoruros.

Caracterización y análisis de roca caliza después de los experimentos de sorción en columna

DRX

Mediante los difractogramas obtenidos de todas las columnas (Columna A, B, C, D, E, F, G, H, I, J, K y L), se concluye que los minerales presentes en todas las muestras son: calcita y cuarzo (véase Anexo IV).

FRX

A continuación, se presentan los resultados del análisis químico cuantitativo por Fluorescencia de rayos X de todas las columnas de sorción.

	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	PxC	Suma
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
Columna A	9.658	0.097	1.657	0.773	0.019	0.451	47.912	0.104	0.330	0.050	39.150	100.201
Columna B	9.655	0.096	1.669	0.795	0.018	0.448	47.854	0.119	0.334	0.049	39.210	100.247
Columna C	10.730	0.106	1.817	0.833	0.021	0.508	47.158	0.132	0.340	0.048	38.700	100.393
Columna D	10.111	0.095	1.817	0.812	0.019	0.468	47.433	0.117	0.340	0.050	38.940	100.202
Columna E	10.130	0.100	1.773	0.798	0.018	0.479	47.638	0.133	0.344	0.051	38.800	100.264
Columna F	8.640	0.080	1.502	0.719	0.018	0.423	48.866	0.117	0.298	0.052	39.640	100.355
Columna G	10.757	0.100	1.855	0.960	0.022	0.462	46.974	0.122	0.372	0.051	38.550	100.225
Columna H	10.658	0.107	1.941	1.014	0.023	0.472	46.920	0.118	0.417	0.050	38.520	100.240
Columna I	10.446	0.084	1.595	0.774	0.021	0.444	47.465	0.111	0.318	0.046	38.930	100.234
Columna J	10.858	0.114	1.958	0.914	0.021	0.479	46.916	0.134	0.398	0.046	38.850	100.688
Columna K	11.172	0.114	2.204	1.034	0.022	0.496	46.407	0.147	0.452	0.052	38.080	100.180
Columna L	10.281	0.106	1.798	0.865	0.021	0.437	47.272	0.153	0.383	0.051	38.770	100.137

Tabla 26. Resultados del análisis químico cuantitativo por Fluorescencia de rayos X para elementos mayores de cada columna de percolación.

En la Tabla 27, se muestran los resultados del análisis semicuantitativo sin pérdida por calcinación.

	SO ₃	S	F	Cl	As ₂ O ₃	As	As	As
	%	%	%	%	%	%	mg/kg	mg/kg
Columna A	0.1885	0.075	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.*
Columna B	0.1827	0.073	n.d.	0.0070	0.0046	0.003	35	17*
Columna C	0.2151	0.086	n.d.	n.d.	0.0422	0.032	320	162*
Columna D	0.2094	0.084	n.d.	n.d.	0.0436	0.033	330	166*
Columna E	0.2111	0.085	n.d.	0.0140	0.0413	0.031	313	158*
Columna F	0.1896	0.076	n.d.	n.d.	0.0411	0.031	311	154*
Columna G	0.2196	0.088	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.*
Columna H	0.2148	0.086	n.d.	n.d.	0.0058	0.004	44	23*
Columna I	0.2216	0.089	n.d.	n.d.	0.0344	0.026	261	131*
Columna J	0.2338	0.094	n.d.	n.d.	0.0313	0.024	237	120*
Columna K	0.2150	0.086	n.d.	n.d.	0.0263	0.020	199	102*
Columna L	0.2113	0.085	n.d.	n.d.	0.0092	0.007	70	35*

Tabla 27. Resultados del análisis químico semi-cuantitativo por Fluorescencia de rayos X, sin pérdida por calcinación, para cada columna de percolación. *Valores que incluyen pérdida por calcinación. (n.d.=no detectable)

De acuerdo con los resultados reportados para arsénico en la Tabla 27, en ppm o mg/kg, para las columnas A, B, G y H, es posible deducir que muestran bajas concentraciones comparadas con las demás columnas, debido a que éstas no fueron utilizadas para sorber dicho elemento; el arsénico registrado en estas columnas sería propio de la roca caliza de origen.

Para el caso de las Columnas C y D, que pertenecen al sistema arsénico y fluoruros, y las Columnas E y F, pertenecientes al sistema arsénico y cloruros, se puede observar (véase Tabla 27) que los valores reportados para arsénico, tanto con pérdida como sin pérdida por calcinación, registran las más altas concentraciones.

Al comparar las concentraciones de arsénico entre las Columnas K y L, que corresponden al sistema arsénico y bicarbonatos, se puede notar que existe una diferencia sustancial, lo cual corrobora que la sorción de arsénico se favorece a una baja alcalinidad.

Las concentraciones de arsénico con y sin pérdida por calcinación registrados en la Tabla 27, podrían confirmar la hipótesis de que los aniones sulfato (las columnas I y J, que corresponden al sistema arsénico y sulfatos, son las que mayor contenido de azufre tienen), bicarbonatos y carbonatos (las columnas K y L, que corresponden al sistema arsénico y bicarbonatos, son las que menor contenido de arsénico tienen) compiten por los sitios de sorción con el anión arseniato.

Microsonda electrónica de barrido (EPMA)

La roca caliza de la parte superior de cada columna (zona de mayor contacto con el agua sintética) fue sometida a un proceso de secado a temperatura ambiente. Las muestras no fueron sometidas a ningún proceso de molienda, conservando su tamaño original de 0.5 a 1.41 mm (debido a que los procesos de remoción suceden en la superficie). Fueron colocadas en briquetas de resina epóxica, las cuales fueron pulidas y recubiertas con grafito. De esta manera, las briquetas fueron analizadas mediante una Microsonda Electrónica de Barrido.

Las imágenes de composición elemental (CP) se formaron con electrones retrodispersados, con un voltaje de aceleración de 20 kV y una corriente de 2.0×10^{-8} A. Los mapeos de distribución elemental se realizaron utilizando espectrómetros de longitud de onda de energía dispersiva de rayos X (WDS) y estándares externos; con un voltaje de aceleración de 20 kV, una corriente de 2.0×10^{-8} A y un diámetro de haz de 1 micra.

A continuación, se presentan las imágenes de composición elemental (CP) y los mapeos elementales para aluminio (Al), arsénico (As), calcio (Ca), hierro (Fe), potasio (K), magnesio (Mg), azufre (S) y silicio (Si), obtenidos en la Microsonda Electrónica de Barrido de las Columnas C, D, E, F, I, J, K y L.

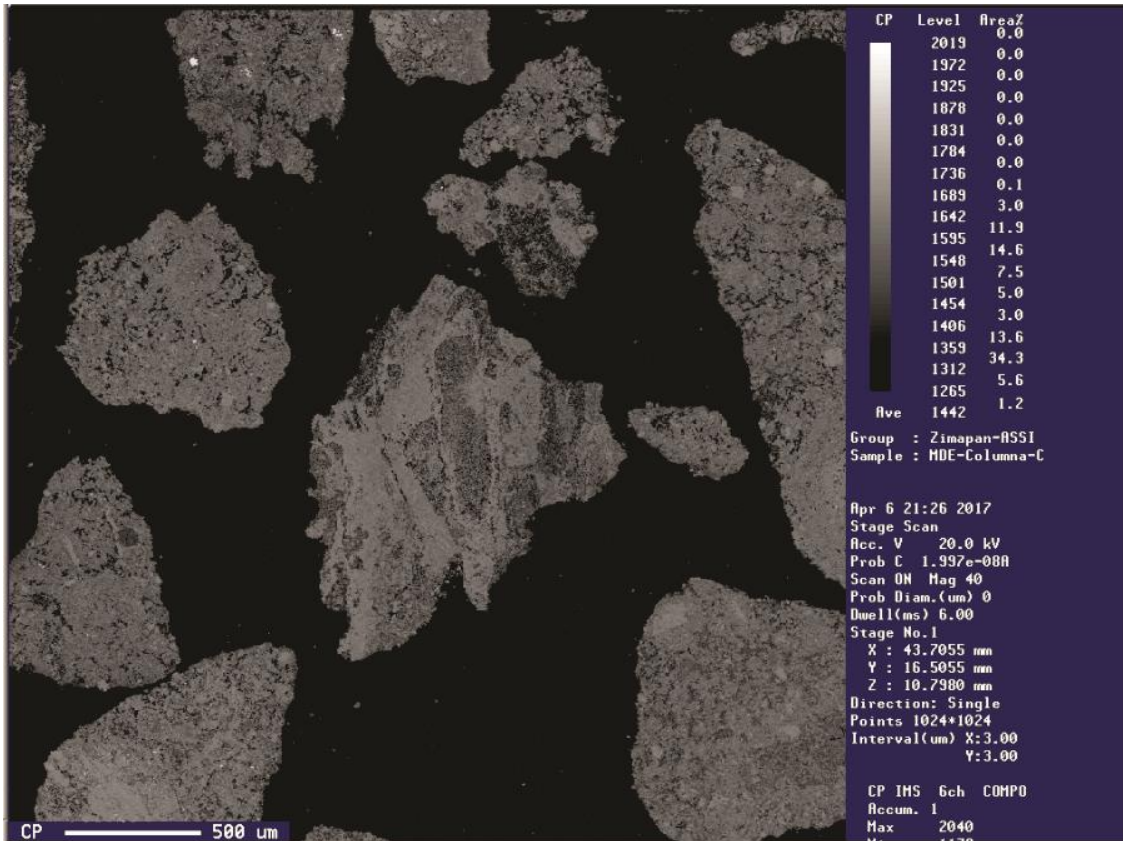


Figura 20. Micrografía de la Columna C.

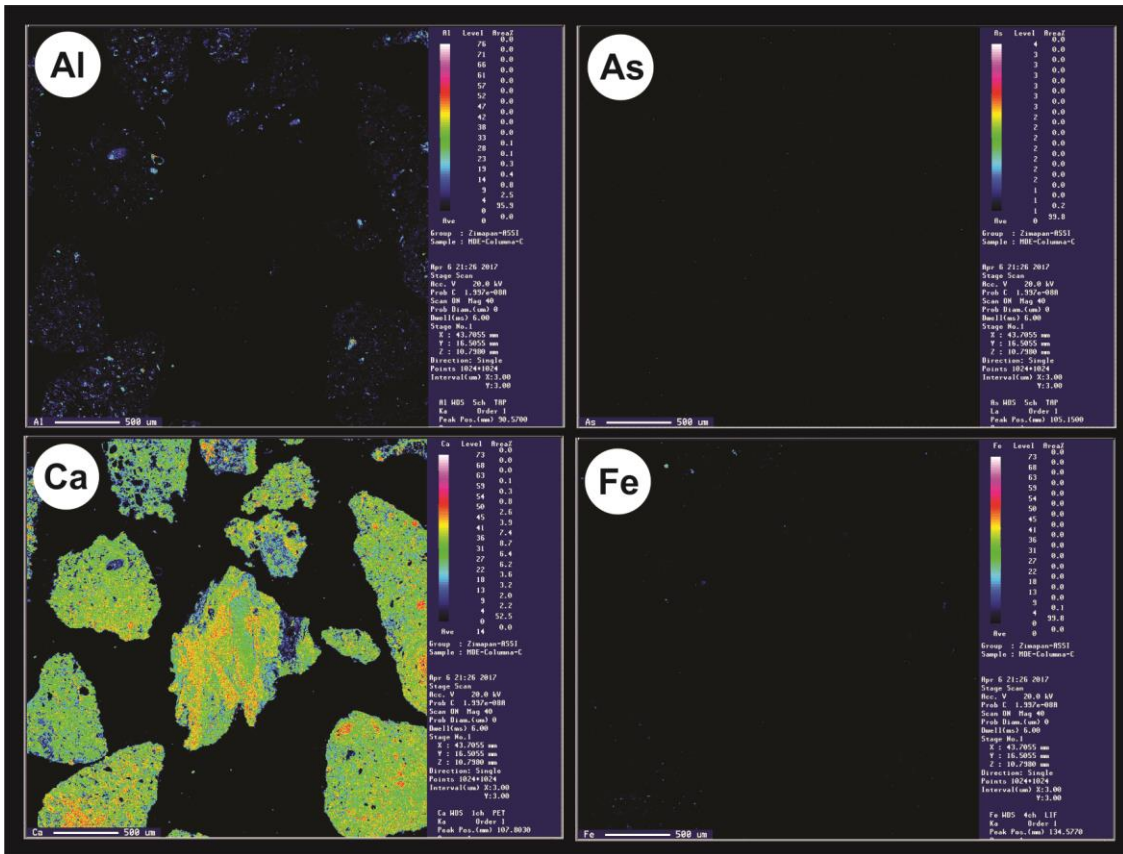


Figura 21. Mapeo elemental de Al, As, Ca y Fe. Columna C.

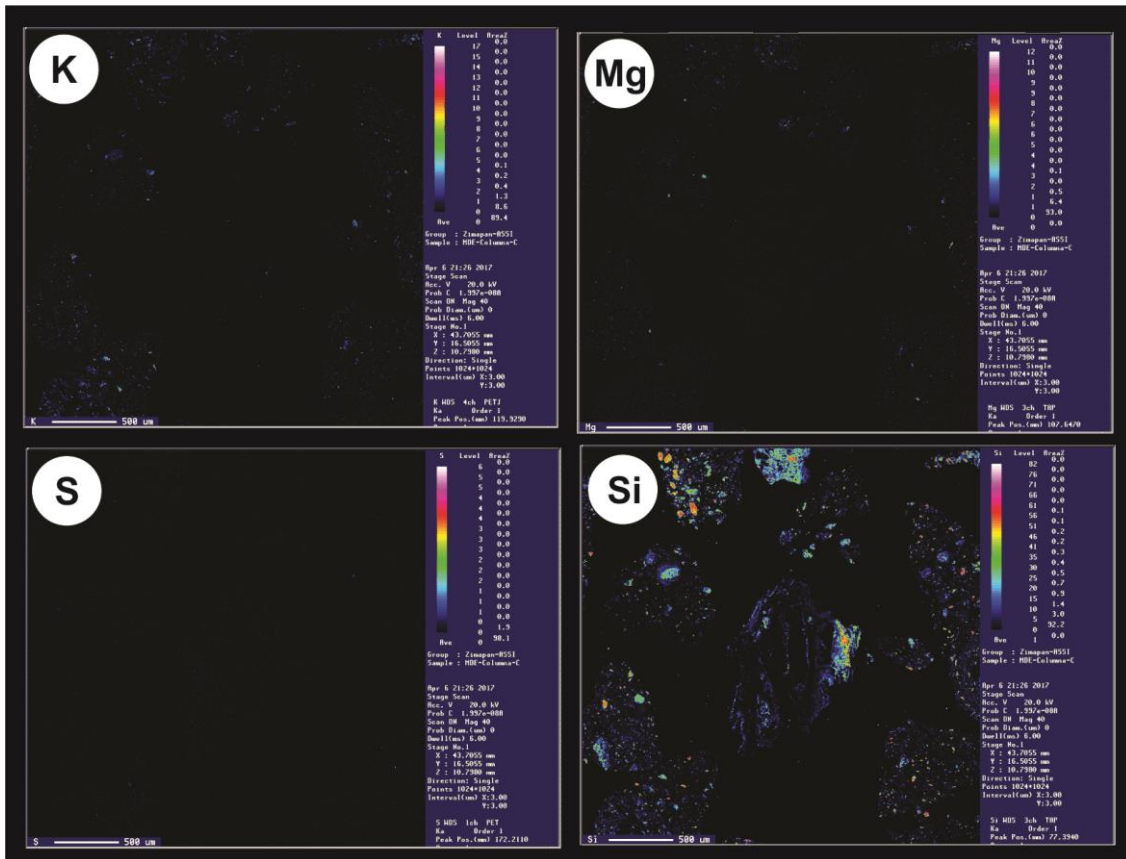


Figura 22. Mapeo elemental de K, Mg, S y Si. Columna C.

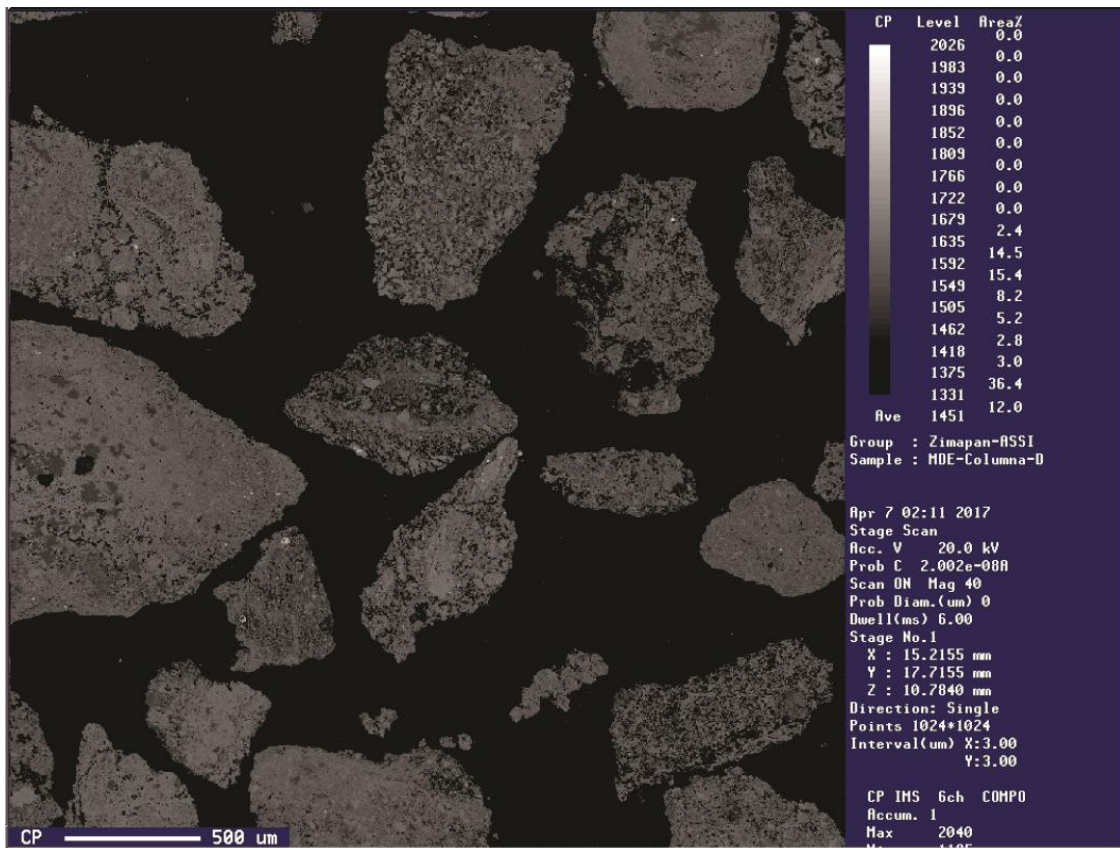


Figura 23. Micrografía de la Columna D.

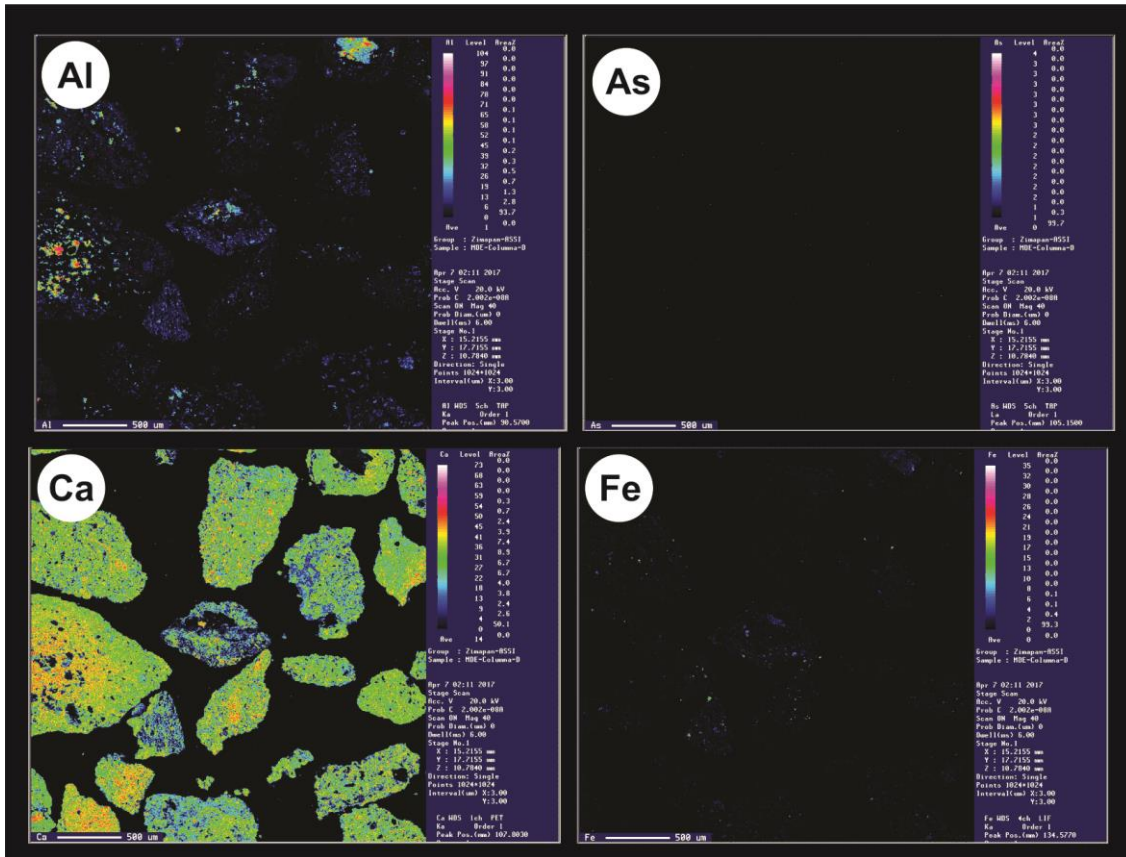


Figura 24. Mapeo elemental de Al, As, Ca y Fe. Columna D.

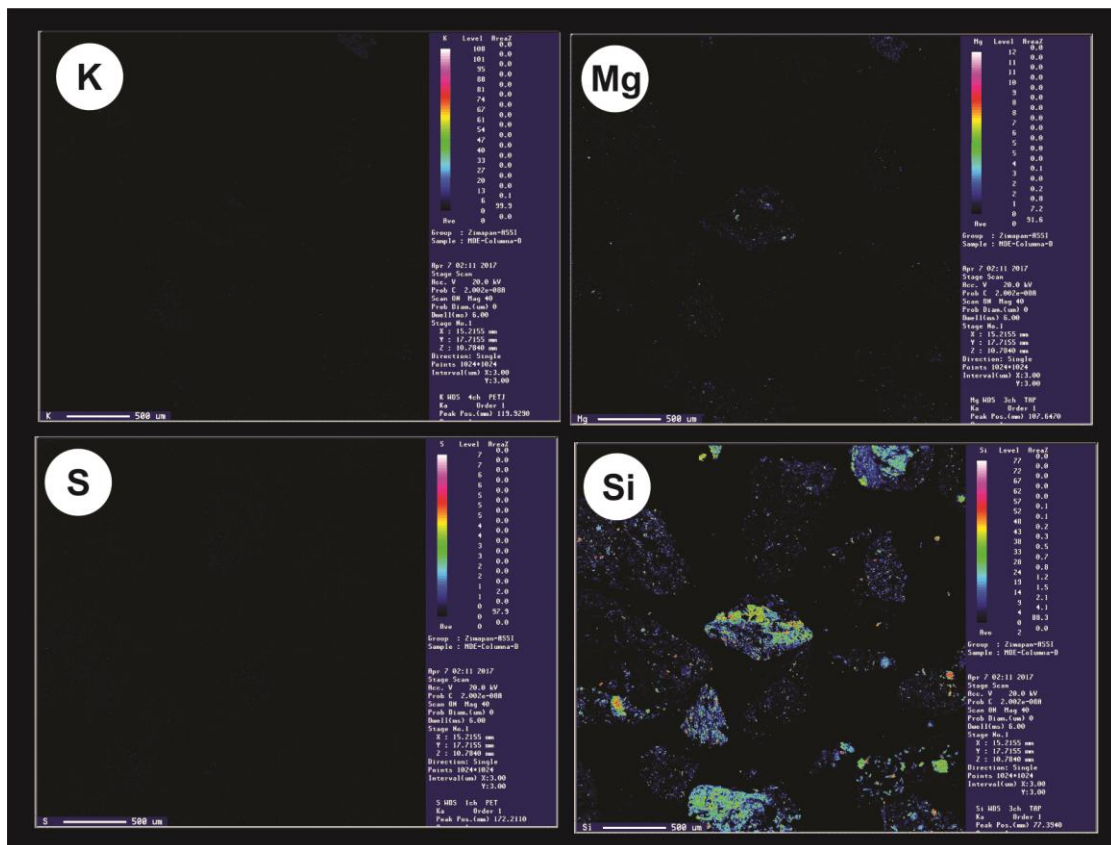


Figura 25. Mapeo elemental de K, Mg, S y Si. Columna D.

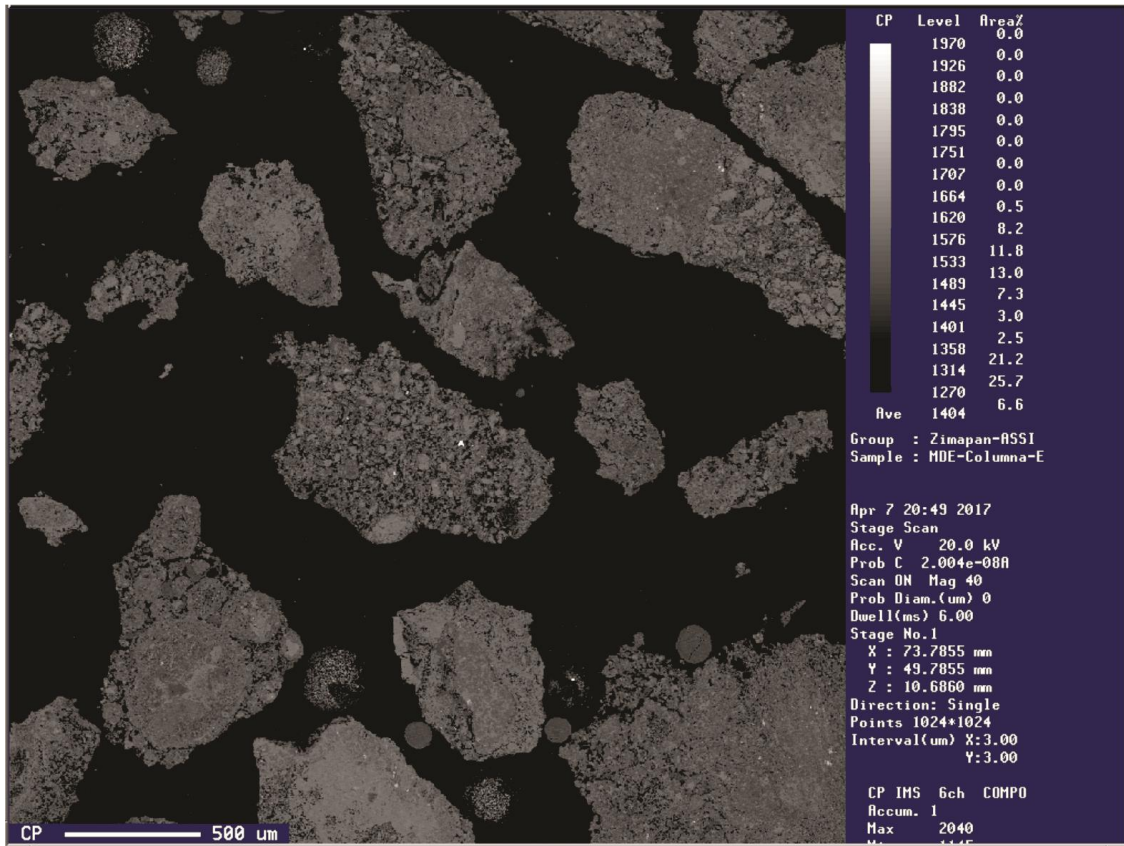


Figura 26. Micrografía de la Columna E.

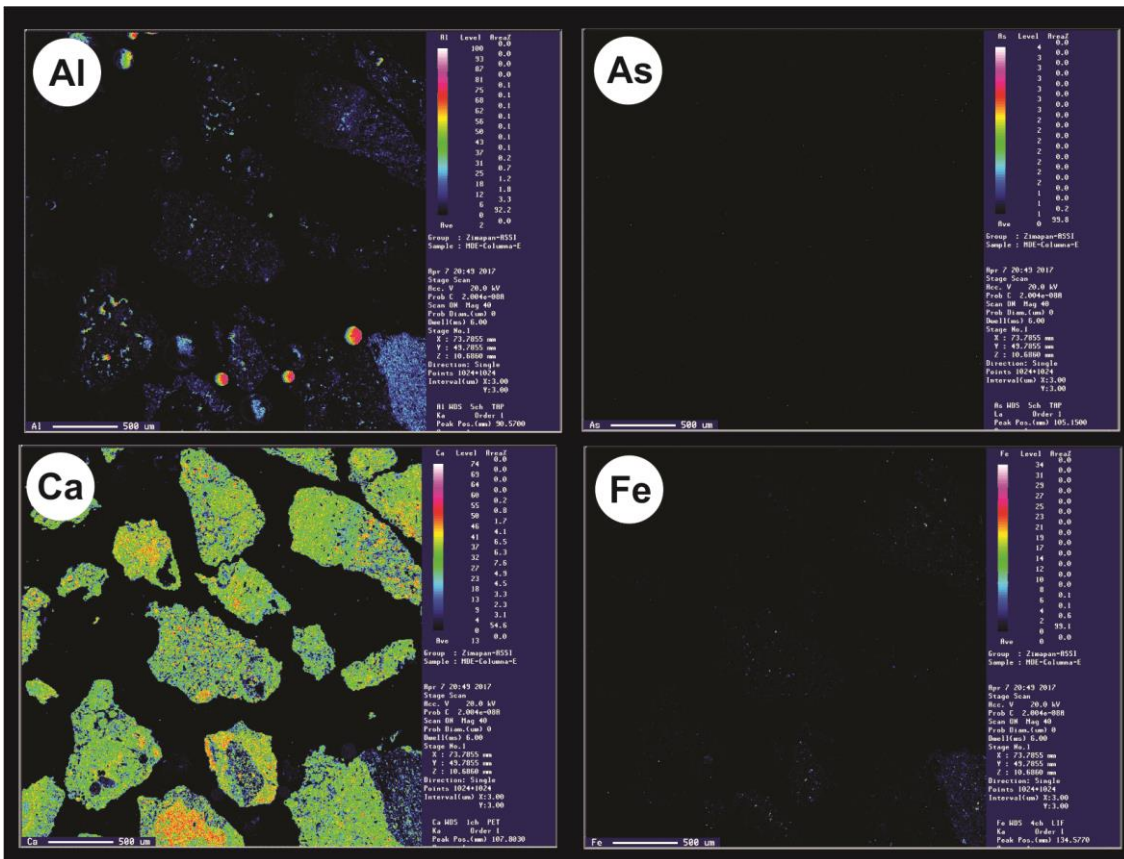


Figura 27. Mapeo elemental de Al, As, Ca y Fe. Columna E.

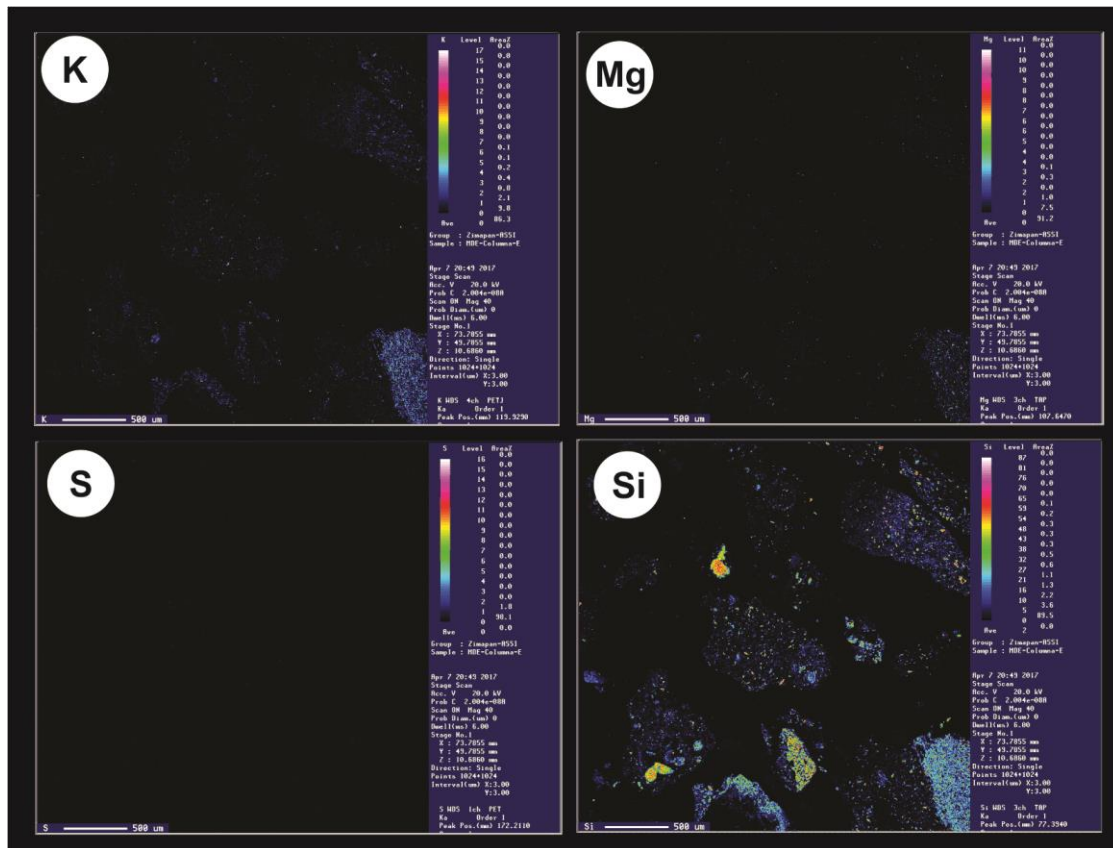


Figura 28. Mapeo elemental de K, Mg, S y Si. Columna E.

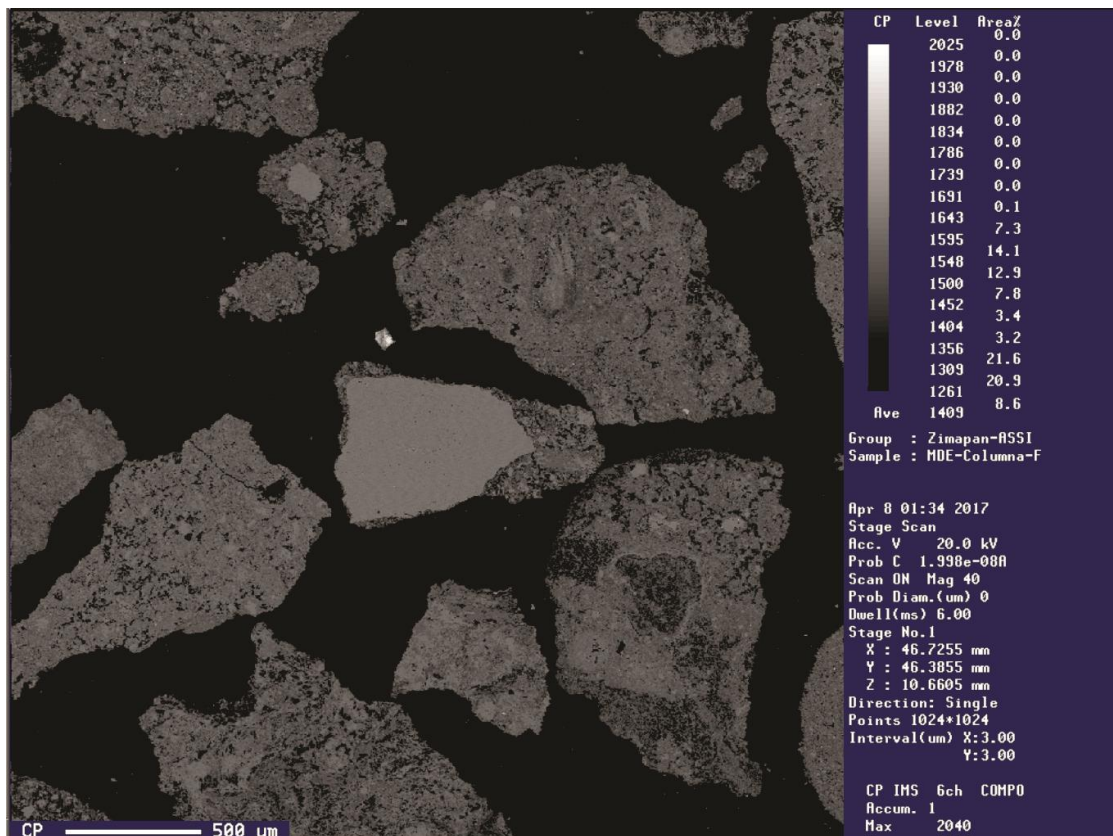


Figura 29. Micrografía de la Columna F.

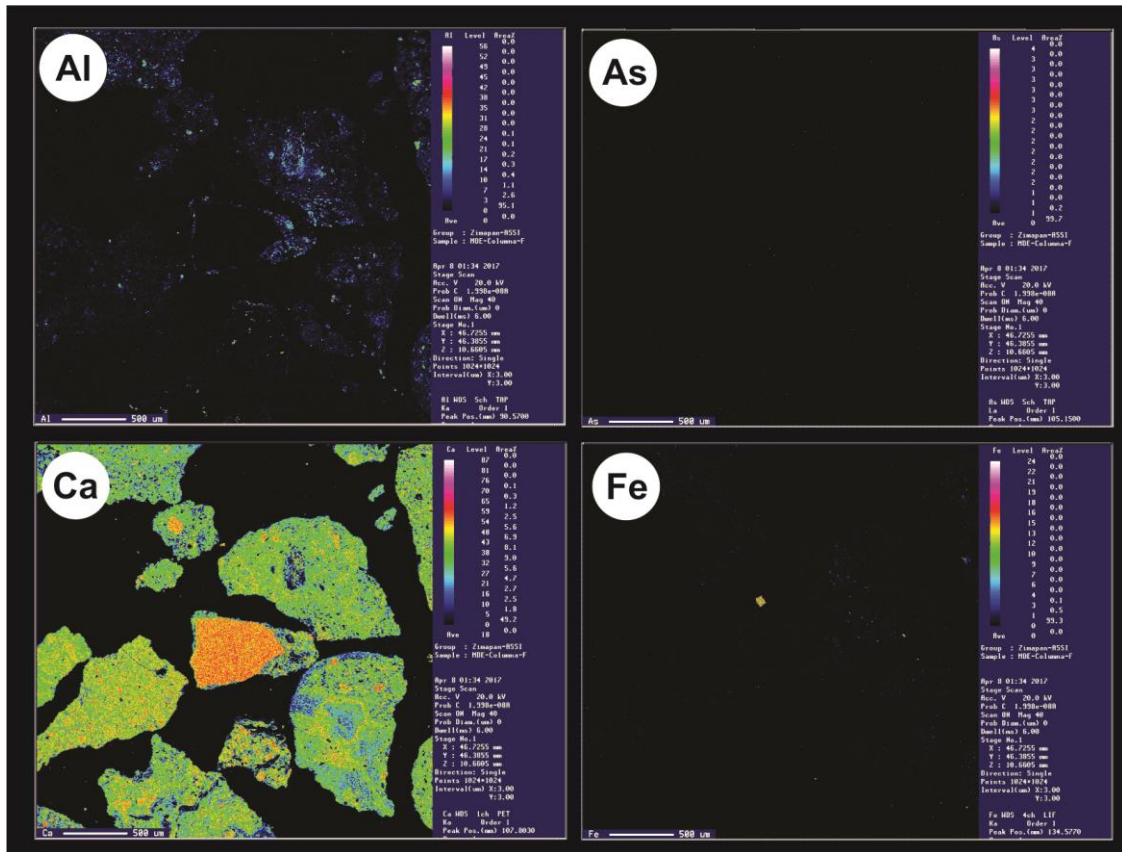


Figura 30. Mapeo elemental de Al, As, Ca y Fe. Columna F.

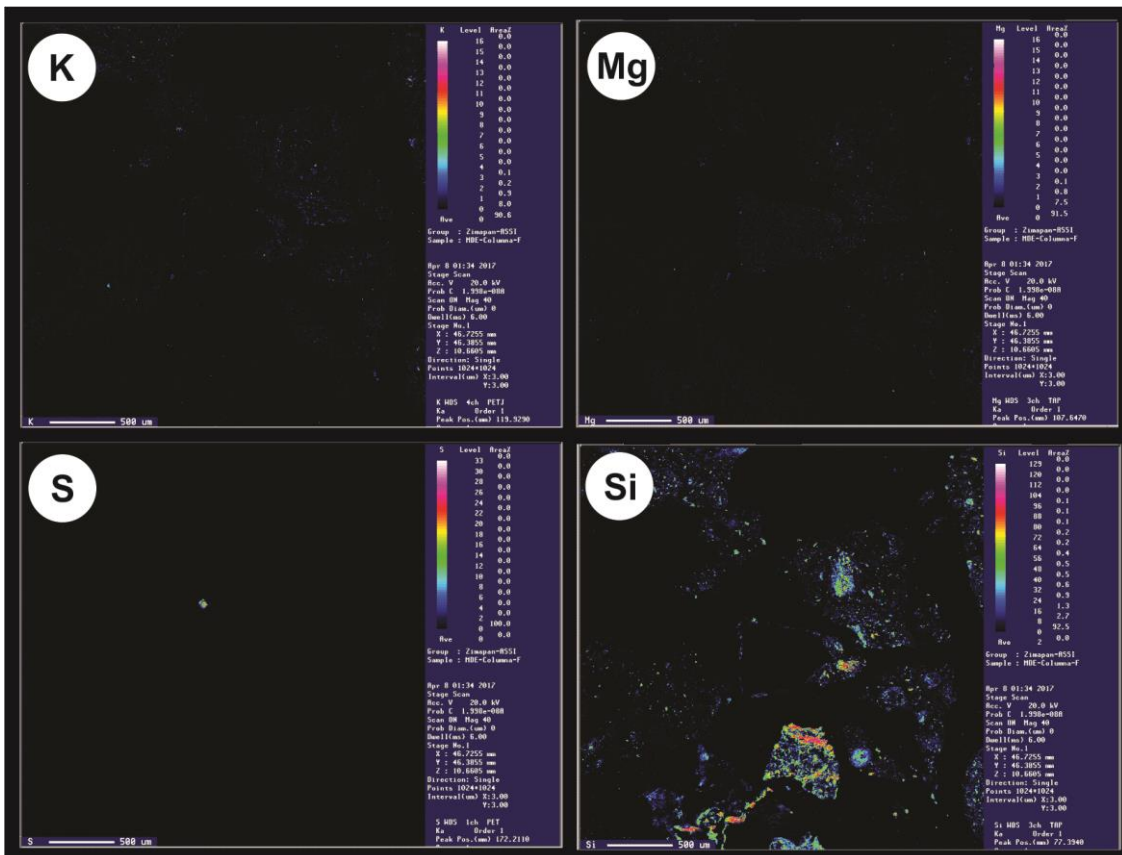


Figura 31. Mapeo elemental de K, Mg, S y Si. Columna F.

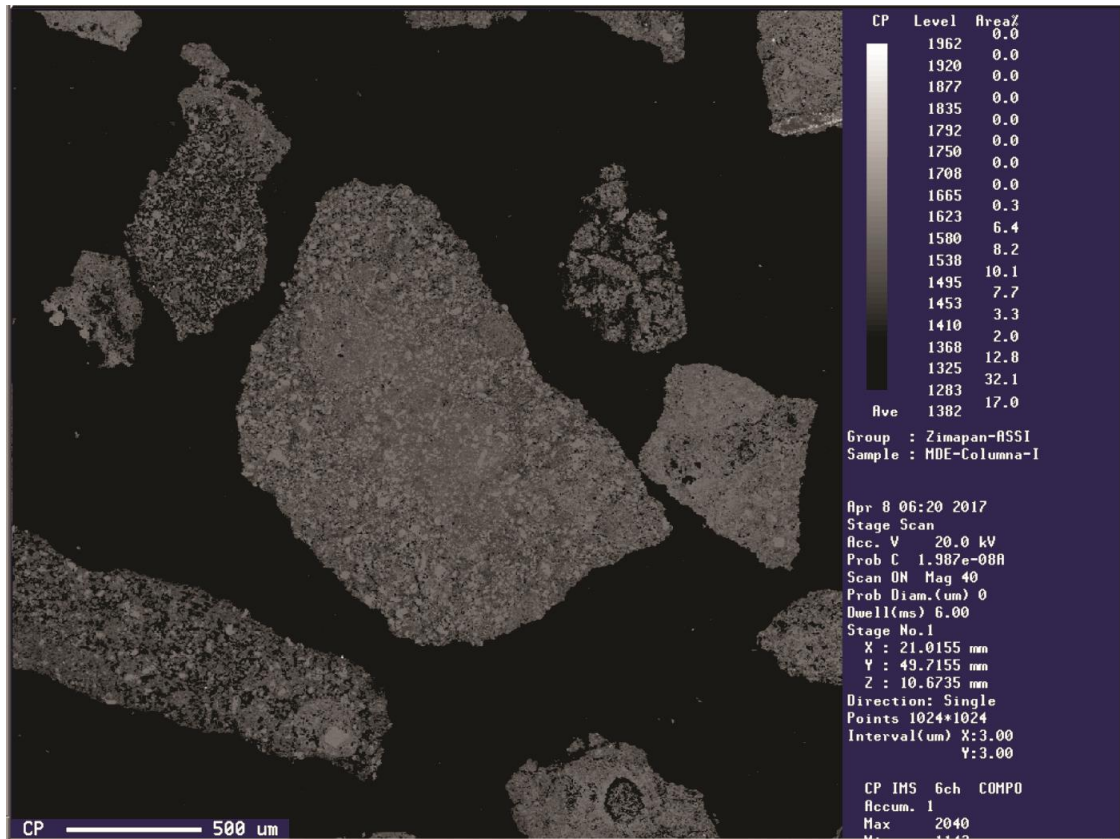


Figura 32. Micrografía de la Columna I.

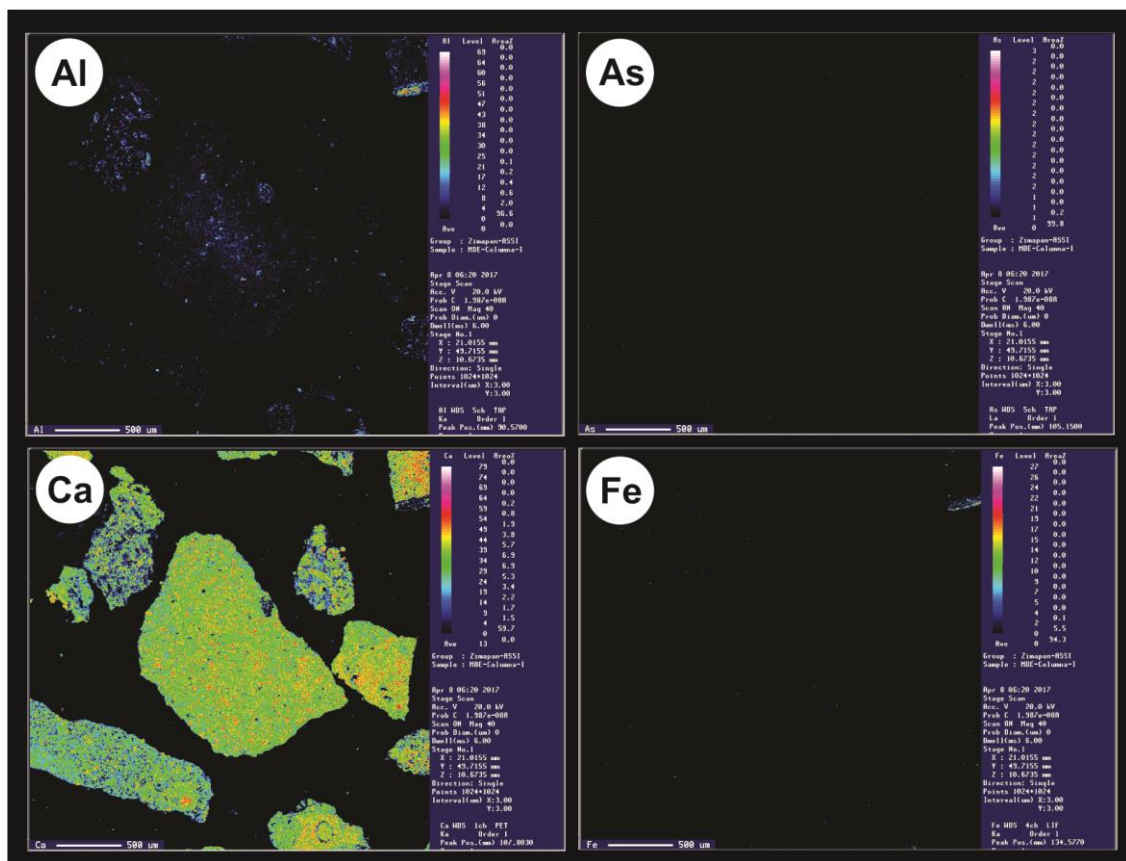


Figura 33. Mapeo elemental de Al, As, Ca y Fe. Columna I.

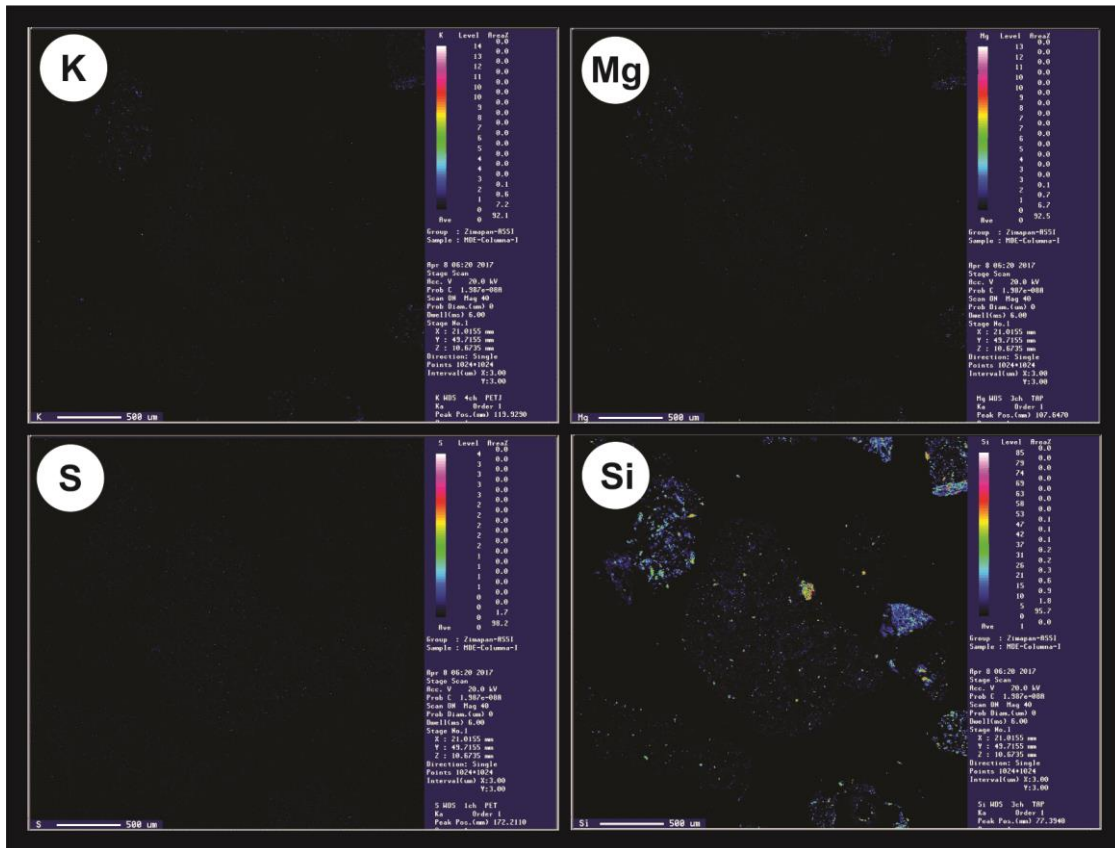


Figura 34. Mapeo elemental de K, Mg, S y Si. Columna I.

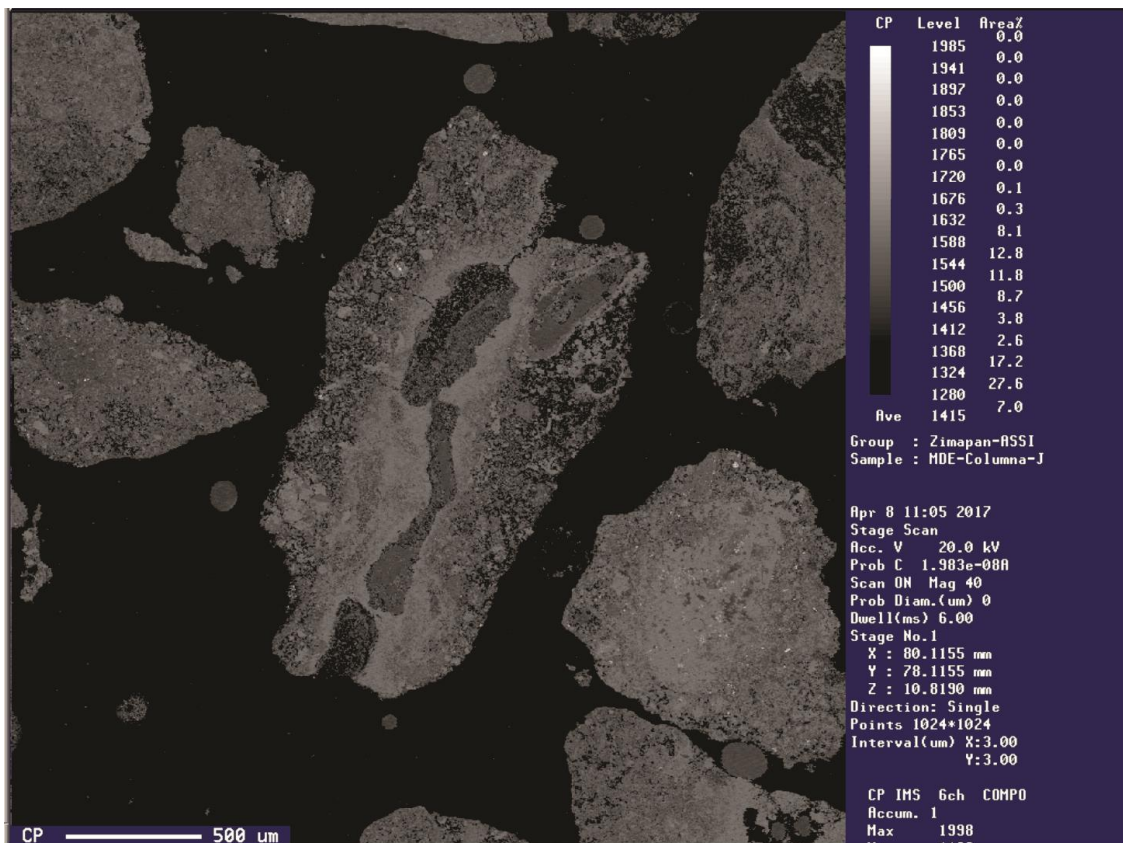


Figura 35. Micrografía de la Columna J.

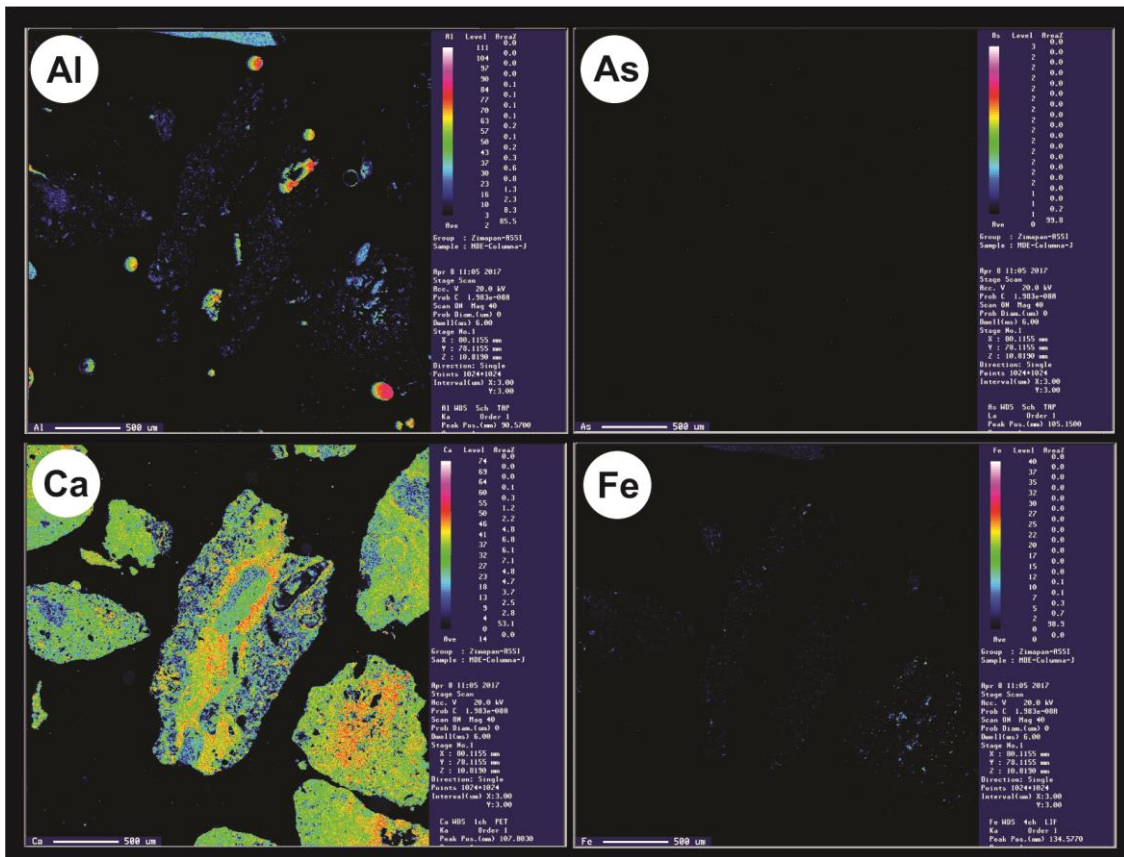


Figura 36. Mapeo elemental de Al, As, Ca y Fe. Columna J.

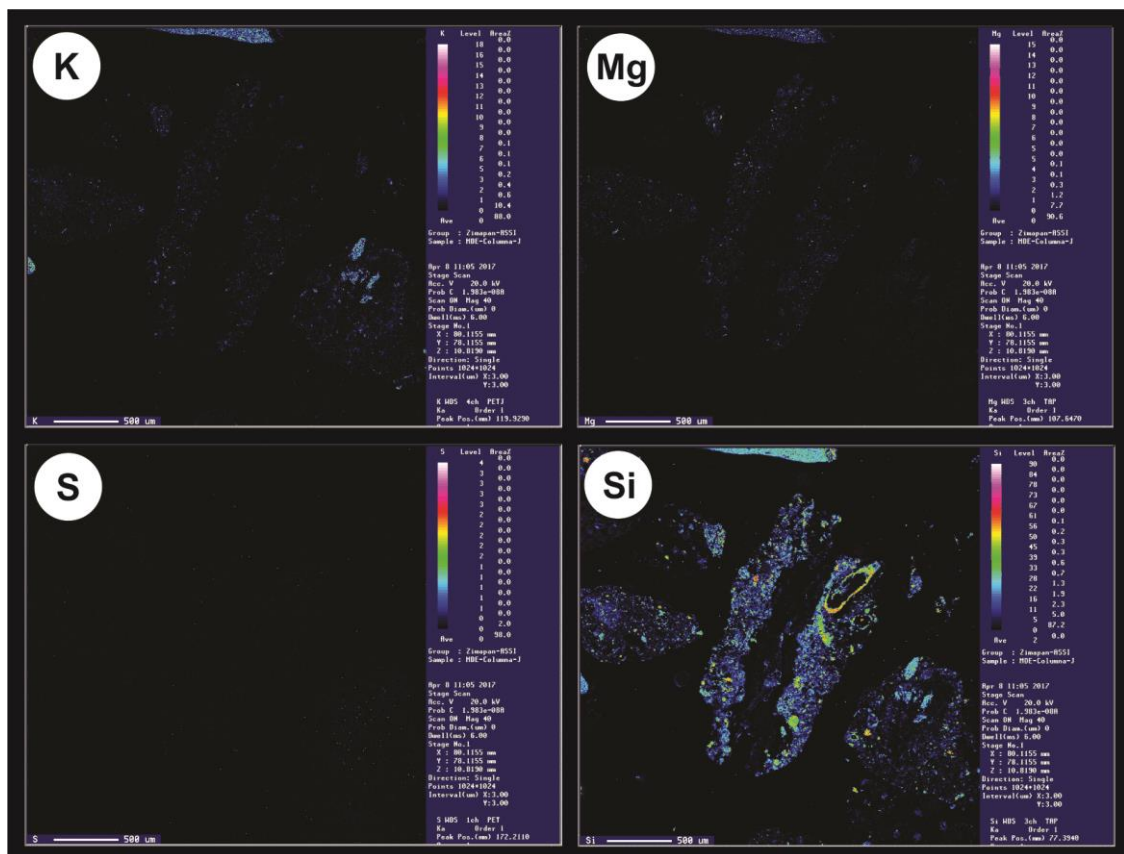


Figura 37. Mapeo elemental de K, Mg, S y Si. Columna J.

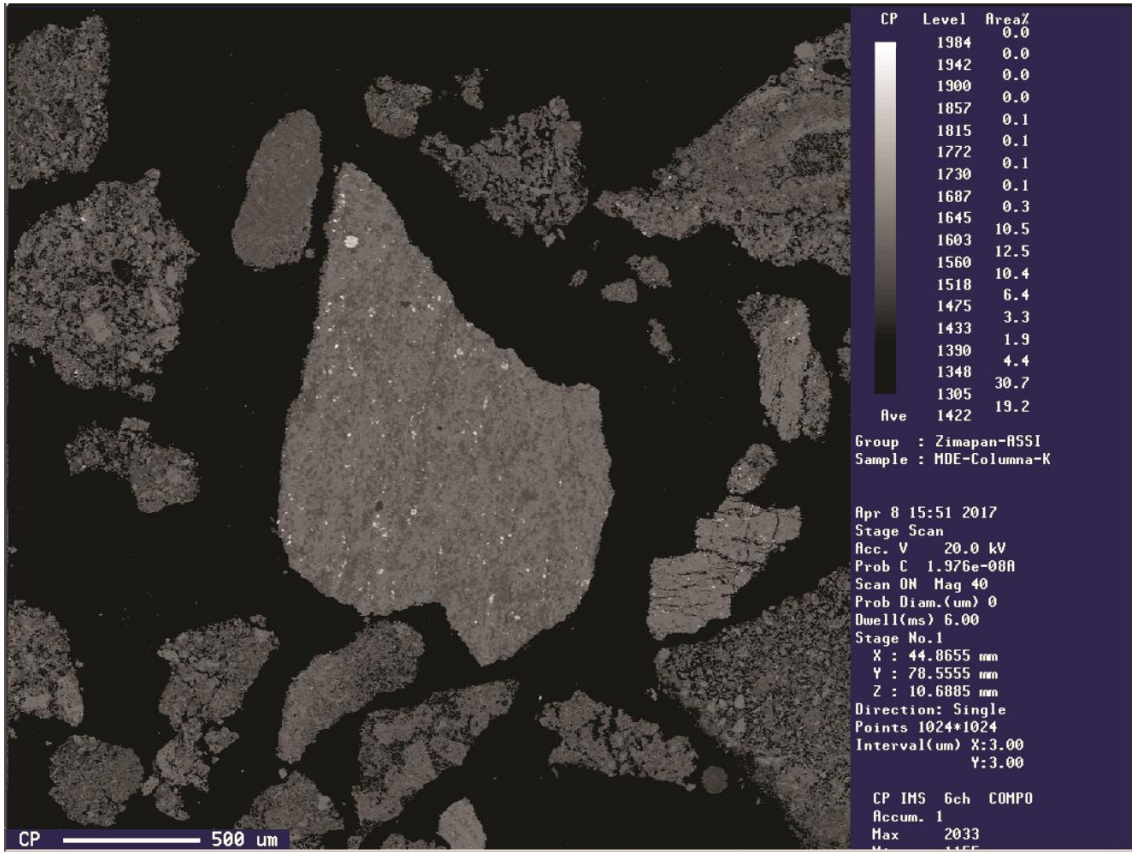


Figura 38. Micrografía de la Columna K.

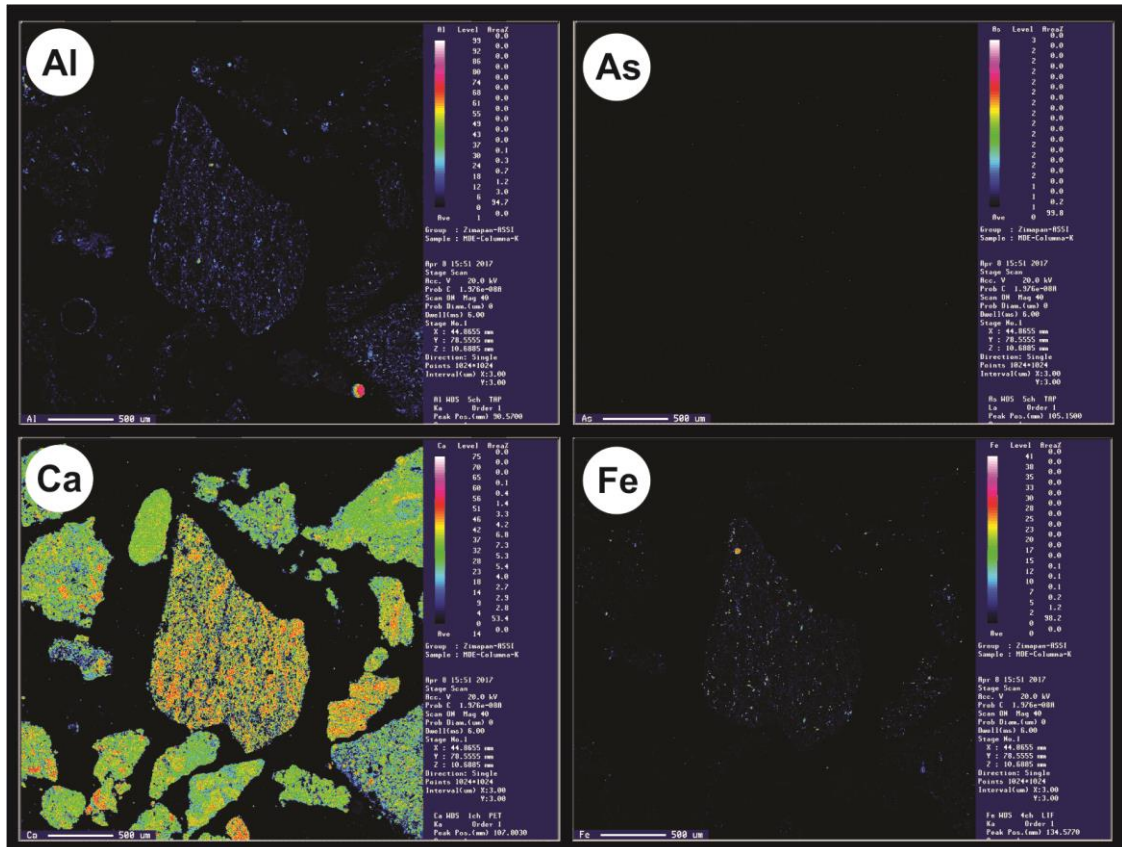


Figura 39. Mapeo elemental de Al, As, Ca y Fe. Columna K.

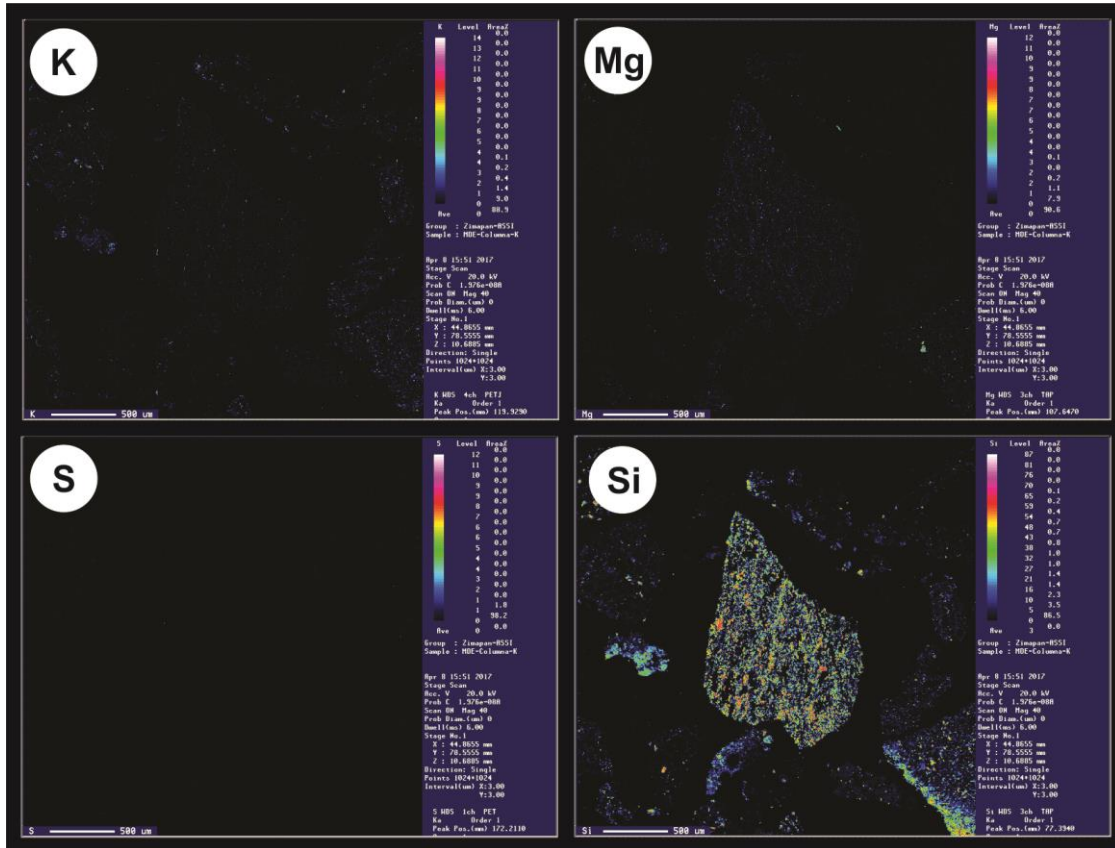


Figura 40. Mapeo elemental de K, Mg, S y Si. Columna K.

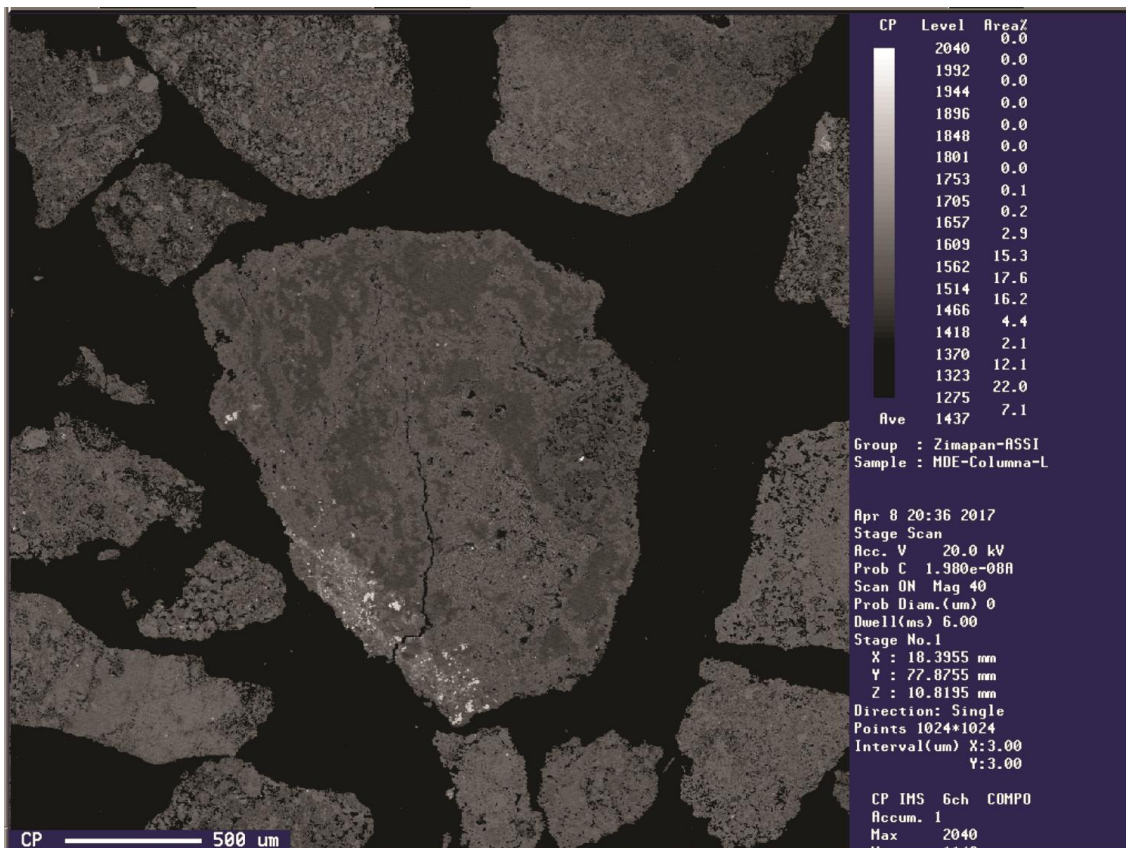


Figura 41. Micrografía de la Columna L.

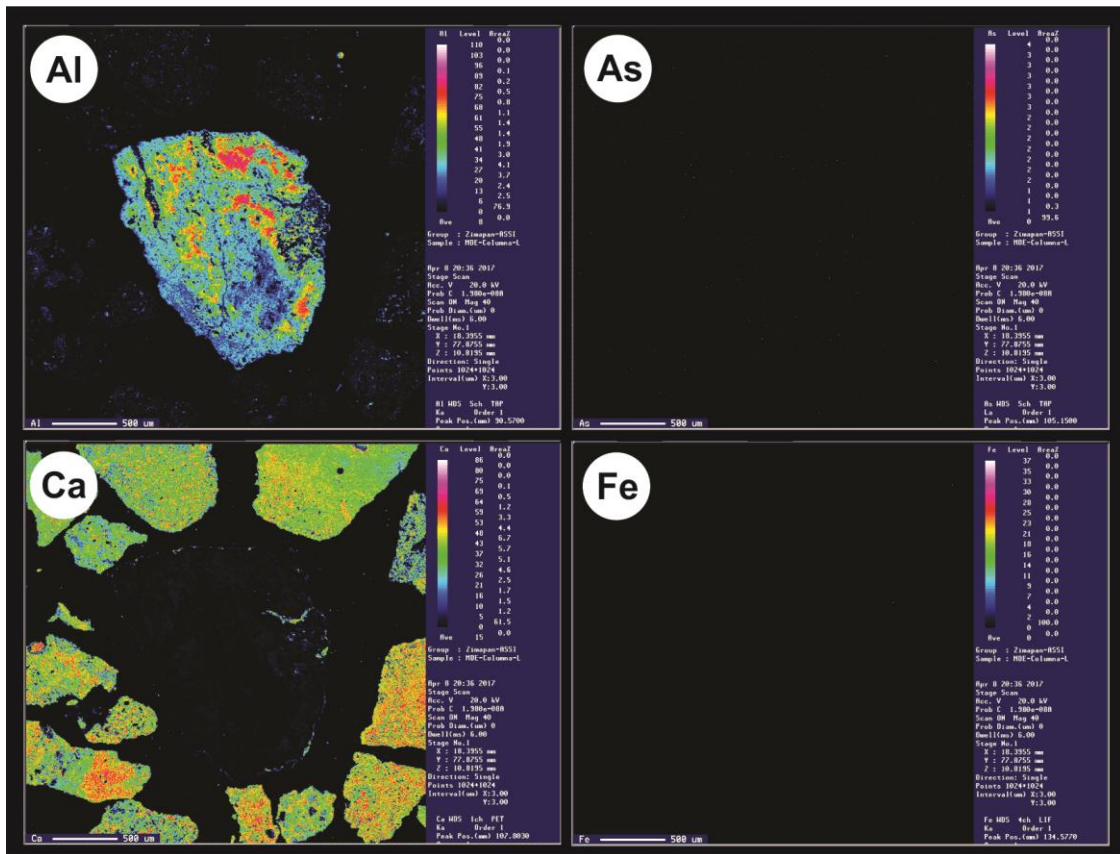


Figura 42. Mapeo elemental de Al, As, Ca y Fe. Columna L.

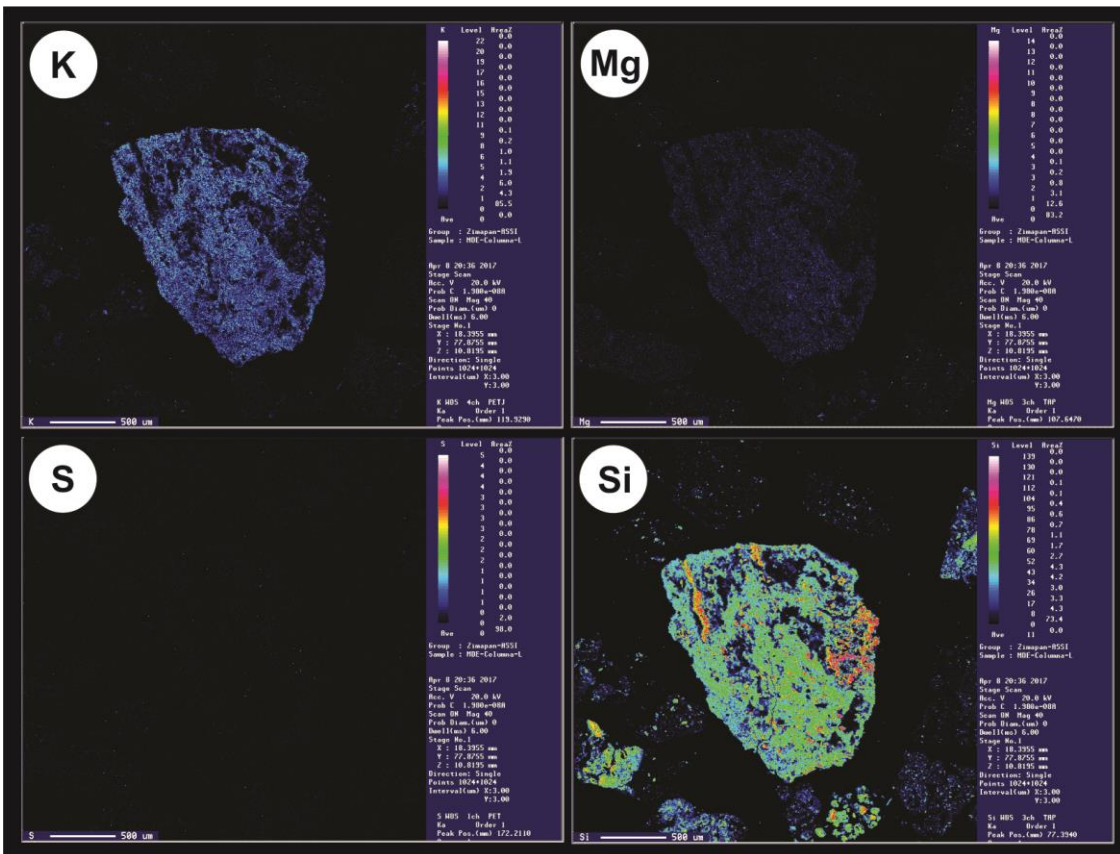


Figura 43. Mapeo elemental de K, Mg, S y Si. Columna L.

De acuerdo a los mapeos elementales para aluminio (Al), hierro (Fe), potasio (K), magnesio (Mg) y silicio (Si), obtenidos en la Microsonda Electrónica de Barrido de las Columnas C, D, E, F, I, J, K y L, se puede inferir que estos elementos podrían ser constituyentes de filosilicatos propios de la roca caliza que no fueron identificados en DRX por su baja concentración o por la heterogeneidad de la roca. La Columna F presenta azufre (véase Figura 31), el cual se traslapa con el hierro (véase Figura 30), lo que podría indicar la presencia de pirita en la roca caliza original.

Se sabe que la roca caliza contiene arsénico de forma natural, pero este análisis no permite discernir entre éste y el arsénico sorbido y/o coprecipitado. Con base en los resultados presentados en los mapeos elementales no es posible determinar cómo se encuentra el arsénico (de forma natural, sorbido y/o coprecipitado) en las muestras sólidas. Debido a la baja concentración de este metaloide en la roca caliza, es necesario aplicar técnicas de alta resolución como la espectroscopía de absorción de rayos X (XAS), que permitiría distinguir entre procesos de quimisorción y fisorción, determinar el estado de oxidación y la especiación química del As y determinar la estructura y el ambiente de coordinación local del As.

Resultados similares presentan los mapeos elementales para azufre, donde no es posible determinar la interacción química entre el azufre y la roca caliza, debido a su baja concentración. En consecuencia, es preciso el uso de otras técnicas, como es el caso de la radiación sincrotrón (RS), para caracterizar los mecanismos de sorción y la estabilidad de las especies químicas formadas.

De acuerdo con Bardelli *et al.* (2011), la espectroscopia de absorción de rayos X (XAS) es una técnica bien establecida para la investigación estructural y la especiación química, con el desarrollo de líneas de haz capaces de medir elementos altamente diluidos (hasta ppb) a altas resoluciones espaciales. Esta técnica está ganando cada vez más importancia en los campos de la ciencia ambiental y la geoquímica (Alexandratos *et al.*, 2007, Bardelli *et al.*, 2011).

Modelación Geoquímica

De acuerdo con los valores reportados para el lixiviado de la roca caliza con agua desionizada de la Columna 1, Muestra 1 (véase Tabla 6 y 7), se calcularon los índices de saturación de las especies minerales mediante el programa *Visual MINTEQ 3.1*. Las únicas especies cuyo índice de saturación tuvieron valores mayores a cero fueron (véase Tabla 28): aragonita (IS= 0.341), calcita (IS= 0.485) y la dolomita ordenada (IS=0.239). Para obtener un índice de saturación mayor a cero para la fluorita, a estas condiciones, es necesario tener una concentración de fluoruros mayor a 3.2 mg/l.

Al calcular los índices de saturación de las fases minerales con los valores del lixiviado de la roca caliza al pasar agua desionizada de la Columna 1, Muestra 5 (véase Tabla 6 y 7), se obtuvieron condiciones sobresaturadas para (véase Tabla 28): la aragonita (0.517), la calcita (0.662), la dolomita ordenada (0.223), la fluorita (0.263) y la vaterita (0.090).

Los resultados presentados en la Tabla 28 indican que la roca caliza contiene fluorita de origen, la cual, al entrar en contacto con el medio acuoso, contribuye con un aporte importante de fluoruros (véase Tabla 6 y 8), superando el límite permisible de agua para uso y consumo humano de acuerdo con la NOM-127-SSA1-2000. Ahora bien, respecto a los tratamientos mediante columnas empacadas con roca caliza para la remoción de fluoruros del agua, a pesar de que la contribución de Ca^{2+} por parte de la roca caliza al solubilizarse reduciría la concentración de fluoruros en el agua debido a la precipitación de fluorita, es posible observar que (véase Tabla 15, 17 y 21) no resulta un tratamiento efectivo para disminuir la concentración de este anión, debido a que no se consiguen concentraciones menores al valor permisible de acuerdo con la NOM-127-SSA1-2000, a saber, 1.5 mg/l. Este fenómeno es posible explicarlo mediante la precipitación y la disolución constante de la fluorita, cuya dinámica sería impedimento para lograr un sistema eficiente de remoción.

Mineral / Fase	Columna 1 Muestra 1		Columna 1 Muestra 5	
	Log PAI	Índice de saturación	Log PAI	Índice de saturación
Anhidrita	-5.832	-1.472	-6.51	-2.159
Aragonita	-7.994	0.341	-7.806	0.517
Artinita	2.298	-7.309	2.344	-7.413
As ₂ O ₅ (s)	-66.577	-31.887	-68.299	-33.605
Brucita	11.153	-5.954	11.354	-5.894
Ca ₃ (AsO ₄) ₂ ·4H ₂ O(s)	-30.537	-11.637	-30.623	-11.723
CaCO ₃ ·H ₂ O(s)	-7.995	-0.851	-7.806	-0.677
Calcita	-7.994	0.485	-7.806	0.662
Dolomita (desordenada)	-16.849	-0.312	-16.816	-0.336
Dolomita (ordenada)	-16.849	0.239	-16.816	0.223
Epsomita	-6.694	-4.567	-7.716	-5.574
Fluorita	-11.159	-0.658	-10.252	0.263
Yeso	-5.832	-1.222	-6.51	-1.899
Halita	-5.153	-6.703	-9.063	-10.609
Huntita	-34.558	-4.597	-34.835	-5.008
Hidromagnesita	-24.267	-15.513	-24.686	-16.204
Calcita	12.014	-20.697	12.559	-20.393
Magnesita	-8.855	-1.394	-9.01	-1.524
Mg(OH) ₂ (activa)	11.153	-7.641	11.354	-7.44
Mg ₂ (OH) ₃ Cl·4H ₂ O(s)	12.354	-13.646	10.556	-15.444
MgCO ₃ ·5H ₂ O(s)	-8.856	-4.316	-9.011	-4.471
MgF ₂ (s)	-12.019	-3.91	-11.457	-3.357
Mirabilita	-8.252	-7.133	-12.893	-11.676
NaF(s)	-6.788	-6.298	-8.317	-7.826
Natrón	-10.415	-9.1	-14.189	-12.792
Nesquehonita	-8.855	-4.187	-9.01	-4.372
Periclasa	11.153	-10.44	11.355	-10.426
Portlandita	12.013	-10.698	12.559	-10.313
Thenardita	-8.25	-8.572	-12.891	-13.224
Thermonatrita	-10.413	-11.05	-14.187	-14.838
Vaterita	-7.994	-0.082	-7.806	0.09

Tabla 28. Resultados de la modelación química mediante el programa *Visual MINTEQ 3.1* de los valores de la Columna 1 Muestra 1 y de la Columna 1 Muestra 5. (En color rojo se expresan los valores que representan sobresaturación)

Discusión general

Eliminación de fluoruro en el agua por medio de rocas calizas

Mecanismos de remoción

Existen varios estudios sobre la eliminación de fluoruro en el agua por medio de calcita, que han llegado a conclusiones distintas. Se han propuesto por lo menos tres diferentes mecanismos de remoción: primero, que el F^- se elimina por la precipitación de la fluorita durante la disolución de la calcita, (Labastida *et al.*, 2017; Reardon *et al.*, 2000); segundo, que el F^- puede reemplazar el CO_3^{2-} en la estructura de la calcita, formando CaF_2 (Labastida *et al.*, 2017; Yang *et al.*, 1999); y tercero, la adsorción superficial (Fan *et al.*, 2003; Labastida *et al.*, 2017).

Con base en los resultados expuestos en la presente tesis, que corresponden a los experimentos en columnas para la remoción de fluoruros, existen evidencias para suponer la formación de fluorita (véase Tabla 28), sin que esto implique descartar los demás mecanismos de remoción. El presente trabajo no alcanza para discernir cuáles procesos interfieren en la remoción o cuál es el mecanismo principal de retención. Debido a que existen variaciones en las concentraciones de F^- de los lixiviados de salida de las columnas de percolación (véase Tabla 17 y 21), pueden estar involucrados diversos procesos, como son: intercambio iónico, adsorción/desorción y disolución/precipitación. De acuerdo con Sakambari *et al.* (2015), a una menor concentración de fluoruro, la adsorción es el mecanismo que rige la eliminación del fluoruro por calcita; mientras que un mecanismo combinado de adsorción y precipitación con fluorita es necesario para describir la interacción del fluoruro con la calcita a un pH bajo y a una mayor concentración de fluoruro.

Por otra parte, con los resultados de los experimentos en columnas aquí mostrados, se puede deducir que, a estas condiciones de trabajo, no resulta un método efectivo para potabilizar el agua contaminada por F^- . Sí se observó que

a mayor contenido de F^- en el agua a tratar (a saber, 5.2 mg/l en comparación a 2.6 mg/l de F^-), existe un mayor porcentaje de retención por parte de la roca (véase Tabla 17), pero no se alcanzan valores por debajo del límite establecido por la NOM-127-SSA1-2000 después de la primera semana para ninguno de los dos casos. Esta deducción coincide con el trabajo presentado por Reardon *et al.* (2000), en el cual diseñaron un reactor de piedra caliza para reducir las concentraciones de fluoruro de las aguas residuales; el reactor funcionaba obligando a la calcita ($CaCO_3$) a disolverse y a la fluorita (CaF_2) a precipitarse en una primera columna, mientras que en una segunda columna se precipitaba la calcita disuelta en la primera columna. Reardon *et al.* (2000) demostraron que el mayor potencial del reactor propuesto es para el tratamiento de aguas residuales con alto contenido de fluoruro. Por otro lado, Fan *et al.* (2003) afirman que la adsorción es una técnica importante en la eliminación de fluoruro en soluciones acuosas, pero que el límite más bajo para la reducción de fluoruro es de aproximadamente 2 mg/l, al disminuir la concentración de fluoruro a menos de 2 mg/l la mayoría de los materiales (hidroxiapatita, calcita, cuarzo y cuarzo activado por iones férricos) muestran una capacidad muy baja de eliminación de fluoruro.

Tal como se menciona en el trabajo realizado por Yang *et al.*, (1999), es importante determinar el efecto de iones coexistentes en el proceso de remoción de F^- mediante calcita. Con los resultados expresados en la Tabla 15, del sistema F^-/Cl^- , se puede inferir que a menor concentración de cloruros (a saber, 10 mg/l en comparación a 100 mg/l de Cl^-) mayor remoción de fluoruros. En relación al sistema F^-/HCO_3^- , se puede deducir que el ion (bi)carbonato compite por los sitios de sorción con el ion fluoruro, e incluso propicia la desorción de este último, pues a mayor alcalinidad existe una mayor lixiviación de fluoruros (véase Tabla 21); con lo cual se corrobora que, de acuerdo con Labastida *et al.* (2017), si la adsorción es el principal mecanismo de remoción, ésta sería inducida principalmente por fuerzas electrostáticas, cuyo resultado es que el F^- sea desplazado por otros iones, como es el caso del ion HCO_3^- . Por lo tanto, si la remoción de fluoruro, como lo indica Labastida *et al.* (2017), fuese mediante el proceso de adsorción, estaría relacionada a la formación de complejos de esfera externa.

Aporte de F⁻ por parte de la roca caliza

De acuerdo con Labastida *et al.* (2017), las rocas calizas, provenientes de Zimapán, Hgo., no fueron consideradas como una fuente relevante de F⁻ al agua (Cabe mencionar que los estudios realizados en el artículo científico, véase Labastida *et al.*, 2017, nominan la roca caliza como KIT1, mientras que en la presente tesis la nombramos como Kss por pertenecer a la Formación Soyatal y no a la Formación Tamaulipas). Sin embargo, en la presente tesis, se demuestra que la roca caliza tiene un aporte importante de F⁻ al agua (véase Tabla 6 y 8), al menos en las condiciones fisicoquímicas aquí trabajadas.

Eliminación de arseniato en el agua por medio de rocas calizas.

Mecanismo de remoción

Se sabe que a un pH bajo se favorece la protonación de la superficie de la calcita, mientras que a un pH alto se favorece la desprotonación. La superficie de la calcita retiene aniones cuando el pH del agua es menor que su PZC (punto de carga cero), debido a que se carga positivamente. El PZC de la calcita es a un pH=9.5, con lo cual tiene la capacidad de retener aniones del agua cuando esta última tenga un pH menor al PZC (Romero, 2000).

Se ha demostrado que la remoción del ion arseniato mediante calcita puede deberse a distintos mecanismos, a saber, la adsorción y la coprecipitación (Alexandratos *et al.*, 2007; Costagliola *et al.*, 2013; Romero, 2000).

De acuerdo con Alexandratos *et al.* (2007), la adsorción de As (V) en calcita es consistente con la formación de complejos de esfera interna en la superficie de la calcita, en el que las unidades de AsO₄ se enlazan mediante esquina compartida a los octaedros de Ca. Los resultados indican que el As (V) interactúa fuertemente con la superficie de la calcita, similar a la citada con

frecuencia análoga con fosfato. Los iones arsenato muestran una gran afinidad por los sitios superficiales de calcita a pH=8.3. La isoterma es similar a un modelo de Langmuir, lo que sugiere que la sorción estaría limitada por la disponibilidad de sitios de superficie en la calcita. Los coeficientes de distribución de adsorción máxima son del orden de $190 \text{ L}\cdot\text{kg}^{-1}$ y disminuyen a medida que la concentración de As en solución incrementa. Esto se atribuye al aumento de la cobertura de la superficie, lo que disminuye el número de sitios de sorción disponibles en la superficie de la calcita.

La mayoría de los estudios se centran en la posibilidad de que la calcita pueda adsorber oxianiones de As en su superficie (Bardelli *et al.*, 2011). Sin embargo, se ha demostrado que los oxianiones de As pueden sustituir al grupo carbonato en la estructura de la calcita (Alexandratos *et al.*, 2007). Este reemplazo debería ser posible a pesar de las notables diferencias de tamaño y geometría entre el grupo carbonato (distancia C–O $\sim 1.3 \text{ \AA}$, forma plana) y oxianiones de As (As–O $\sim 1.8 \text{ \AA}$ en arsenito, y $\sim 1.7 \text{ \AA}$ en arseniato, ambos de forma piramidal), debido a la flexibilidad conocida de la estructura de calcita (Bardelli *et al.*, 2011). De acuerdo con Alexandratos *et al.* (2007), durante la coprecipitación el arseniato se incorpora con moderación en la calcita sin que se aprecien cambios en su geometría tetraédrica o en su estado de oxidación. La unidad AsO_4 se sustituye en el sitio del carbonato, aunque su coordinación con los átomos de Ca y su conformación con la estructura aún no están claras. Sin embargo, cabe destacar que Alexandratos *et al.* (2007), afirmaron que el grupo arseniato (AsO_4^{3-}) reemplaza al carbonato (CO_3^{2-}) en la calcita y encontraron dos distancias distintas de As–Ca, que fueron de ~ 3.4 y $\sim 3.6 \text{ \AA}$ (Alexandratos *et al.*, 2007; Bardelli *et al.*, 2011).

Por otro lado, Renard *et al.* (2015) afirman que a una concentración alta (500 ppm de As(V)), la disolución de la calcita se acopla a la precipitación de una fase de arseniato de calcio.

Desorción

El fenómeno de adsorción depende de factores como el pH de la solución, la fuerza iónica y la presencia de otros iones; en general, el grado de sorción de arseniato depende de la química de la solución (Romero, 2000; Sørensen *et al.*, 2008). Se sabe, además, que las especies H_3AsO_4 , H_2AsO_4^- , HAsO_4^{2-} y AsO_4^{3-} , tienen propiedades de adsorción distintas. De igual manera, se sabe que la superficie de la calcita se encuentra en un proceso dinámico de disolución y precipitación (Romero, 2000). Aunado a ello, la roca caliza contiene arsénico de forma natural en su estructura (véase Tabla 6 y 8). En la presente tesis, los diagramas de Pourbaix demostraron que la especie presente en los experimentos en las columnas de percolación fue: HAsO_4^{2-} . Sin embargo, debido a los alcances del presente trabajo no es posible discernir cuál(es) especie(s) se encuentre(n) presente(s) en la remoción de arsénico por parte de la calcita y cuál sea el mecanismo fundamental de retención. Dicho conocimiento, es de vital importancia, ya que la estabilidad de la(s) especie(s) química(s) formada(s) determinaría la disposición de la roca caliza posterior a los experimentos en columnas.

De acuerdo con Sørensen *et al.* (2008), la desorción de arseniato de la calcita es rápida y completa en cuestión de horas, lo que indica que el arseniato no se incorpora fácilmente en la red cristalina de calcita. Pero los resultados presentados por Renard *et al.* (2015), mostraron que interactúa fuertemente con la superficie de calcita, y que el As(V) se incorporó principalmente en la estructura de calcita (Costagliola *et al.*, 2013; Renard *et al.*, 2015). Por esta controversia, es necesario hacer estudios a la roca caliza posterior a nuestros experimentos en columnas, para determinar su disponibilidad y asegurar la estabilidad del arsénico.

Iones interferentes

La sorción aumenta al disminuir la alcalinidad, lo que indica una competencia por los sitios de sorción entre arsenato y (bi)carbonato; la sorción está

influenciada por la fuerza iónica, posiblemente debido a los efectos electrostáticos; y, por último, el pH afecta el comportamiento de adsorción, debido a cambios en la especiación del arseniato o la protonación/desprotonación de las especies de arseniato (Sø *et al.*, 2008).

La presente tesis aclara el fenómeno relacionado a la presencia de iones competitivos en la remoción de arseniatos mediante roca caliza, proveniente de Zimapán, Hidalgo, concluyendo que sulfatos y (bi)carbonatos compiten por los sitios de adsorción con los arseniatos.

Capítulo 6. Conclusiones

La roca caliza perteneciente a la Formación Soyatal, del Cretácico Superior, fue evaluada para conocer su capacidad de retención de arseniatos y fluoruros mediante un sistema de tratamiento por medio de columnas en presencia de otros aniones, con base en las concentraciones medidas en el Pozo Muhi de Zimapán, Hidalgo. Se obtuvieron las siguientes conclusiones:

Roca caliza

Se identificaron las dos fases minerales de la roca caliza, que fueron calcita (96%) y cuarzo (4%), mediante DRX.

Lixiviados de roca caliza con agua desionizada

Se obtuvieron concentraciones mayores a los límites permisibles de acuerdo con la NOM-127-SSA1-2000 para dureza total, arsénico y fluoruros.

Columnas de tratamiento para la remoción de fluoruros

-El sistema fluoruros (2.6 mg/l) y cloruros (10 y 100 mg/l) no presentó resultados favorables, al contrario, se registraron concentraciones mayores a las iniciales, resultando imposible un sistema de tratamiento para este anión.

-El sistema fluoruros (2.6 mg/l) y bicarbonatos (30 y 300 mg/l) no presentó resultados favorables, se registraron concentraciones mayores a las iniciales, haciendo inasequible un sistema de tratamiento para dicho anión.

Columnas de tratamiento para la remoción de arsénico

-El sistema arsénico (1.2 mg/l) y fluoruros (2.6 mg/l y 5.2 mg/l) presentó una remoción de más del 80% durante las 18 semanas de tratamiento. No existió competencia entre arseniatos y fluoruros por los sitios de sorción.

-El sistema arsénico (1.2 mg/l) y cloruros (10 y 100 mg/l) registró una reducción de más del 90% en la concentración de arsénico durante las 18 semanas de tratamiento. No existió competencia entre arseniatos y cloruros por los sitios de sorción.

-El sistema arsénico (1.2 mg/l) y sulfatos (80 y 240 mg/l) reveló una retención de más del 80% durante las 18 semanas de tratamiento. La remoción de arseniatos se dio con mayor efectividad a una menor concentración de sulfatos. Existió competencia por los sitios de sorción entre arseniatos y sulfatos.

-El sistema arsénico (1.2 mg/l) y bicarbonatos (30 y 300 mg/l) demostró que la remoción de arseniatos se da con mayor efectividad a una baja alcalinidad, sugiriendo la competencia entre arseniatos, bicarbonatos y carbonatos por los sitios de sorción. Las columnas de percolación para la retención de arseniatos no son viables para altas concentraciones de bicarbonatos.

Conclusiones generales

La roca caliza, perteneciente a la Formación Soyatal, resulta efectiva para la potabilización del agua al remover el arsénico (como arseniatos) suficiente hasta alcanzar valores por debajo del límite permisible de acuerdo con la NOM-127-SSA1-2000.

Las ventajas de dicho método de remoción son varias: su capacidad para eliminar contaminantes que pueden estar presentes en las aguas subterráneas como aniones, la roca caliza presenta una abundancia natural en el territorio de Zimapán, Hgo, y, sobre todo, el método se realiza a un bajo costo.

Hipótesis de trabajo

La hipótesis de trabajo, a saber, *La sorción de arsénico se verá favorecida a una baja alcalinidad y a una baja fuerza iónica*, es un paradigma útil en procesos de remoción de arseniatos en agua contaminada mediante columnas de percolación empaquetadas con roca caliza.

Recomendaciones

Lavar la roca, previa a los experimentos de remoción en columnas, para lixiviar el aporte importante de iones, como Cl^- , SO_4^{2-} y Na^+ , que se libera.

Retos

Qué hacer con el material geológico posterior a los experimentos de sorción. Aunque Micete (2005), propone utilizar dicho material para la neutralización del pH en jales mineros, sería aconsejable investigar otras implementaciones en beneficio de la sociedad que aseguren la estabilización de los contaminantes.

ANEXOS

Anexo I

Sample: KIT1

Sample Data	
Filename	kit1.raw
File path	c:\users\pgiron\desktop\drx2015\
Data collected	01/01/01 01:18:42
Data range	4.040° to 70.040°
Number of points	2201
Step size	0.030
Alpha2 subtracted	Yes
Background subtr.	No
Data smoothed	Yes
2theta correction	0.04°
Radiation	Cu-Ka
Wavelength	1.541874 Å

Figura 44. Resultados de DRX de la muestra de roca caliza (parte 1).

Matched Phases

A: Calcium Carbonate (Calcite, syn)	
Formula	Ca C O3
Entry number	00-005-0586
Figure-of-Merit (FoM)	0.899113
Total number of peaks	45
Peaks in range	19
Peaks matched	19
Intensity scale factor	1.02
Quant. (weight %)	96.36
B: Silicon Oxide (Quartz)	
Formula	Si O2
Entry number	00-083-0539
Figure-of-Merit (FoM)	0.694474
Total number of peaks	29
Peaks in range	18
Peaks matched	17
Intensity scale factor	0.06
Quant. (weight %)	3.64

Figura 45. Resultados de DRX de la muestra de roca caliza (parte 2).

Anexo II

Columna A					
Muestreo	Muestra	pH	Conductividad ($\mu\text{S/cm}$)	Potencial redox, Eh (mV)	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)
1°	1A	8.0	269	336	23
2°	1A	8.1	173	416	23
3°	1A	8.2	138	400	21
4°	1A	8.4	129	374	22

Tabla 29. Parámetros fisicoquímicos (pH, conductividad, Eh y temperatura) de la primera toma de muestras a lo largo de la columna de percolación. Columna A.

Columna A					
Muestreo	Muestra	pH	Conductividad ($\mu\text{S/cm}$)	Potencial redox, Eh (mV)	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)
1°	2A	8.0	295	322	22
2°	2A	8.0	231	421	22
3°	2A	8.2	154	416	21
4°	2A	8.3	150	376	22

Tabla 30. Parámetros fisicoquímicos (pH, conductividad, Eh, temperatura) de la segunda toma de muestras a lo largo de la columna de percolación. Columna A.

Columna A					
Muestreo	Muestra	pH	Conductividad ($\mu\text{S/cm}$)	Potencial redox, Eh (mV)	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)
1°	3A	7.9	485	319	22
2°	3A	7.9	329	429	22
3°	3A	8.3	192	422	21
4°	3A	8.2	190	378	21

Tabla 31. Parámetros fisicoquímicos (pH, conductividad, Eh, temperatura) de la tercera toma de muestras a lo largo de la columna de percolación. Columna A.

Columna A					
Muestreo	Muestra	pH	Conductividad ($\mu\text{S/cm}$)	Potencial redox, Eh (mV)	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)
1°	4A	7.7	693	318	22
2°	4A	7.8	450	435	22
3°	4A	8.2	238	423	21
4°	4A	8.2	219	378	21

Tabla 32. Parámetros fisicoquímicos (pH, conductividad, Eh, temperatura) de la cuarta toma de muestras a lo largo de la columna de percolación. Columna A.

Columna A					
Muestreo	Muestra	pH	Conductividad ($\mu\text{S/cm}$)	Potencial redox, Eh (mV)	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)
1°	5A	7.5	1220	316	23
2°	5A	7.7	413	424	23
3°	5A	8.1	244	422	21
4°	5A	8.0	247	384	21

Tabla 33. Parámetros fisicoquímicos (pH, conductividad, Eh, temperatura) de la quinta toma de muestras a lo largo de la columna de percolación. Columna A.

Columna B					
Muestreo	Muestra	pH	Conductividad ($\mu\text{S/cm}$)	Potencial redox, Eh (mV)	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)
1°	1B	8.2	544	309	22
2°	1B	8.1	455	423	22
3°	1B	8.8	433	408	21
4°	1B	9.0	408	365	22

Tabla 34. Parámetros fisicoquímicos (pH, conductividad, Eh, temperatura) de la primera toma de muestras a lo largo de la columna de percolación. Columna B.

Columna B					
Muestreo	Muestra	pH	Conductividad ($\mu\text{S/cm}$)	Potencial redox, Eh (mV)	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)
1°	2B	8.0	656	319	22
2°	2B	8.0	530	425	22
3°	2B	8.5	460	412	21
4°	2B	8.6	468	369	22

Tabla 35. Parámetros fisicoquímicos (pH, conductividad, Eh, temperatura) de la segunda toma de muestras a lo largo de la columna de percolación. Columna B.

Columna B					
Muestreo	Muestra	pH	Conductividad ($\mu\text{S/cm}$)	Potencial redox, Eh (mV)	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)
1°	3B	7.9	819	325	23
2°	3B	7.8	638	437	22
3°	3B	8.3	495	416	21
4°	3B	8.4	484	373	21

Tabla 36. Parámetros fisicoquímicos (pH, conductividad, Eh, temperatura) de la tercera toma de muestras a lo largo de la columna de percolación. Columna B.

Columna B					
Muestreo	Muestra	pH	Conductividad ($\mu\text{S/cm}$)	Potencial redox, Eh (mV)	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)
1°	4B	7.7	943	336	22
2°	4B	7.8	715	436	22
3°	4B	8.2	527	419	21
4°	4B	8.4	499	374	21

Tabla 37. Parámetros fisicoquímicos (pH, conductividad, Eh, temperatura) de la cuarta toma de muestras a lo largo de la columna de percolación. Columna B.

Columna B					
Muestreo	Muestra	pH	Conductividad ($\mu\text{S/cm}$)	Potencial redox, Eh (mV)	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)
1°	5B	7.5	1270	339	22
2°	5B	7.7	676	435	22
3°	5B	8.1	519	422	21
4°	5B	8.0	536	381	21

Tabla 38. Parámetros fisicoquímicos (pH, conductividad, Eh, temperatura) de la quinta toma de muestras a lo largo de la columna de percolación. Columna B.

Columna C					
Muestreo	Muestra	pH	Conductividad ($\mu\text{S/cm}$)	Potencial redox, Eh (mV)	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)
1°	1C	8.6	141	327	22
2°	1C	8.6	99	407	22
3°	1C	9.0	87	397	21
4°	1C	9.0	91	358	21
5°	1C	8.8	85	381	22
6°	1C	9.0	83	370	22
7°	1C	8.8	95	375	25
8°	1C	9.1	81	373	25
9°	1C	8.4	112	381	22
10°	1C	8.3	94	372	23
11°	1C	8.8	80	373	25
12°	1C	8.9	71	362	26
13°	1C	8.8	65	323	27
14°	1C	8.9	57	295	23
15°	1C	8.9	62	308	21
16°	1C	8.9	66	326	23
17°	1C	9.2	55	302	22
18°	1C	9.1	61	305	21
19°	1C	9.0	62	312	22
20°	1C	8.9	51	325	23

Tabla 39. Parámetros fisicoquímicos (pH, conductividad, Eh, temperatura) de la primera toma de muestras a lo largo de la columna de percolación. Columna C.

Columna C					
Muestreo	Muestra	pH	Conductividad ($\mu\text{S/cm}$)	Potencial redox, Eh (mV)	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)
1°	2C	8.4	199	341	23
2°	2C	8.4	136	414	22
3°	2C	8.9	98	399	21
4°	2C	8.8	106	363	21
5°	2C	8.5	117	383	21
6°	2C	8.8	107	365	22
7°	2C	8.4	132	373	25
8°	2C	8.7	109	365	25
9°	2C	8.3	117	376	22
10°	2C	8.3	114	371	22
11°	2C	8.8	85	363	25
12°	2C	8.8	85	354	26
13°	2C	8.7	79	316	26
14°	2C	8.6	86	299	23
15°	2C	8.7	75	312	21
16°	2C	8.8	77	330	23
17°	2C	9.1	69	305	22
18°	2C	8.8	74	306	20
19°	2C	8.7	75	312	22
20°	2C	8.6	65	325	23

Tabla 40. Parámetros fisicoquímicos (pH, conductividad, Eh, temperatura) de la segunda toma de muestras a lo largo de la columna de percolación. Columna C.

Columna C					
Muestreo	Muestra	pH	Conductividad ($\mu\text{S/cm}$)	Potencial redox, Eh (mV)	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)
1°	3C	8.1	387	319	23
2°	3C	8.2	264	422	22
3°	3C	8.7	135	405	20
4°	3C	8.5	136	367	22
5°	3C	8.2	160	387	21
6°	3C	8.5	141	369	22
7°	3C	8.2	173	373	25
8°	3C	8.5	132	353	25
9°	3C	8.2	129	376	22
10°	3C	8.2	124	369	22
11°	3C	8.7	100	361	25
12°	3C	8.6	94	355	25
13°	3C	8.5	84	324	26
14°	3C	8.6	92	301	23
15°	3C	8.7	83	314	21
16°	3C	8.7	80	329	23
17°	3C	8.9	78	308	22
18°	3C	8.7	82	306	21
19°	3C	8.6	85	320	22
20°	3C	8.6	74	325	23

Tabla 41. Parámetros fisicoquímicos (pH, conductividad, Eh, temperatura) de la tercera toma de muestras a lo largo de la columna de percolación. Columna C.

Columna C					
Muestreo	Muestra	pH	Conductividad ($\mu\text{S/cm}$)	Potencial redox, Eh (mV)	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)
1°	4C	8.0	711	324	23
2°	4C	8.1	378	422	23
3°	4C	8.5	181	410	20
4°	4C	8.5	166	370	22
5°	4C	8.2	174	390	21
6°	4C	8.4	166	372	22
7°	4C	8.1	194	368	24
8°	4C	8.5	150	353	25
9°	4C	8.2	144	376	22
10°	4C	8.1	136	369	22
11°	4C	8.5	114	360	25
12°	4C	8.4	111	353	25
13°	4C	8.3	100	312	26
14°	4C	8.3	115	304	23
15°	4C	8.6	94	316	21
16°	4C	8.7	93	330	23
17°	4C	8.8	86	310	22
18°	4C	8.6	88	303	21
19°	4C	8.5	90	318	22
20°	4C	8.4	87	325	23

Tabla 42. Parámetros fisicoquímicos (pH, conductividad, Eh, temperatura) de la cuarta toma de muestras a lo largo de la columna de percolación. Columna C.

Columna C					
Muestreo	Muestra	pH	Conductividad ($\mu\text{S/cm}$)	Potencial redox, Eh (mV)	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)
1°	5C	7.8	1592	344	22
2°	5C	8.0	316	416	23
3°	5C	8.3	183	411	20
4°	5C	8.1	223	378	22
5°	5C	8.0	188	388	21
6°	5C	8.2	183	376	22
7°	5C	8.1	203	358	24
8°	5C	8.2	183	349	25
9°	5C	8.1	157	374	22
10°	5C	8.1	141	369	22
11°	5C	8.2	131	361	25
12°	5C	8.4	122	350	25
13°	5C	8.2	110	310	26
14°	5C	8.3	105	304	23
15°	5C	8.5	98	316	21
16°	5C	8.6	93	331	23
17°	5C	8.7	91	311	22
18°	5C	8.4	90	301	20
19°	5C	8.4	91	318	22
20°	5C	8.4	88	326	23

Tabla 43. Parámetros fisicoquímicos (pH, conductividad, Eh, temperatura) de la quinta toma de muestras a lo largo de la columna de percolación. Columna C.

Columna D					
Muestreo	Muestra	pH	Conductividad ($\mu\text{S/cm}$)	Potencial redox, Eh (mV)	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)
1°	1D	8.3	175	360	23
2°	1D	8.4	137	389	22
3°	1D	9.1	102	377	20
4°	1D	8.8	105	354	23
5°	1D	8.7	107	353	21
6°	1D	8.8	95	348	22
7°	1D	8.6	144	325	24
8°	1D	8.8	116	331	25
9°	1D	9.1	87	328	22
10°	1D	8.5	116	337	23
11°	1D	8.9	91	341	25
12°	1D	9.2	78	339	25
13°	1D	9.1	79	320	26
14°	1D	9.1	79	305	23
15°	1D	9.2	76	280	21
16°	1D	9.1	82	310	23
17°	1D	9.2	86	260	22
18°	1D	9.0	88	261	22
19°	1D	9.0	85	257	22
20°	1D	8.9	84	264	23

Tabla 44. Parámetros fisicoquímicos (pH, conductividad, Eh, temperatura) de la primera toma de muestras a lo largo de la columna de percolación. Columna D.

Columna D					
Muestreo	Muestra	pH	Conductividad ($\mu\text{S/cm}$)	Potencial redox, Eh (mV)	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)
1°	2D	8.1	330	372	22
2°	2D	8.1	213	403	22
3°	2D	8.8	122	385	20
4°	2D	8.5	132	365	22
5°	2D	8.4	140	362	21
6°	2D	8.5	125	360	22
7°	2D	8.3	175	336	24
8°	2D	8.7	121	335	25
9°	2D	8.8	108	336	22
10°	2D	8.5	121	339	23
11°	2D	8.8	97	345	26
12°	2D	9.0	101	338	25
13°	2D	8.9	91	326	26
14°	2D	9.1	90	304	23
15°	2D	9.1	88	282	21
16°	2D	9.0	90	311	23
17°	2D	9.0	86	262	22
18°	2D	8.9	89	266	22
19°	2D	8.8	87	259	22
20°	2D	8.9	89	267	23

Tabla 45. Parámetros fisicoquímicos (pH, conductividad, Eh, temperatura) de la segunda toma de muestras a lo largo de la columna de percolación. Columna D.

Columna D					
Muestreo	Muestra	pH	Conductividad ($\mu\text{S/cm}$)	Potencial redox, Eh (mV)	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)
1°	3D	8.0	648	379	22
2°	3D	8.0	373	411	22
3°	3D	8.5	173	394	20
4°	3D	8.3	181	373	23
5°	3D	8.3	176	369	22
6°	3D	8.3	165	369	22
7°	3D	8.2	200	342	24
8°	3D	8.5	147	339	25
9°	3D	8.6	140	343	22
10°	3D	8.5	133	342	23
11°	3D	8.7	117	341	26
12°	3D	8.7	125	335	25
13°	3D	8.8	102	330	25
14°	3D	8.8	103	306	23
15°	3D	8.9	98	284	21
16°	3D	8.8	103	315	23
17°	3D	8.9	94	262	22
18°	3D	8.8	95	271	22
19°	3D	8.6	92	260	22
20°	3D	8.7	98	273	23

Tabla 46. Parámetros fisicoquímicos (pH, conductividad, Eh, temperatura) de la tercera toma de muestras a lo largo de la columna de percolación. Columna D.

Columna D					
Muestreo	Muestra	pH	Conductividad ($\mu\text{S/cm}$)	Potencial redox, Eh (mV)	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)
1°	4D	7.9	1207	385	23
2°	4D	7.8	569	418	22
3°	4D	8.3	232	399	20
4°	4D	8.2	228	374	22
5°	4D	8.1	199	372	22
6°	4D	8.2	193	374	22
7°	4D	8.1	234	346	24
8°	4D	8.4	169	343	25
9°	4D	8.5	161	347	22
10°	4D	8.4	142	344	23
11°	4D	8.5	133	346	26
12°	4D	8.5	141	340	25
13°	4D	8.6	117	333	26
14°	4D	8.7	118	305	23
15°	4D	8.8	112	287	21
16°	4D	8.6	116	316	23
17°	4D	8.7	109	267	22
18°	4D	8.6	107	270	22
19°	4D	8.5	104	262	22
20°	4D	8.6	108	268	23

Tabla 47. Parámetros fisicoquímicos (pH, conductividad, Eh, temperatura) de la cuarta toma de muestras a lo largo de la columna de percolación. Columna D.

Columna D					
Muestreo	Muestra	pH	Conductividad ($\mu\text{S/cm}$)	Potencial redox, Eh (mV)	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)
1°	5D	7.8	2120	392	23
2°	5D	8.0	691	408	22
3°	5D	8.1	242	404	20
4°	5D	8.0	270	380	23
5°	5D	8.1	231	398	22
6°	5D	8.0	232	379	22
7°	5D	8.0	258	345	24
8°	5D	8.3	207	346	25
9°	5D	8.3	189	350	22
10°	5D	8.3	155	347	23
11°	5D	8.4	151	345	26
12°	5D	8.3	170	334	25
13°	5D	8.4	138	339	26
14°	5D	8.4	142	306	23
15°	5D	8.7	121	291	21
16°	5D	8.4	131	315	23
17°	5D	8.5	127	269	22
18°	5D	8.4	125	271	22
19°	5D	8.4	113	265	22
20°	5D	8.5	111	269	23

Tabla 48. Parámetros fisicoquímicos (pH, conductividad, Eh, temperatura) de la quinta toma de muestras a lo largo de la columna de percolación. Columna D.

Columna E					
Muestreo	Muestra	pH	Conductividad ($\mu\text{S/cm}$)	Potencial redox, Eh (mV)	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)
1°	1E	8.6	173	344	23
2°	1E	8.5	131	398	23
3°	1E	8.9	116	396	20
4°	1E	9.0	115	357	22
5°	1E	9.1	109	369	21
6°	1E	9.2	113	353	22
7°	1E	8.9	121	342	25
8°	1E	9.1	113	354	25
9°	1E	8.4	132	367	22
10°	1E	8.4	139	361	22
11°	1E	8.7	111	360	25
12°	1E	8.7	109	369	25
13°	1E	8.1	137	371	25
14°	1E	8.9	98	330	23
15°	1E	9.1	94	323	22
16°	1E	8.9	138	357	24
17°	1E	9.0	87	314	22
18°	1E	8.8	89	308	22
19°	1E	8.6	94	311	22
20°	1E	8.9	91	297	23

Tabla 49. Parámetros fisicoquímicos (pH, conductividad, Eh, temperatura) de la primera toma de muestras a lo largo de la columna de percolación. Columna E.

Columna E					
Muestreo	Muestra	pH	Conductividad ($\mu\text{S/cm}$)	Potencial redox, Eh (mV)	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)
1°	2E	8.4	237	356	23
2°	2E	8.4	177	407	22
3°	2E	8.9	131	396	20
4°	2E	8.8	130	361	22
5°	2E	8.6	141	372	21
6°	2E	8.9	135	359	22
7°	2E	8.6	164	346	24
8°	2E	8.8	139	355	25
9°	2E	8.4	150	366	22
10°	2E	8.3	140	358	22
11°	2E	8.7	129	363	25
12°	2E	8.8	126	365	25
13°	2E	8.2	138	368	25
14°	2E	8.9	106	332	23
15°	2E	8.8	110	320	22
16°	2E	8.9	106	328	24
17°	2E	9.0	99	309	22
18°	2E	8.7	98	294	22
19°	2E	8.4	107	305	22
20°	2E	8.6	112	293	23

Tabla 50. Parámetros fisicoquímicos (pH, conductividad, Eh, temperatura) de la segunda toma de muestras a lo largo de la columna de percolación. Columna E.

Columna E					
Muestreo	Muestra	pH	Conductividad ($\mu\text{S/cm}$)	Potencial redox, Eh (mV)	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)
1°	3E	8.2	423	339	22
2°	3E	8.2	255	408	22
3°	3E	8.3	205	410	20
4°	3E	8.6	159	366	22
5°	3E	8.5	174	376	21
6°	3E	8.6	159	365	22
7°	3E	8.3	196	347	24
8°	3E	8.6	160	357	25
9°	3E	8.4	168	366	22
10°	3E	8.3	149	358	22
11°	3E	8.7	132	362	25
12°	3E	8.7	142	362	25
13°	3E	8.1	154	356	25
14°	3E	8.8	115	332	23
15°	3E	8.7	117	313	22
16°	3E	8.7	114	328	24
17°	3E	8.8	108	298	22
18°	3E	8.6	106	292	22
19°	3E	8.3	113	302	22
20°	3E	8.8	112	288	24

Tabla 51. Parámetros fisicoquímicos (pH, conductividad, Eh, temperatura) de la tercera toma de muestras a lo largo de la columna de percolación. Columna E.

Columna E					
Muestreo	Muestra	pH	Conductividad ($\mu\text{S/cm}$)	Potencial redox, Eh (mV)	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)
1°	4E	8.0	880	356	22
2°	4E	8.1	439	414	22
3°	4E	8.7	147	405	20
4°	4E	8.5	199	371	22
5°	4E	8.4	182	380	21
6°	4E	8.4	185	369	22
7°	4E	8.2	221	348	24
8°	4E	8.5	180	356	25
9°	4E	8.3	183	365	22
10°	4E	8.2	162	357	22
11°	4E	8.6	140	362	25
12°	4E	8.5	149	368	25
13°	4E	8.1	154	355	25
14°	4E	8.6	129	331	23
15°	4E	8.7	123	310	22
16°	4E	8.6	125	330	24
17°	4E	8.7	124	294	22
18°	4E	8.4	124	292	22
19°	4E	8.1	128	300	22
20°	4E	8.6	128	288	24

Tabla 52. Parámetros fisicoquímicos (pH, conductividad, Eh, temperatura) de la cuarta toma de muestras a lo largo de la columna de percolación. Columna E.

Columna E					
Muestreo	Muestra	pH	Conductividad ($\mu\text{S/cm}$)	Potencial redox, Eh (mV)	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)
1°	5E	7.8	1534	369	22
2°	5E	8.0	404	411	22
3°	5E	8.6	215	402	20
4°	5E	8.1	227	379	22
5°	5E	8.2	201	383	21
6°	5E	8.2	205	376	22
7°	5E	8.0	229	356	24
8°	5E	8.3	216	357	25
9°	5E	8.3	197	368	22
10°	5E	8.1	178	359	22
11°	5E	8.2	150	367	25
12°	5E	8.3	168	365	25
13°	5E	8.1	160	358	25
14°	5E	8.5	146	332	23
15°	5E	8.2	154	319	22
16°	5E	8.3	147	333	24
17°	5E	8.4	142	298	22
18°	5E	8.1	131	296	22
19°	5E	8.1	133	303	22
20°	5E	8.9	114	282	24

Tabla 53. Parámetros fisicoquímicos (pH, conductividad, Eh, temperatura) de la quinta toma de muestras a lo largo de la columna de percolación. Columna E.

Columna F					
Muestreo	Muestra	pH	Conductividad ($\mu\text{S/cm}$)	Potencial redox, Eh (mV)	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)
1°	1F	9.0	430	345	23
2°	1F	8.8	426	397	22
3°	1F	9.3	411	388	20
4°	1F	9.4	414	374	22
5°	1F	9.4	396	367	21
6°	1F	9.3	422	358	22
7°	1F	9.0	435	341	24
8°	1F	9.2	422	356	25
9°	1F	9.2	424	346	22
10°	1F	8.6	434	350	22
11°	1F	9.0	431	337	25
12°	1F	9.1	424	320	25
13°	1F	9.1	411	314	25
14°	1F	9.1	415	312	23
15°	1F	9.3	398	304	21
16°	1F	8.9	451	329	24
17°	1F	9.1	396	285	22
18°	1F	9.1	358	290	22
19°	1F	8.9	386	295	22
20°	1F	8.4	391	292	23

Tabla 54. Parámetros fisicoquímicos (pH, conductividad, Eh, temperatura) de la primera toma de muestras a lo largo de la columna de percolación. Columna F.

Columna F					
Muestreo	Muestra	pH	Conductividad ($\mu\text{S/cm}$)	Potencial redox, Eh (mV)	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)
1°	2F	8.9	509	351	23
2°	2F	9.0	465	396	22
3°	2F	9.4	431	388	20
4°	2F	9.4	433	362	22
5°	2F	9.4	433	363	21
6°	2F	9.2	432	352	22
7°	2F	9.0	467	335	24
8°	2F	9.1	459	354	25
9°	2F	9.0	464	343	22
10°	2F	8.5	456	346	22
11°	2F	9.0	443	334	25
12°	2F	9.0	445	322	25
13°	2F	9.1	421	318	25
14°	2F	9.1	431	311	23
15°	2F	9.2	414	300	21
16°	2F	8.9	588	328	24
17°	2F	9.1	413	285	22
18°	2F	8.9	378	282	22
19°	2F	8.9	403	292	22
20°	2F	8.9	412	288	23

Tabla 55. Parámetros fisicoquímicos (pH, conductividad, Eh, temperatura) de la segunda toma de muestras a lo largo de la columna de percolación. Columna F.

Columna F					
Muestreo	Muestra	pH	Conductividad ($\mu\text{S/cm}$)	Potencial redox, Eh (mV)	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)
1°	3F	8.6	620	354	23
2°	3F	8.8	529	399	22
3°	3F	9.4	442	387	20
4°	3F	9.4	452	353	23
5°	3F	9.3	458	358	21
6°	3F	9.2	448	351	22
7°	3F	8.9	478	332	24
8°	3F	9.1	478	346	25
9°	3F	8.9	474	344	22
10°	3F	8.5	469	347	22
11°	3F	8.8	463	339	25
12°	3F	8.9	458	323	25
13°	3F	8.9	453	322	25
14°	3F	8.8	443	313	23
15°	3F	9.0	423	298	21
16°	3F	8.9	604	327	23
17°	3F	8.9	425	286	22
18°	3F	8.8	385	285	22
19°	3F	8.7	419	289	22
20°	3F	8.8	433	285	23

Tabla 56. Parámetros fisicoquímicos (pH, conductividad, Eh, temperatura) de la tercera toma de muestras a lo largo de la columna de percolación. Columna F.

Columna F					
Muestreo	Muestra	pH	Conductividad ($\mu\text{S/cm}$)	Potencial redox, Eh (mV)	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)
1°	4F	8.6	906	359	23
2°	4F	8.6	642	402	22
3°	4F	9.3	478	386	20
4°	4F	9.3	458	352	23
5°	4F	9.3	465	355	21
6°	4F	9.2	453	350	22
7°	4F	8.9	493	332	24
8°	4F	8.9	490	343	25
9°	4F	8.8	482	343	22
10°	4F	8.4	504	350	22
11°	4F	8.7	480	331	25
12°	4F	8.8	470	323	25
13°	4F	8.7	457	330	26
14°	4F	8.8	463	314	23
15°	4F	9.0	441	298	21
16°	4F	8.7	578	329	23
17°	4F	8.8	443	287	22
18°	4F	8.6	404	284	22
19°	4F	8.6	432	286	22
20°	4F	8.6	453	286	23

Tabla 57. Parámetros fisicoquímicos (pH, conductividad, Eh, temperatura) de la cuarta toma de muestras a lo largo de la columna de percolación. Columna F.

Columna F					
Muestreo	Muestra	pH	Conductividad ($\mu\text{S/cm}$)	Potencial redox, Eh (mV)	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)
1°	5F	8.1	1369	367	22
2°	5F	8.7	548	393	22
3°	5F	9.2	469	385	20
4°	5F	9.2	483	357	23
5°	5F	9.3	467	353	21
6°	5F	9.0	458	351	22
7°	5F	8.8	495	331	24
8°	5F	8.7	497	342	25
9°	5F	8.7	492	344	22
10°	5F	8.3	502	350	22
11°	5F	8.7	477	333	25
12°	5F	8.6	480	325	25
13°	5F	8.6	462	332	26
14°	5F	8.6	467	317	23
15°	5F	8.8	449	297	21
16°	5F	8.6	527	330	23
17°	5F	8.7	449	288	22
18°	5F	8.5	406	286	22
19°	5F	8.5	435	282	22
20°	5F	8.6	437	284	23

Tabla 58. Parámetros fisicoquímicos (pH, conductividad, Eh, temperatura) de la quinta toma de muestras a lo largo de la columna de percolación. Columna F.

Columna G					
Muestreo	Muestra	pH	Conductividad ($\mu\text{S/cm}$)	Potencial redox, Eh (mV)	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)
1°	1G	8.0	222	361	23
2°	1G	8.2	131	330	23
3°	1G	8.3	149	359	21
4°	1G	8.3	111	339	22
5°	1G	8.3	112	340	21
6°	1G	8.5	113	341	21
7°	1G	8.2	103	344	22

Tabla 59. Parámetros fisicoquímicos (pH, conductividad, Eh, temperatura) de la primera toma de muestras a lo largo de la columna de percolación. Columna G.

Columna G					
Muestreo	Muestra	pH	Conductividad ($\mu\text{S/cm}$)	Potencial redox, Eh (mV)	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)
1°	2G	7.7	354	358	23
2°	2G	8.0	249	321	23
3°	2G	8.3	197	356	21
4°	2G	8.2	181	335	22
5°	2G	8.2	146	338	21
6°	2G	8.2	154	345	21
7°	2G	8.1	160	349	22

Tabla 60. Parámetros fisicoquímicos (pH, conductividad, Eh, temperatura) de la segunda toma de muestras a lo largo de la columna de percolación. Columna G.

Columna G					
Muestreo	Muestra	pH	Conductividad ($\mu\text{S/cm}$)	Potencial redox, Eh (mV)	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)
1°	3G	7.6	540	358	23
2°	3G	7.8	358	323	23
3°	3G	8.3	245	350	21
4°	3G	8.1	224	334	22
5°	3G	8.1	175	336	21
6°	3G	8.1	181	343	21
7°	3G	8.0	189	344	22

Tabla 61. Parámetros fisicoquímicos (pH, conductividad, Eh, temperatura) de la tercera toma de muestras a lo largo de la columna de percolación. Columna G.

Columna G					
Muestreo	Muestra	pH	Conductividad ($\mu\text{S/cm}$)	Potencial redox, Eh (mV)	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)
1°	4G	7.6	797	358	23
2°	4G	7.6	529	322	23
3°	4G	8.2	304	349	21
4°	4G	8.0	266	332	22
5°	4G	7.9	200	334	21
6°	4G	8.0	196	347	21
7°	4G	8.0	210	342	22

Tabla 62. Parámetros fisicoquímicos (pH, conductividad, Eh, temperatura) de la cuarta toma de muestras a lo largo de la columna de percolación. Columna G.

Columna G					
Muestreo	Muestra	pH	Conductividad ($\mu\text{S/cm}$)	Potencial redox, Eh (mV)	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)
1°	5G	7.1	1520	365	23
2°	5G	7.4	722	307	23
3°	5G	8.1	315	348	21
4°	5G	7.9	290	330	22
5°	5G	7.9	198	332	21
6°	5G	8.0	199	344	21
7°	5G	7.9	224	342	22

Tabla 63. Parámetros fisicoquímicos (pH, conductividad, Eh, temperatura) de la quinta toma de muestras a lo largo de la columna de percolación. Columna G.

Columna H					
Muestreo	Muestra	pH	Conductividad ($\mu\text{S/cm}$)	Potencial redox, Eh (mV)	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)
1°	1H	8.3	615	329	23
2°	1H	8.5	572	276	23
3°	1H	8.6	595	329	21
4°	1H	8.6	571	310	22
5°	1H	8.6	570	311	21
6°	1H	8.4	556	329	22
7°	1H	8.5	560	329	22

Tabla 64. Parámetros fisicoquímicos (pH, conductividad, Eh, temperatura) de la primera toma de muestras a lo largo de la columna de percolación. Columna H.

Columna H					
Muestreo	Muestra	pH	Conductividad ($\mu\text{S/cm}$)	Potencial redox, Eh (mV)	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)
1°	2H	7.7	729	339	23
2°	2H	8.1	664	289	23
3°	2H	8.5	645	332	20
4°	2H	8.2	638	318	21
5°	2H	8.4	610	320	21
6°	2H	8.3	628	331	22
7°	2H	8.2	599	333	21

Tabla 65. Parámetros fisicoquímicos (pH, conductividad, Eh, temperatura) de la segunda toma de muestras a lo largo de la columna de percolación. Columna H.

Columna H					
Muestreo	Muestra	pH	Conductividad ($\mu\text{S/cm}$)	Potencial redox, Eh (mV)	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)
1°	3H	7.5	810	342	23
2°	3H	7.7	697	296	22
3°	3H	8.4	678	333	20
4°	3H	8.1	640	319	21
5°	3H	8.3	635	322	21
6°	3H	8.2	649	329	22
7°	3H	8.1	626	335	21

Tabla 66. Parámetros fisicoquímicos (pH, conductividad, Eh, temperatura) de la tercera toma de muestras a lo largo de la columna de percolación. Columna H.

Columna H					
Muestreo	Muestra	pH	Conductividad ($\mu\text{S/cm}$)	Potencial redox, Eh (mV)	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)
1°	4H	7.5	972	339	23
2°	4H	7.5	817	300	23
3°	4H	8.2	699	335	20
4°	4H	7.9	678	323	21
5°	4H	8.2	655	323	21
6°	4H	8.2	652	325	22
7°	4H	8.1	635	336	21

Tabla 67. Parámetros fisicoquímicos (pH, conductividad, Eh, temperatura) de la cuarta toma de muestras a lo largo de la columna de percolación. Columna H.

Columna H					
Muestreo	Muestra	pH	Conductividad ($\mu\text{S/cm}$)	Potencial redox, Eh (mV)	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)
1°	5H	7.0	1726	347	23
2°	5H	7.3	1034	296	23
3°	5H	8.1	702	338	20
4°	5H	7.7	697	324	21
5°	5H	8.0	650	325	21
6°	5H	8.0	653	330	22
7°	5H	7.9	638	338	21

Tabla 68. Parámetros fisicoquímicos (pH, conductividad, Eh, temperatura) de la quinta toma de muestras a lo largo de la columna de percolación. Columna H.

Columna I					
Muestreo	Muestra	pH	Conductividad ($\mu\text{S/cm}$)	Potencial redox, Eh (mV)	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)
1°	1I	8.0	380	326	23
2°	1I	8.3	280	361	23
3°	1I	8.6	303	321	21
4°	1I	9.1	250	294	21
5°	1I	9.0	242	295	21
6°	1I	8.9	250	312	22
7°	1I	8.9	256	319	21
8°	1I	8.8	233	357	22
9°	1I	8.9	257	337	22
10°	1I	8.7	269	360	20
11°	1I	8.5	260	346	20
12°	1I	8.6	250	377	19
13°	1I	8.5	240	365	19
14°	1I	8.9	245	340	22
15°	1I	8.9	255	337	21
16°	1I	9.0	253	352	21
17°	1I	9.1	249	341	21
18°	1I	9.1	252	351	22
19°	1I	9.1	260	345	21
20°	1I	9.1	259	339	20

Tabla 69. Parámetros fisicoquímicos (pH, conductividad, Eh, temperatura) de la primera toma de muestras a lo largo de la columna de percolación. Columna I.

Columna I					
Muestreo	Muestra	pH	Conductividad ($\mu\text{S/cm}$)	Potencial redox, Eh (mV)	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)
1°	2l	7.8	490	328	23
2°	2l	8.2	369	368	22
3°	2l	8.4	343	323	20
4°	2l	8.6	316	298	21
5°	2l	9.0	266	299	21
6°	2l	8.6	288	315	22
7°	2l	8.7	281	320	21
8°	2l	8.6	263	356	22
9°	2l	8.8	272	324	22
10°	2l	8.6	273	357	20
11°	2l	8.7	265	341	20
12°	2l	8.3	277	360	19
13°	2l	8.5	255	359	19
14°	2l	8.5	295	342	22
15°	2l	8.7	272	330	21
16°	2l	9.0	274	354	21
17°	2l	9.0	259	339	21
18°	2l	9.0	274	349	22
19°	2l	9.0	274	344	21
20°	2l	9.1	267	337	20

Tabla 70. Parámetros fisicoquímicos (pH, conductividad, Eh, temperatura) de la segunda toma de muestras a lo largo de la columna de percolación. Columna I.

Columna I					
Muestreo	Muestra	pH	Conductividad ($\mu\text{S/cm}$)	Potencial redox, Eh (mV)	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)
1°	3l	7.7	542	326	23
2°	3l	8.1	428	366	22
3°	3l	8.3	371	325	20
4°	3l	8.4	350	299	21
5°	3l	8.7	289	301	21
6°	3l	8.4	309	313	21
7°	3l	8.4	307	323	21
8°	3l	8.4	273	356	22
9°	3l	8.6	284	325	22
10°	3l	8.6	283	352	20
11°	3l	8.7	278	335	19
12°	3l	8.4	281	358	18
13°	3l	8.4	268	359	19
14°	3l	8.3	315	344	22
15°	3l	8.5	283	331	21
16°	3l	8.8	287	356	21
17°	3l	8.8	268	339	21
18°	3l	9.0	279	348	22
19°	3l	8.9	289	344	21
20°	3l	8.9	289	340	20

Tabla 71. Parámetros fisicoquímicos (pH, conductividad, Eh, temperatura) de la tercera toma de muestras a lo largo de la columna de percolación. Columna I.

Columna I					
Muestreo	Muestra	pH	Conductividad ($\mu\text{S/cm}$)	Potencial redox, Eh (mV)	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)
1°	4l	7.5	888	330	23
2°	4l	8.0	507	367	22
3°	4l	8.3	404	326	20
4°	4l	8.3	374	300	21
5°	4l	8.5	308	302	21
6°	4l	8.3	325	320	21
7°	4l	8.3	332	325	21
8°	4l	8.3	291	356	21
9°	4l	8.4	305	326	22
10°	4l	8.3	306	354	20
11°	4l	8.6	289	335	19
12°	4l	8.4	293	355	18
13°	4l	8.4	272	357	19
14°	4l	8.1	332	343	22
15°	4l	8.4	294	331	21
16°	4l	8.7	296	355	21
17°	4l	8.7	280	339	21
18°	4l	8.9	288	349	22
19°	4l	8.8	292	346	21
20°	4l	8.9	301	339	20

Tabla 72. Parámetros fisicoquímicos (pH, conductividad, Eh, temperatura) de la cuarta toma de muestras a lo largo de la columna de percolación. Columna I.

Columna I					
Muestreo	Muestra	pH	Conductividad (μ S/cm)	Potencial redox, Eh (mV)	Temperatura ($^{\circ}$ C)
1 $^{\circ}$	5l	7.2	1162	333	23
2 $^{\circ}$	5l	7.7	730	370	22
3 $^{\circ}$	5l	8.2	420	327	20
4 $^{\circ}$	5l	8.3	391	302	21
5 $^{\circ}$	5l	8.3	312	305	21
6 $^{\circ}$	5l	8.2	326	321	22
7 $^{\circ}$	5l	8.2	340	326	21
8 $^{\circ}$	5l	8.2	295	356	21
9 $^{\circ}$	5l	8.3	303	326	22
10 $^{\circ}$	5l	8.4	296	353	20
11 $^{\circ}$	5l	8.6	291	335	19
12 $^{\circ}$	5l	8.4	286	350	18
13 $^{\circ}$	5l	8.4	281	356	19
14 $^{\circ}$	5l	8.1	327	341	22
15 $^{\circ}$	5l	8.3	299	332	21
16 $^{\circ}$	5l	8.6	294	355	21
17 $^{\circ}$	5l	8.5	285	338	21
18 $^{\circ}$	5l	8.7	291	349	22
19 $^{\circ}$	5l	8.7	299	344	21
20 $^{\circ}$	5l	8.7	321	341	20

Tabla 73. Parámetros fisicoquímicos (pH, conductividad, Eh, temperatura) de la quinta toma de muestras a lo largo de la columna de percolación. Columna I.

Columna J					
Muestreo	Muestra	pH	Conductividad ($\mu\text{S/cm}$)	Potencial redox, Eh (mV)	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)
1°	1J	8.2	736	314	23
2°	1J	8.3	691	353	22
3°	1J	8.6	675	318	21
4°	1J	9.1	619	283	21
5°	1J	9.1	615	283	21
6°	1J	9.1	624	310	22
7°	1J	9.1	611	316	21
8°	1J	9.1	560	345	22
9°	1J	9.0	609	316	22
10°	1J	9.2	609	344	19
11°	1J	9.0	617	324	19
12°	1J	8.6	588	350	18
13°	1J	8.6	572	350	19
14°	1J	9.0	608	324	21
15°	1J	9.1	623	321	21
16°	1J	9.3	621	344	21
17°	1J	9.2	605	307	22
18°	1J	9.2	620	341	22
19°	1J	9.2	606	323	20
20°	1J	9.2	615	335	20

Tabla 74. Parámetros fisicoquímicos (pH, conductividad, Eh, temperatura) de la primera toma de muestras a lo largo de la columna de percolación. Columna J.

Columna J					
Muestreo	Muestra	pH	Conductividad (μ S/cm)	Potencial redox, Eh (mV)	Temperatura ($^{\circ}$ C)
1 $^{\circ}$	2J	7.8	881	317	23
2 $^{\circ}$	2J	8.1	791	355	22
3 $^{\circ}$	2J	8.4	740	323	20
4 $^{\circ}$	2J	8.7	700	290	21
5 $^{\circ}$	2J	9.1	645	288	21
6 $^{\circ}$	2J	8.7	700	316	22
7 $^{\circ}$	2J	8.8	661	319	21
8 $^{\circ}$	2J	8.7	619	347	22
9 $^{\circ}$	2J	8.8	670	315	22
10 $^{\circ}$	2J	8.8	657	345	19
11 $^{\circ}$	2J	9.0	651	325	19
12 $^{\circ}$	2J	8.5	620	359	18
13 $^{\circ}$	2J	8.5	617	358	19
14 $^{\circ}$	2J	8.7	685	326	21
15 $^{\circ}$	2J	9.0	658	321	21
16 $^{\circ}$	2J	9.2	671	343	21
17 $^{\circ}$	2J	9.2	636	309	21
18 $^{\circ}$	2J	9.1	638	341	22
19 $^{\circ}$	2J	9.2	621	322	20
20 $^{\circ}$	2J	9.2	638	335	20

Tabla 75. Parámetros fisicoquímicos (pH, conductividad, Eh, temperatura) de la segunda toma de muestras a lo largo de la columna de percolación. Columna J.

Columna J					
Muestreo	Muestra	pH	Conductividad ($\mu\text{S/cm}$)	Potencial redox, Eh (mV)	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)
1°	3J	7.6	967	316	23
2°	3J	7.9	847	357	22
3°	3J	8.3	767	324	20
4°	3J	8.5	729	296	21
5°	3J	8.9	690	291	21
6°	3J	8.5	700	317	22
7°	3J	8.6	672	321	21
8°	3J	8.5	625	346	22
9°	3J	8.7	663	315	21
10°	3J	8.7	668	344	19
11°	3J	8.9	658	326	19
12°	3J	8.4	642	350	18
13°	3J	8.5	635	351	19
14°	3J	8.5	687	326	21
15°	3J	8.8	660	320	21
16°	3J	9.1	677	342	21
17°	3J	9.0	639	311	21
18°	3J	9.0	640	344	22
19°	3J	9.1	628	323	20
20°	3J	9.1	649	334	20

Tabla 76. Parámetros fisicoquímicos (pH, conductividad, Eh, temperatura) de la tercera toma de muestras a lo largo de la columna de percolación. Columna J.

Columna J					
Muestreo	Muestra	pH	Conductividad ($\mu\text{S/cm}$)	Potencial redox, Eh (mV)	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)
1°	4J	7.3	1151	320	23
2°	4J	7.6	951	360	22
3°	4J	8.3	797	325	20
4°	4J	8.3	752	296	21
5°	4J	8.7	712	297	21
6°	4J	8.3	703	318	22
7°	4J	8.3	708	323	21
8°	4J	8.4	638	347	22
9°	4J	8.5	702	317	21
10°	4J	8.5	682	345	19
11°	4J	8.8	666	327	19
12°	4J	8.4	694	349	18
13°	4J	8.4	659	354	19
14°	4J	8.4	708	328	20
15°	4J	8.6	675	322	21
16°	4J	8.9	689	343	21
17°	4J	8.9	648	312	21
18°	4J	9.0	655	345	22
19°	4J	8.9	642	324	20
20°	4J	9.0	658	338	20

Tabla 77. Parámetros fisicoquímicos (pH, conductividad, Eh, temperatura) de la cuarta toma de muestras a lo largo de la columna de percolación. Columna J.

Columna J					
Muestreo	Muestra	pH	Conductividad ($\mu\text{S/cm}$)	Potencial redox, Eh (mV)	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)
1°	5J	6.9	1580	327	23
2°	5J	7.3	1128	363	22
3°	5J	8.2	803	326	20
4°	5J	8.2	761	298	21
5°	5J	8.6	696	297	21
6°	5J	8.3	697	319	22
7°	5J	8.2	713	325	21
8°	5J	8.2	642	348	22
9°	5J	8.3	682	318	21
10°	5J	8.5	670	346	19
11°	5J	8.7	668	328	19
12°	5J	8.5	667	347	18
13°	5J	8.4	661	355	19
14°	5J	8.2	700	328	21
15°	5J	8.5	665	323	21
16°	5J	8.8	667	342	21
17°	5J	8.8	649	314	21
18°	5J	8.9	671	346	22
19°	5J	8.9	648	324	21
20°	5J	8.9	671	340	20

Tabla 78. Parámetros fisicoquímicos (pH, conductividad, Eh, temperatura) de la quinta toma de muestras a lo largo de la columna de percolación. Columna J.

Columna K					
Muestreo	Muestra	pH	Conductividad ($\mu\text{S/cm}$)	Potencial redox, Eh (mV)	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)
1°	1K	8.1	268	362	23
2°	1K	8.1	188	334	22
3°	1K	8.5	146	303	21
4°	1K	8.7	111	274	21
5°	1K	8.6	98	278	21
6°	1K	8.6	97	305	22
7°	1K	8.7	96	304	21
8°	1K	8.5	98	330	22
9°	1K	8.5	97	305	22
10°	1K	8.7	90	330	19
11°	1K	8.5	94	318	19
12°	1K	8.4	89	336	18
13°	1K	8.3	90	339	20
14°	1K	8.6	88	307	21
15°	1K	8.6	91	308	21
16°	1K	8.7	89	327	21
17°	1K	8.7	87	301	22
18°	1K	8.7	87	323	23
19°	1K	8.8	91	310	21
20°	1K	8.8	92	305	20

Tabla 79. Parámetros fisicoquímicos (pH, conductividad, Eh, temperatura) de la primera toma de muestras a lo largo de la columna de percolación. Columna K.

Columna K					
Muestreo	Muestra	pH	Conductividad ($\mu\text{S/cm}$)	Potencial redox, Eh (mV)	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)
1°	2K	7.8	442	352	23
2°	2K	7.9	309	344	22
3°	2K	8.3	192	309	21
4°	2K	8.4	178	283	21
5°	2K	8.5	145	285	21
6°	2K	8.2	160	305	22
7°	2K	8.3	150	310	21
8°	2K	8.2	149	337	21
9°	2K	8.2	133	311	22
10°	2K	8.4	135	338	19
11°	2K	8.4	123	324	19
12°	2K	8.3	125	341	18
13°	2K	8.2	110	339	20
14°	2K	8.2	137	315	21
15°	2K	8.5	111	311	21
16°	2K	8.7	113	328	21
17°	2K	8.7	106	306	22
18°	2K	8.7	91	323	23
19°	2K	8.7	106	310	21
20°	2K	8.8	105	306	20

Tabla 80. Parámetros fisicoquímicos (pH, conductividad, Eh, temperatura) de la segunda toma de muestras a lo largo de la columna de percolación. Columna K.

Columna K					
Muestreo	Muestra	pH	Conductividad ($\mu\text{S/cm}$)	Potencial redox, Eh (mV)	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)
1°	3K	7.7	540	354	23
2°	3K	7.8	402	348	22
3°	3K	8.3	229	312	21
4°	3K	8.3	208	287	21
5°	3K	8.4	168	288	21
6°	3K	8.1	175	303	22
7°	3K	8.1	185	312	21
8°	3K	8.0	170	339	21
9°	3K	8.1	149	313	21
10°	3K	8.2	151	340	19
11°	3K	8.4	140	327	19
12°	3K	8.2	133	343	18
13°	3K	8.2	117	339	20
14°	3K	8.1	147	317	21
15°	3K	8.4	123	314	21
16°	3K	8.6	123	331	21
17°	3K	8.6	116	309	21
18°	3K	8.7	109	325	23
19°	3K	8.6	109	310	21
20°	3K	8.7	117	310	20

Tabla 81. Parámetros fisicoquímicos (pH, conductividad, Eh, temperatura) de la tercera toma de muestras a lo largo de la columna de percolación. Columna K.

Columna K					
Muestreo	Muestra	pH	Conductividad ($\mu\text{S/cm}$)	Potencial redox, Eh (mV)	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)
1°	4K	7.6	836	356	23
2°	4K	7.6	565	352	22
3°	4K	8.2	273	314	21
4°	4K	8.1	238	290	21
5°	4K	8.3	201	290	21
6°	4K	8.0	199	308	22
7°	4K	8.0	209	315	21
8°	4K	8.0	192	342	21
9°	4K	8.0	171	317	21
10°	4K	8.2	171	343	19
11°	4K	8.3	155	329	19
12°	4K	8.2	147	345	18
13°	4K	8.2	139	341	20
14°	4K	8.1	162	319	21
15°	4K	8.3	135	317	21
16°	4K	8.4	134	333	21
17°	4K	8.4	127	312	21
18°	4K	8.5	118	326	23
19°	4K	8.4	122	310	21
20°	4K	8.5	135	309	20

Tabla 82. Parámetros fisicoquímicos (pH, conductividad, Eh, temperatura) de la cuarta toma de muestras a lo largo de la columna de percolación. Columna K.

Columna K					
Muestreo	Muestra	pH	Conductividad ($\mu\text{S/cm}$)	Potencial redox, Eh (mV)	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)
1°	5K	7.1	1625	362	23
2°	5K	7.2	812	355	22
3°	5K	8.1	307	316	21
4°	5K	8.0	271	292	21
5°	5K	8.2	202	295	21
6°	5K	8.1	192	307	22
7°	5K	7.9	229	317	21
8°	5K	7.9	198	343	21
9°	5K	8.0	185	319	22
10°	5K	8.1	183	345	19
11°	5K	8.2	170	331	19
12°	5K	8.1	150	345	18
13°	5K	8.2	142	342	20
14°	5K	8.0	176	320	21
15°	5K	8.2	146	319	21
16°	5K	8.3	140	335	21
17°	5K	8.3	138	314	21
18°	5K	8.4	123	329	23
19°	5K	8.3	123	311	21
20°	5K	8.4	146	310	20

Tabla 83. Parámetros fisicoquímicos (pH, conductividad, Eh, temperatura) de la quinta toma de muestras a lo largo de la columna de percolación. Columna K.

Columna L					
Muestreo	Muestra	pH	Conductividad ($\mu\text{S/cm}$)	Potencial redox, Eh (mV)	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)
1°	1L	8.5	671	317	23
2°	1L	8.0	620	340	23
3°	1L	8.4	616	309	21
4°	1L	8.6	592	286	21
5°	1L	8.5	548	281	21
6°	1L	8.4	562	309	22
7°	1L	8.4	547	315	22
8°	1L	8.3	508	337	21
9°	1L	8.4	542	313	22
10°	1L	8.5	547	340	19
11°	1L	8.6	546	323	19
12°	1L	8.3	566	345	18
13°	1L	8.3	545	343	20
14°	1L	8.6	565	309	21
15°	1L	8.5	572	317	21
16°	1L	8.7	571	336	21
17°	1L	8.6	550	311	22
18°	1L	8.5	560	313	23
19°	1L	8.7	551	331	21
20°	1L	8.8	578	325	20

Tabla 84. Parámetros fisicoquímicos (pH, conductividad, Eh, temperatura) de la primera toma de muestras a lo largo de la columna de percolación. Columna L.

Columna L					
Muestreo	Muestra	pH	Conductividad ($\mu\text{S/cm}$)	Potencial redox, Eh (mV)	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)
1°	2L	8.1	762	321	23
2°	2L	7.9	682	341	22
3°	2L	8.3	658	307	22
4°	2L	8.2	614	292	21
5°	2L	8.4	605	294	21
6°	2L	8.2	618	305	22
7°	2L	8.2	595	320	22
8°	2L	8.1	568	341	21
9°	2L	8.2	602	315	22
10°	2L	8.4	612	337	19
11°	2L	8.4	580	328	19
12°	2L	8.3	595	343	18
13°	2L	8.3	567	344	20
14°	2L	8.5	624	312	22
15°	2L	8.4	611	320	21
16°	2L	8.6	621	336	21
17°	2L	8.5	566	314	22
18°	2L	8.5	572	315	23
19°	2L	8.7	559	333	21
20°	2L	8.8	605	325	20

Tabla 85. Parámetros fisicoquímicos (pH, conductividad, Eh, temperatura) de la segunda toma de muestras a lo largo de la columna de percolación. Columna L.

Columna L					
Muestreo	Muestra	pH	Conductividad ($\mu\text{S/cm}$)	Potencial redox, Eh (mV)	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)
1°	3L	7.8	838	325	23
2°	3L	7.6	722	346	23
3°	3L	8.1	676	308	21
4°	3L	8.1	642	294	21
5°	3L	8.2	629	293	21
6°	3L	8.2	647	308	22
7°	3L	8.1	622	324	21
8°	3L	8.1	593	342	21
9°	3L	8.2	624	317	22
10°	3L	8.3	604	339	19
11°	3L	8.3	607	331	19
12°	3L	8.3	623	343	18
13°	3L	8.2	569	344	20
14°	3L	8.4	632	314	22
15°	3L	8.3	616	322	21
16°	3L	8.5	625	338	21
17°	3L	8.3	586	317	22
18°	3L	8.4	604	316	23
19°	3L	8.5	571	337	21
20°	3L	8.7	612	326	20

Tabla 86. Parámetros fisicoquímicos (pH, conductividad, Eh, temperatura) de la tercera toma de muestras a lo largo de la columna de percolación. Columna L.

Columna L					
Muestreo	Muestra	pH	Conductividad ($\mu\text{S/cm}$)	Potencial redox, Eh (mV)	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)
1°	4L	7.5	1091	332	23
2°	4L	7.5	824	348	22
3°	4L	8.0	697	310	21
4°	4L	8.0	651	299	21
5°	4L	8.0	649	292	21
6°	4L	8.1	652	309	22
7°	4L	8.0	635	326	21
8°	4L	8.0	600	344	21
9°	4L	8.1	646	317	22
10°	4L	8.2	615	340	19
11°	4L	8.2	620	332	19
12°	4L	8.3	625	343	18
13°	4L	8.2	610	345	20
14°	4L	8.3	645	315	22
15°	4L	8.2	612	323	21
16°	4L	8.5	627	338	21
17°	4L	8.3	594	318	21
18°	4L	8.4	610	317	23
19°	4L	8.4	588	338	21
20°	4L	8.5	627	327	20

Tabla 87. Parámetros fisicoquímicos (pH, conductividad, Eh, temperatura) de la cuarta toma de muestras a lo largo de la columna de percolación. Columna L.

Columna L					
Muestreo	Muestra	pH	Conductividad ($\mu\text{S/cm}$)	Potencial redox, Eh (mV)	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)
1°	5L	7.0	2230	335	23
2°	5L	7.1	1071	353	23
3°	5L	7.9	717	311	21
4°	5L	7.8	690	285	21
5°	5L	7.9	672	299	21
6°	5L	8.0	655	310	22
7°	5L	7.8	644	329	21
8°	5L	7.8	589	346	21
9°	5L	8.0	636	318	22
10°	5L	8.2	630	342	19
11°	5L	8.2	622	334	19
12°	5L	8.2	609	343	18
13°	5L	8.1	612	345	20
14°	5L	8.2	605	316	21
15°	5L	8.1	604	325	21
16°	5L	8.3	608	339	21
17°	5L	8.1	605	321	21
18°	5L	8.3	596	320	23
19°	5L	8.3	592	337	21
20°	5L	8.4	629	326	20

Tabla 88. Parámetros fisicoquímicos (pH, conductividad, Eh, temperatura) de la quinta toma de muestras a lo largo de la columna de percolación. Columna L.

Anexo III

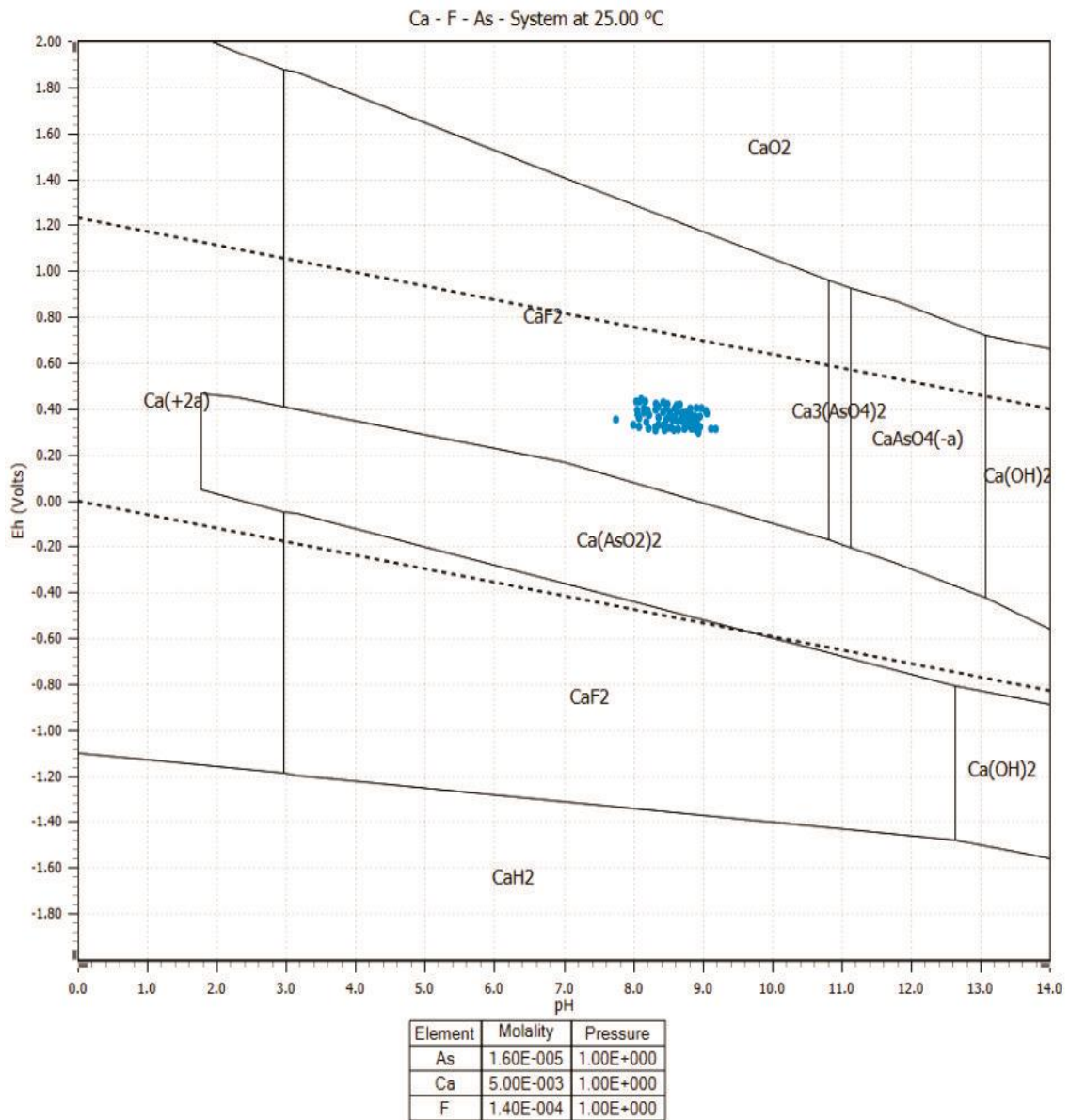


Figura 46. Diagrama de Pourbaix para Calcio del sistema As y F⁻ con concentraciones de 1.2 y 2.6 mg/l, respectivamente; agregando Ca (Realizado con el programa HSC Chemistry 9.0)

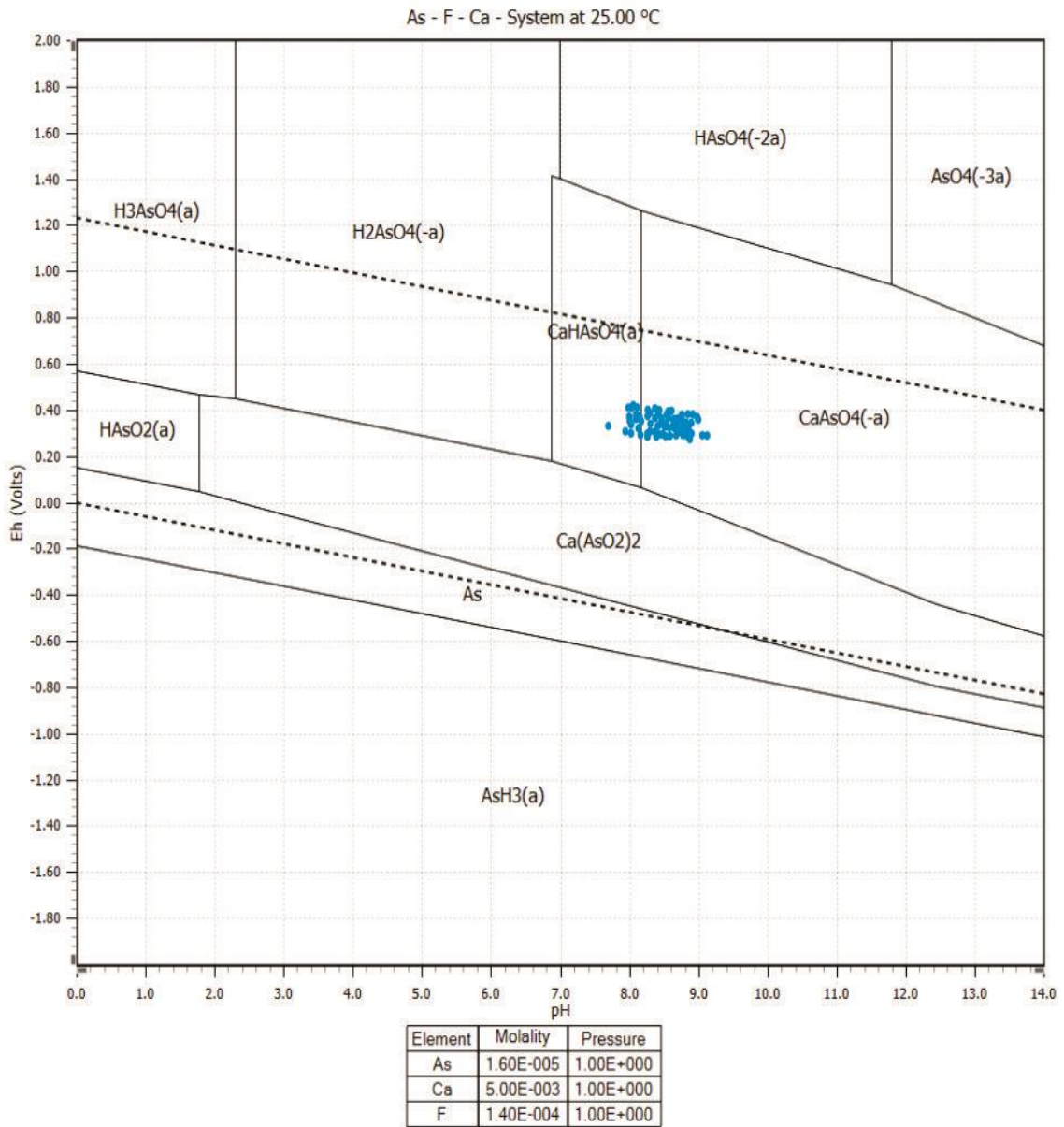


Figura 47. Diagrama de Pourbaix para Arsénico del sistema As y F⁻ con concentraciones de 1.2 y 2.6 mg/l, respectivamente; agregando Ca (Realizado con el programa *HSC Chemistry 9.0*)

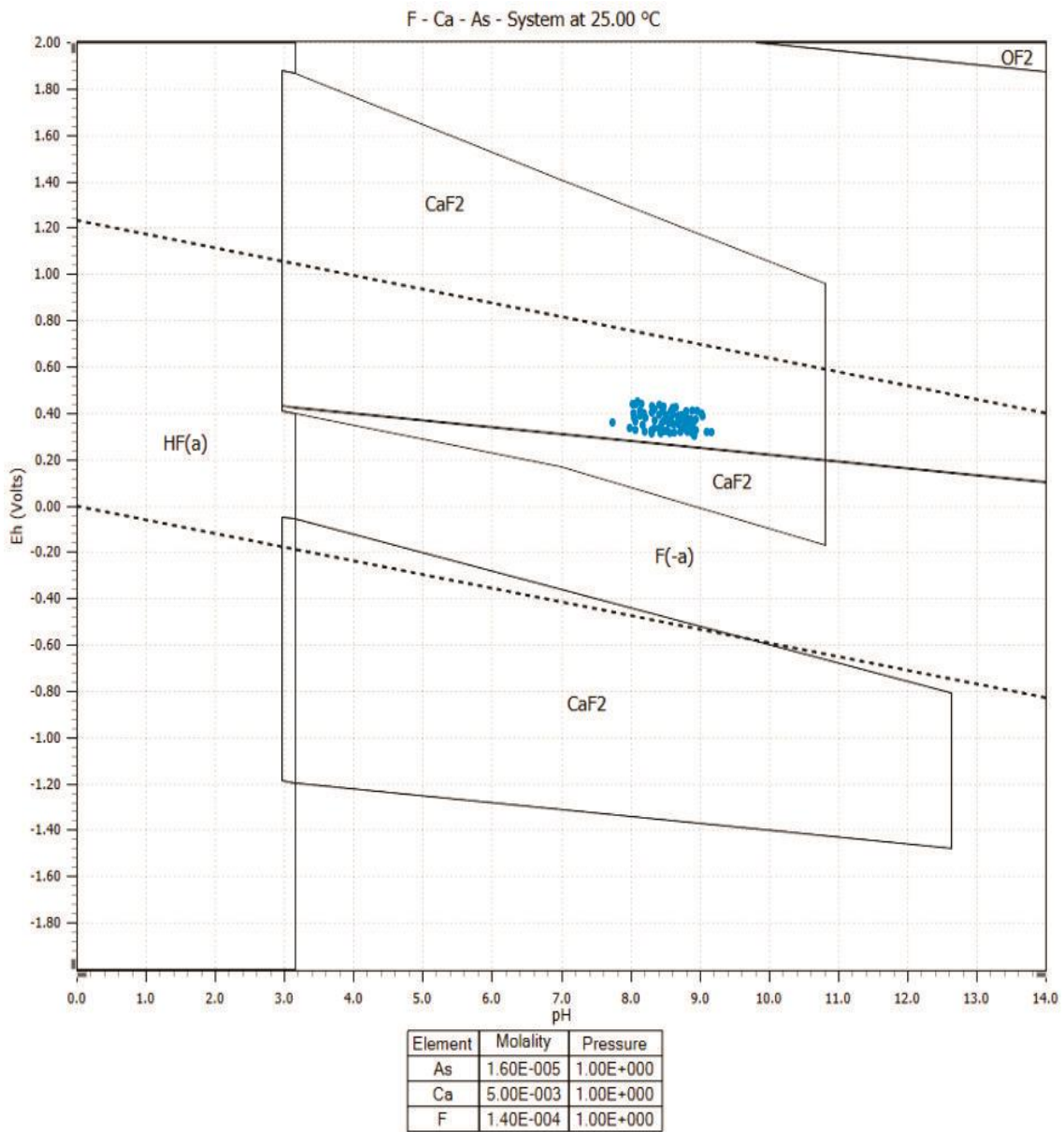


Figura 48. Diagrama de Pourbaix para Flúor del sistema As y F con concentraciones de 1.2 y 2.6 mg/l, respectivamente; agregando Ca (Realizado con el programa *HSC Chemistry 9.0*)

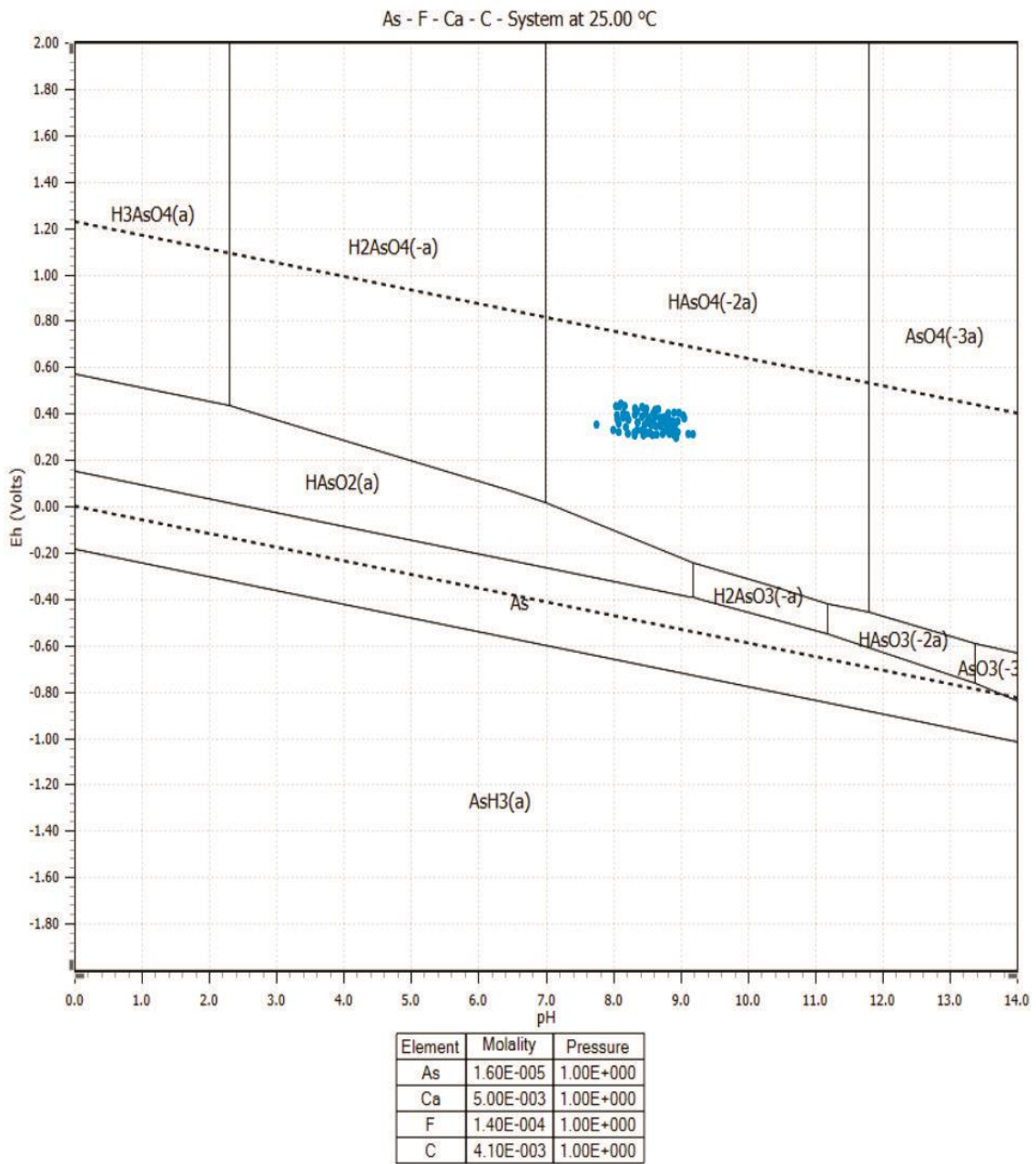


Figura 49. Diagrama de Pourbaix para Arsénico del sistema As y F⁻ con concentraciones de 1.2 y 2.6 mg/l, respectivamente; agregando Ca y C (Realizado con el programa *HSC Chemistry 9.0*)

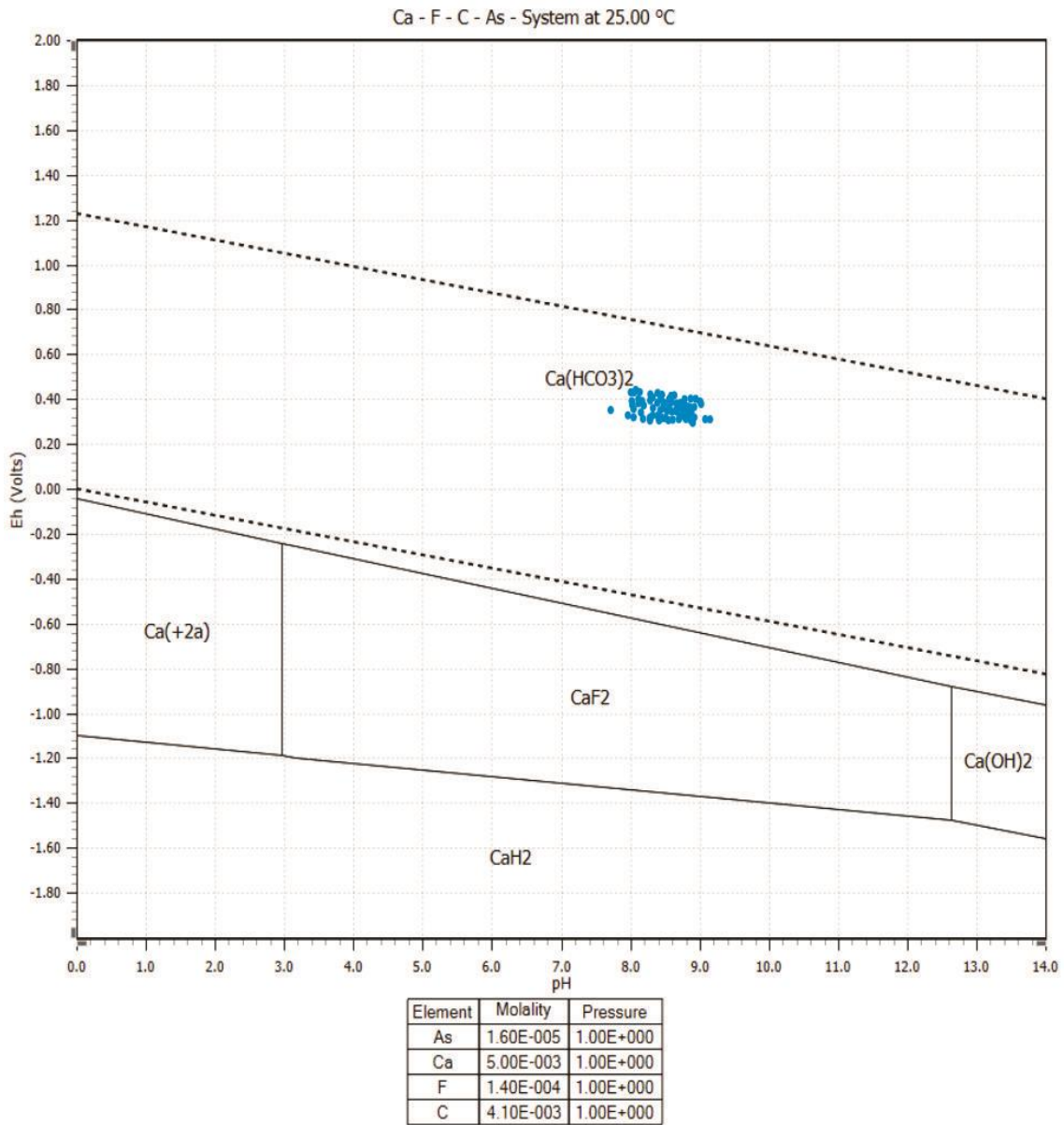


Figura 50. Diagrama de Pourbaix para Calcio del sistema As y F⁻ con concentraciones de 1.2 y 2.6 mg/l, respectivamente; agregando Ca y C (Realizado con el programa *HSC Chemistry 9.0*)

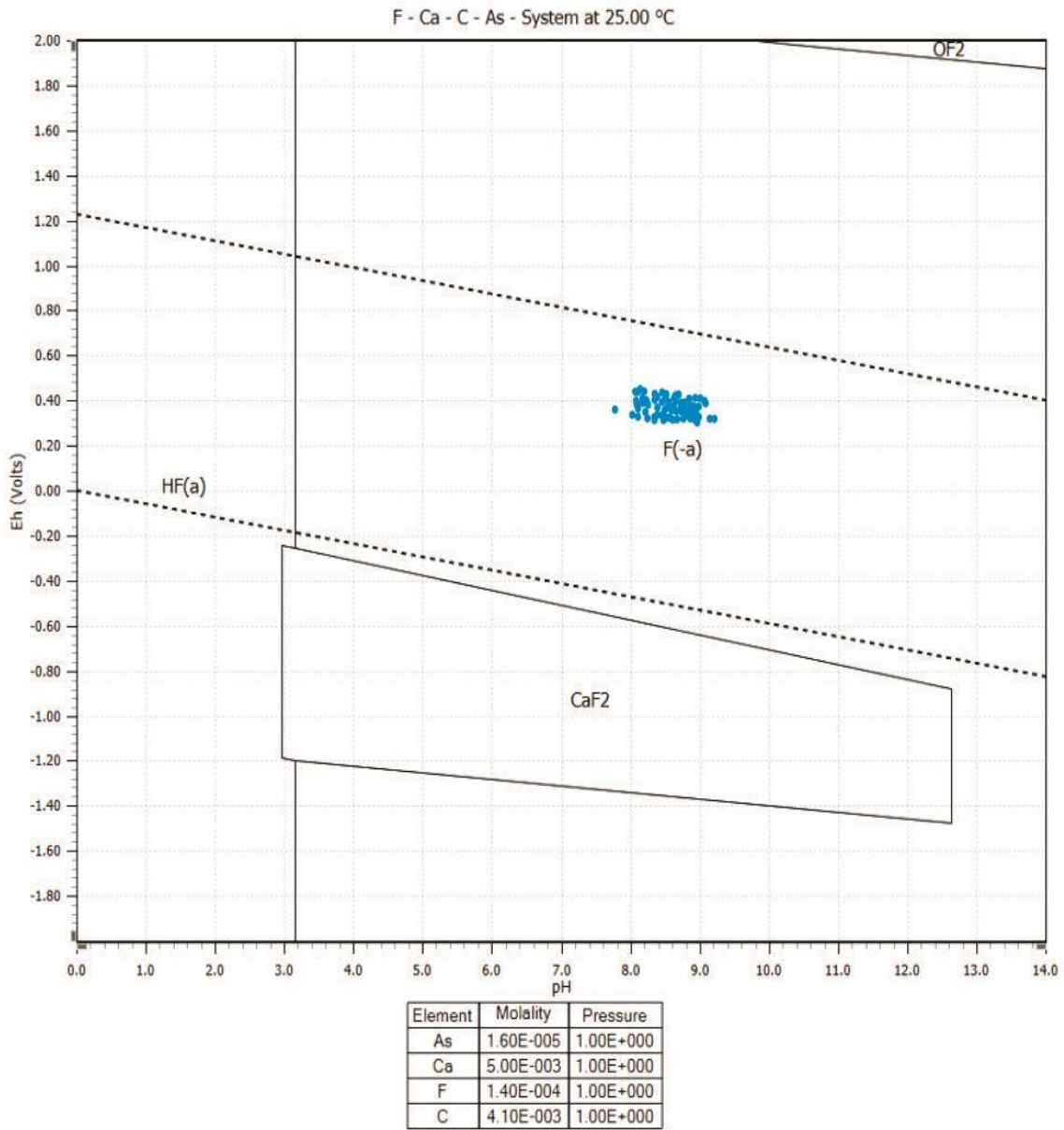


Figura 51. Diagrama de Pourbaix para Flúor del sistema As y F⁻ con concentraciones de 1.2 y 2.6 mg/l, respectivamente; agregando Ca y C (Realizado con el programa *HSC Chemistry 9.0*)

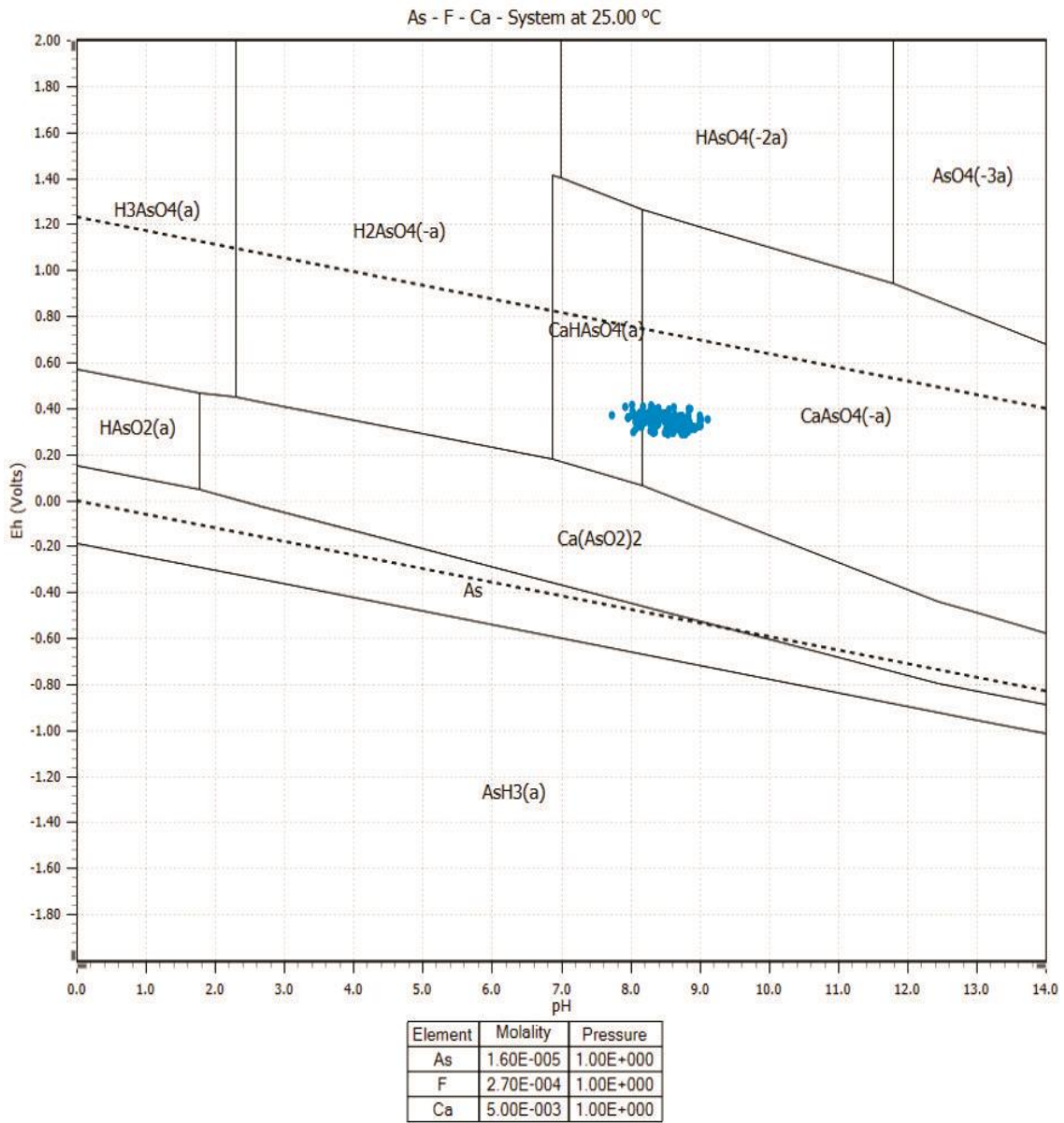


Figura 52. Diagrama de Pourbaix para Arsénico del sistema As y F con concentraciones de 1.2 y 5.2 mg/l, respectivamente; agregando Ca (Realizado con el programa HSC Chemistry 9.0)

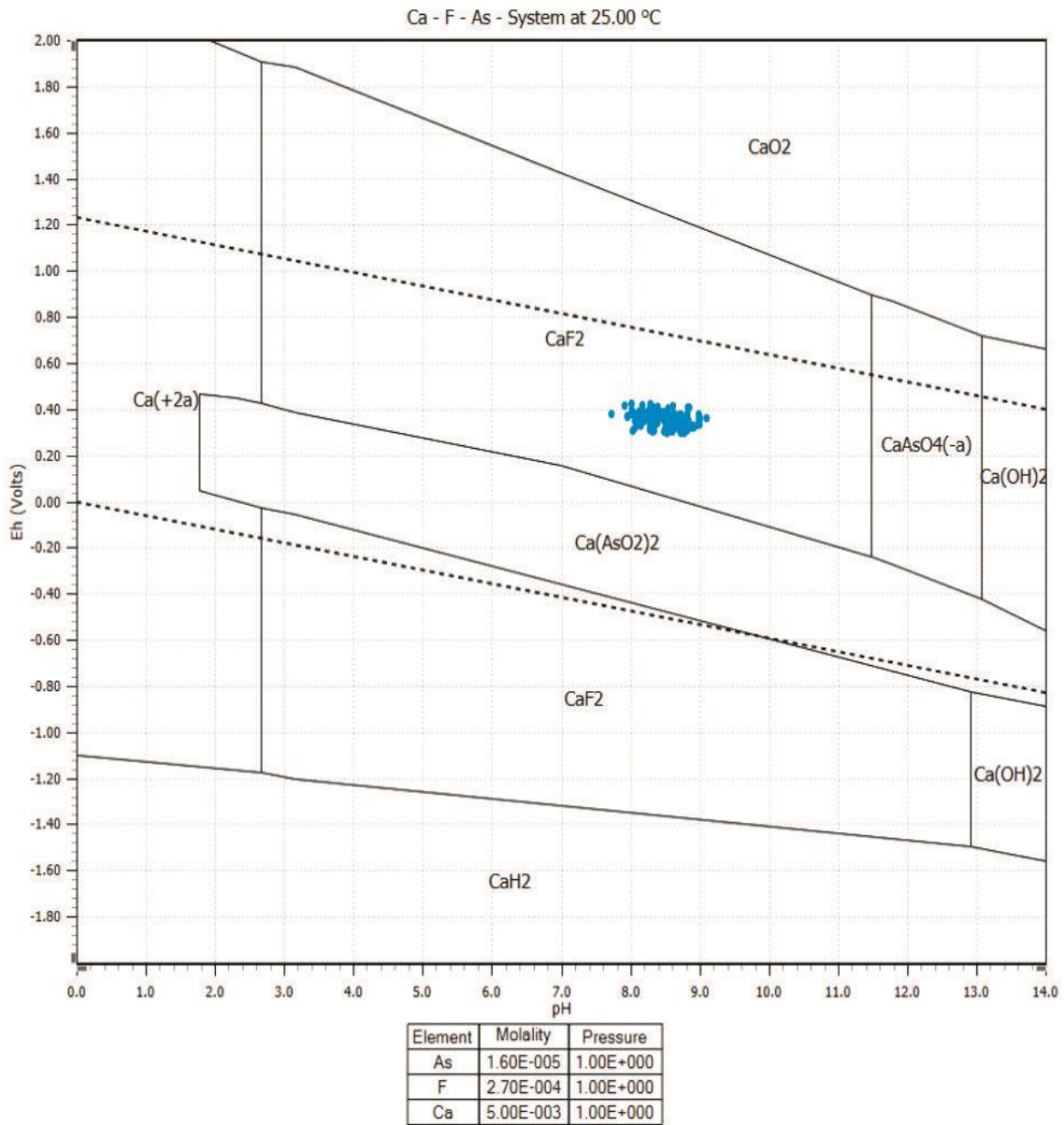


Figura 53. Diagrama de Pourbaix para Calcio del sistema As y F⁻ con concentraciones de 1.2 y 5.2 mg/l, respectivamente; agregando Ca (Realizado con el programa HSC Chemistry 9.0)

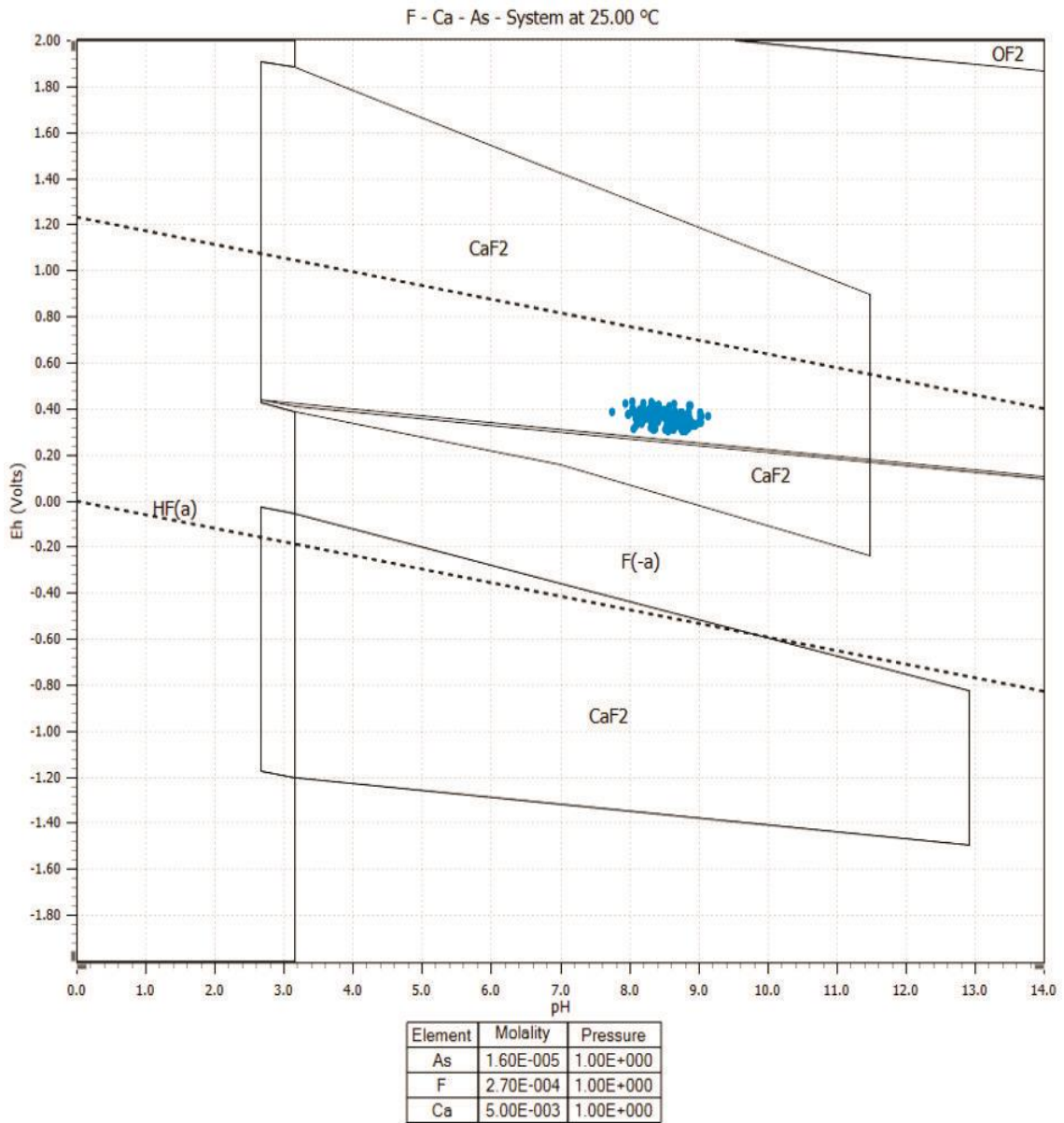


Figura 54. Diagrama de Pourbaix para Flúor del sistema As y F⁻ con concentraciones de 1.2 y 5.2 mg/l, respectivamente; agregando Ca (Realizado con el programa HSC Chemistry 9.0)

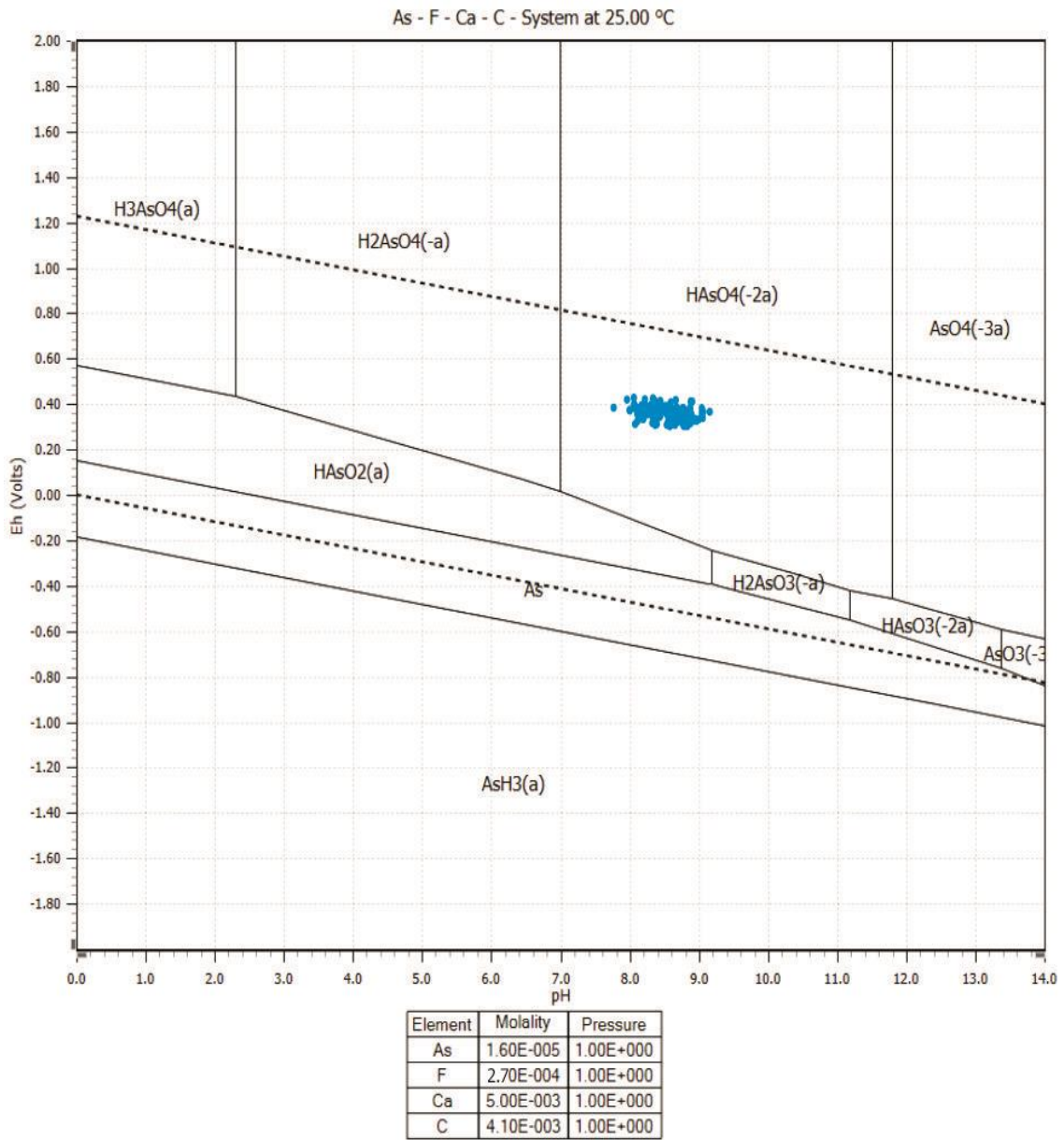


Figura 55. Diagrama de Pourbaix para Arsénico del sistema As y F⁻ con concentraciones de 1.2 y 5.2 mg/l, respectivamente; agregando Ca y C (Realizado con el programa HSC Chemistry 9.0)

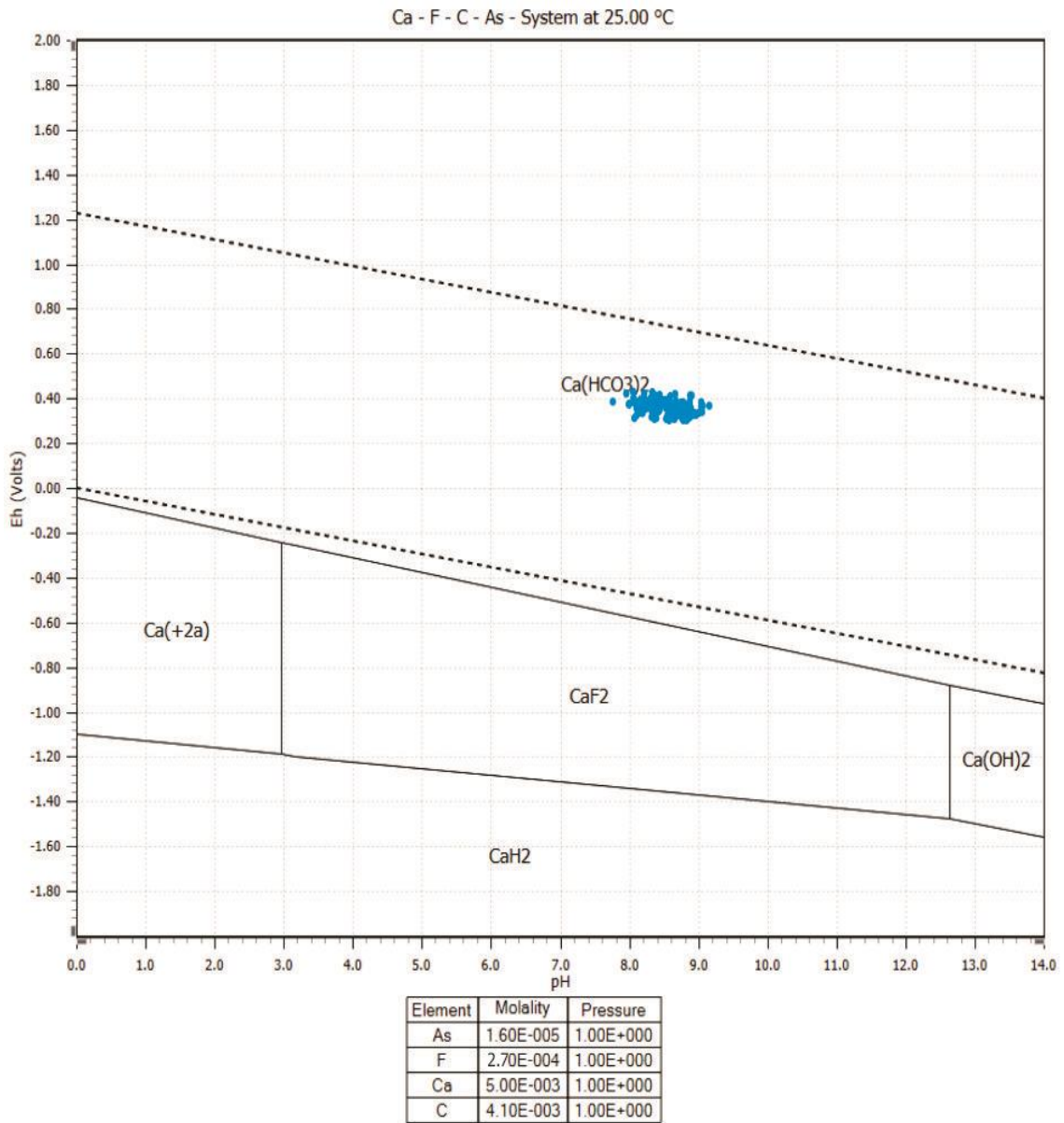


Figura 56. Diagrama de Pourbaix para Calcio del sistema As y F⁻ con concentraciones de 1.2 y 5.2 mg/l, respectivamente; agregando Ca y C (Realizado con el programa *HSC Chemistry 9.0*)

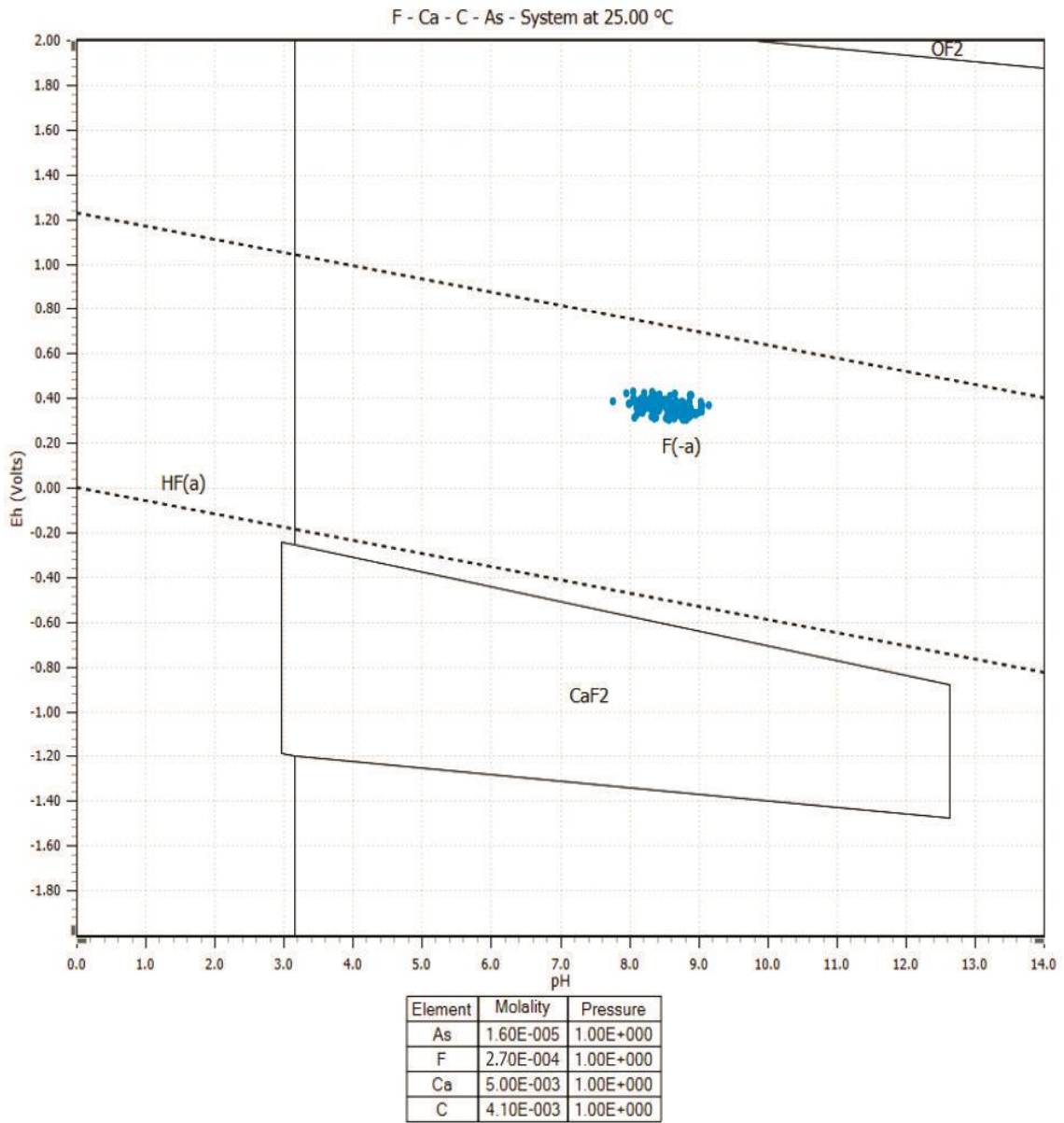


Figura 57. Diagrama de Pourbaix para Flúor del sistema As y F⁻ con concentraciones de 1.2 y 5.2 mg/l, respectivamente; agregando Ca y C (Realizado con el programa *HSC Chemistry 9.0*)

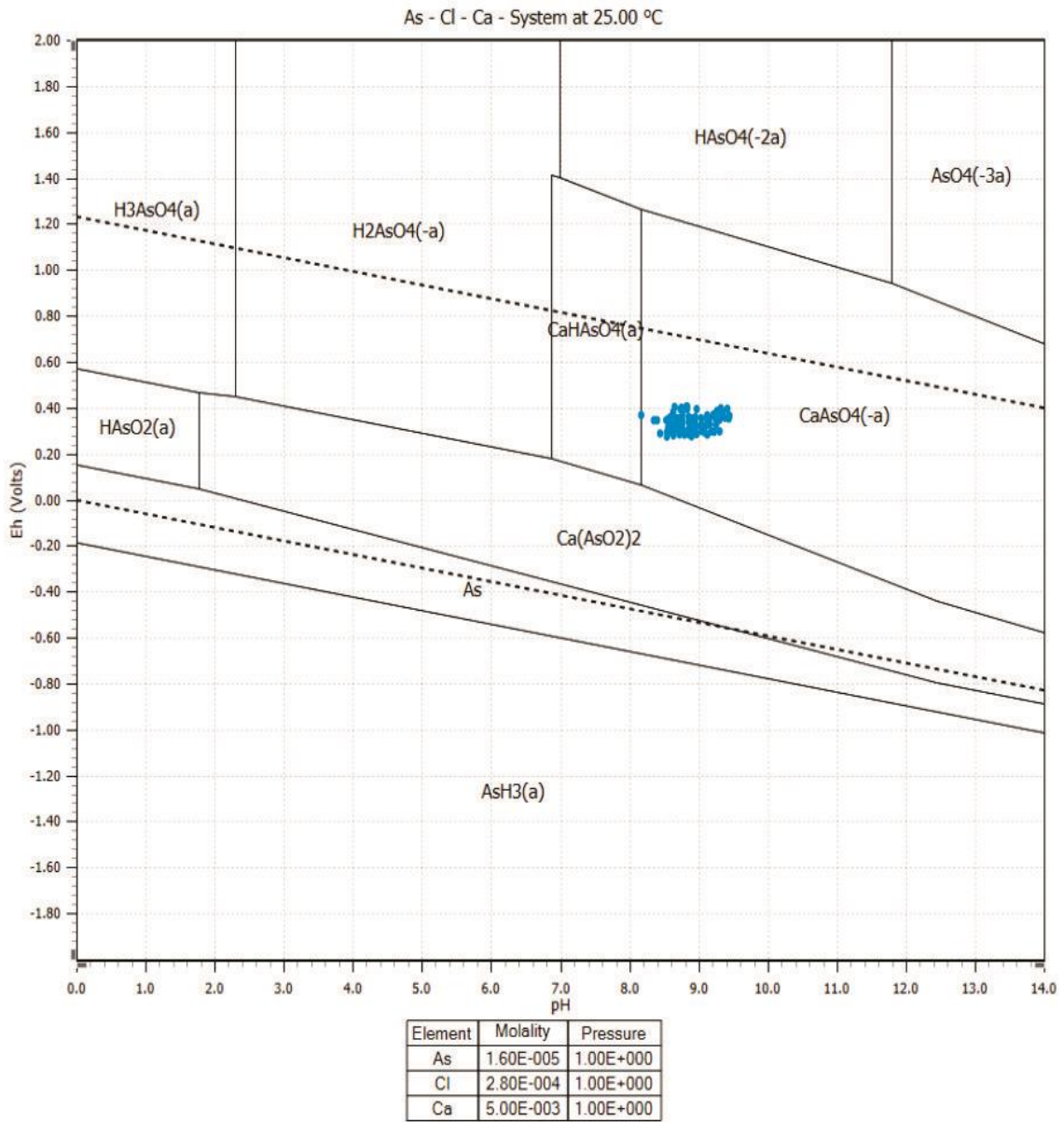


Figura 58. Diagrama de Pourbaix para Arsénico del sistema As y Cl⁻ con concentraciones de 1.2 y 10 mg/l, respectivamente; agregando Ca (Realizado con el programa *HSC Chemistry 9.0*)

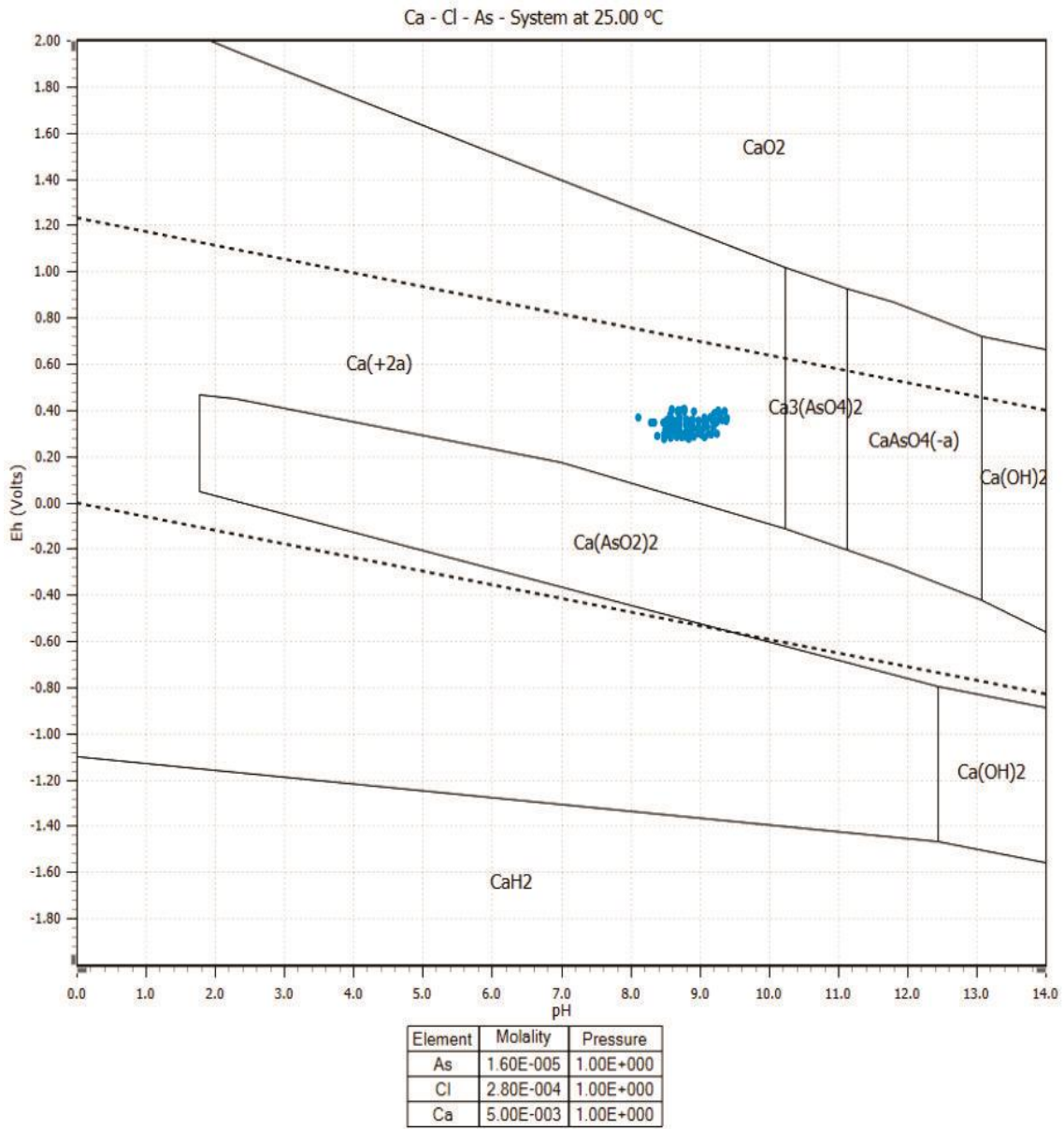


Figura 59. Diagrama de Pourbaix para Calcio del sistema As y Cl con concentraciones de 1.2 y 10 mg/l, respectivamente; agregando Ca (Realizado con el programa *HSC Chemistry 9.0*)

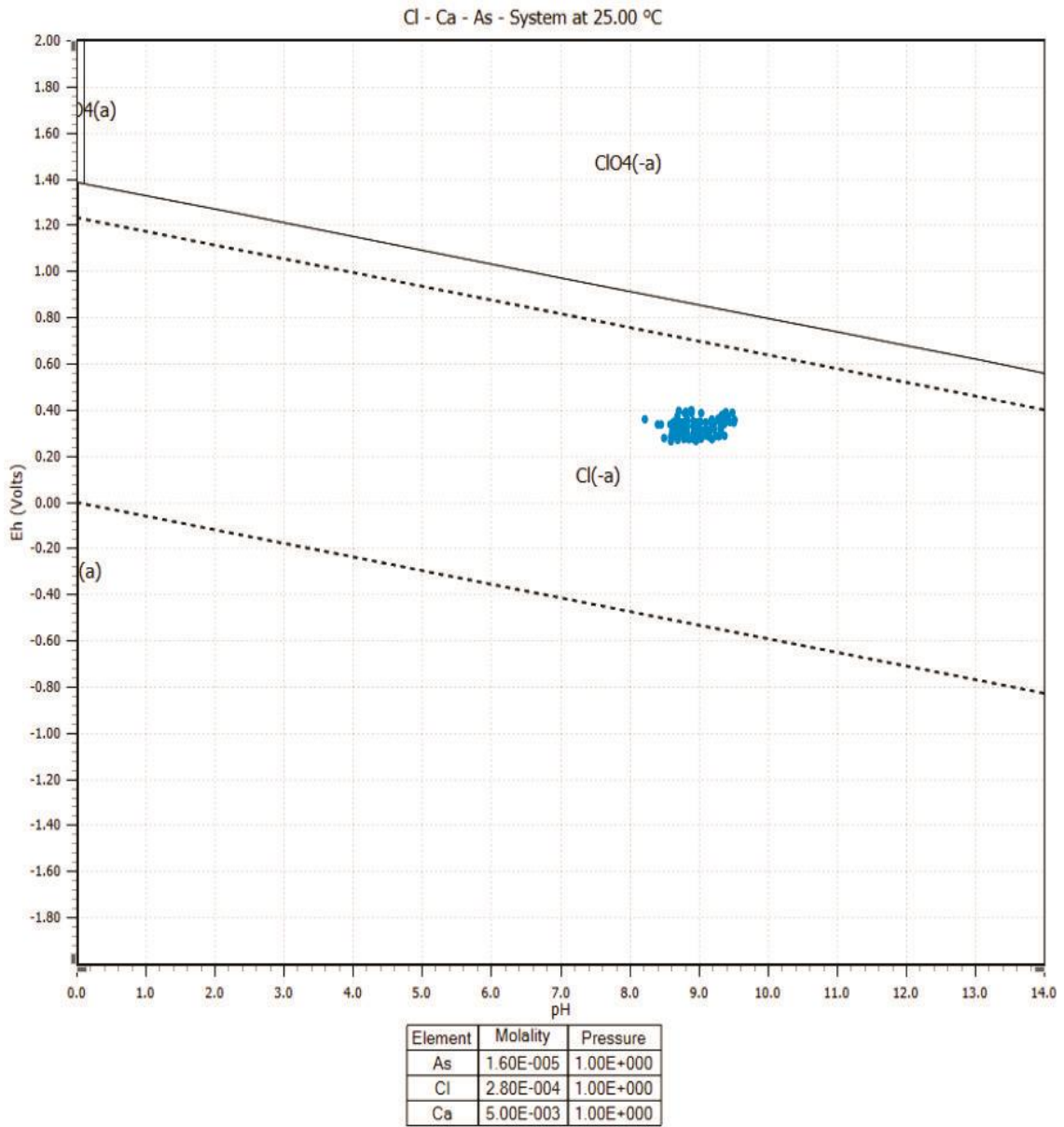


Figura 60. Diagrama de Pourbaix para Cloro del sistema As y Cl⁻ con concentraciones de 1.2 y 10 mg/l, respectivamente; agregando Ca (Realizado con el programa HSC Chemistry 9.0)

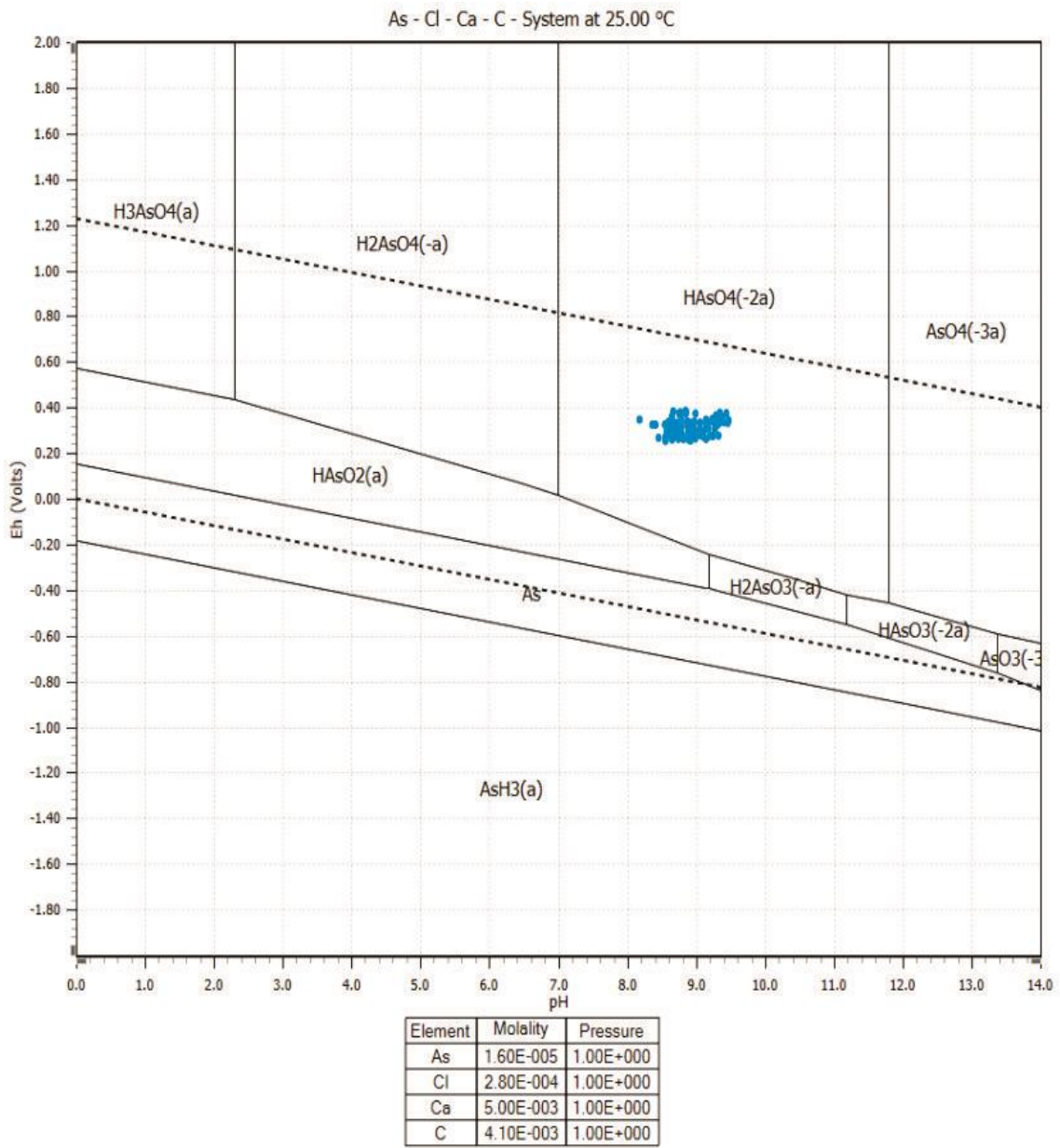


Figura 61. Diagrama de Pourbaix para Arsénico del sistema As y Cl⁻ con concentraciones de 1.2 y 10 mg/l, respectivamente; agregando Ca y C (Realizado con el programa *HSC Chemistry 9.0*)

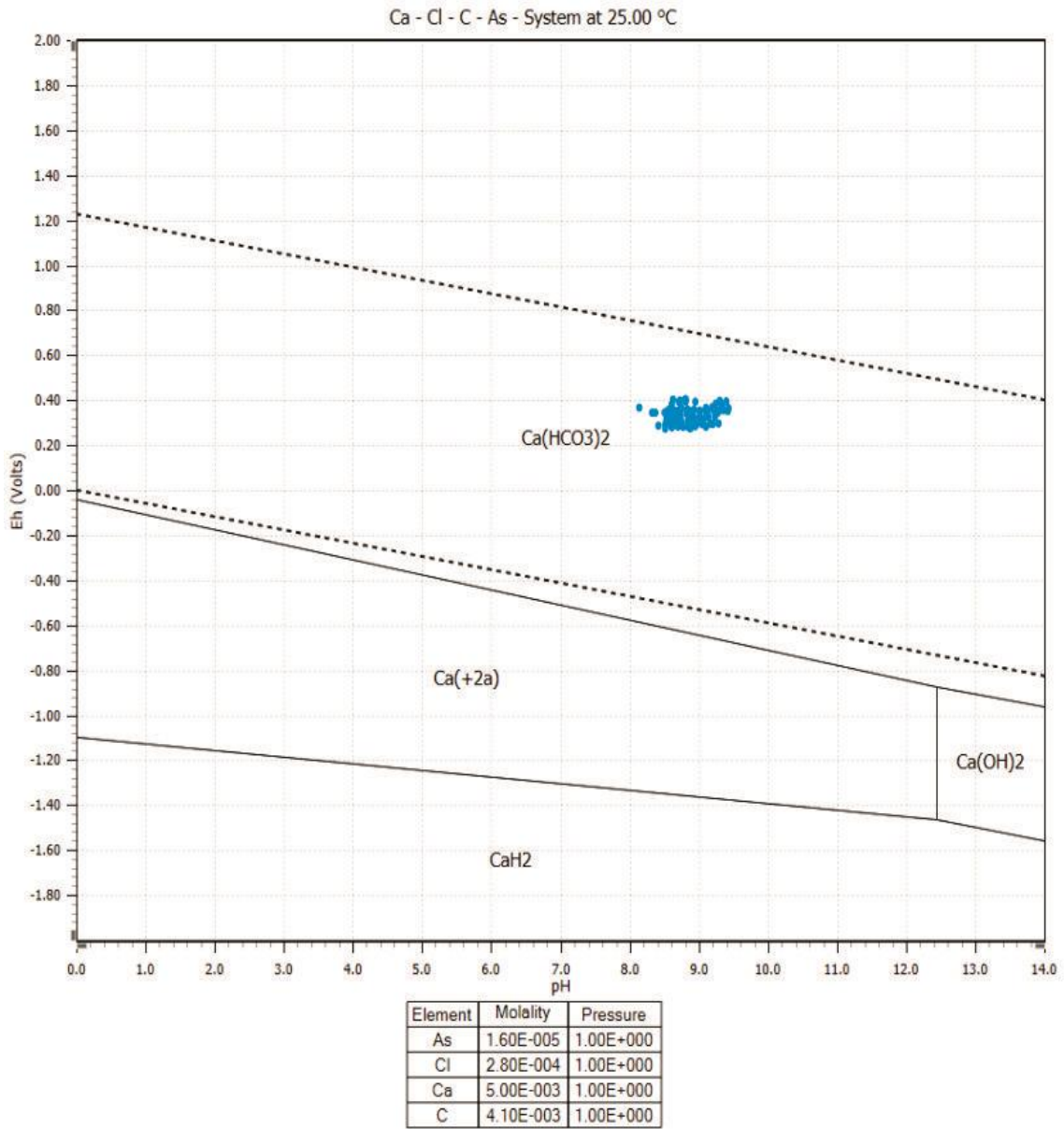


Figura 62. Diagrama de Pourbaix para Calcio del sistema As y Cl⁻ con concentraciones de 1.2 y 10 mg/l, respectivamente; agregando Ca y C (Realizado con el programa *HSC Chemistry 9.0*)

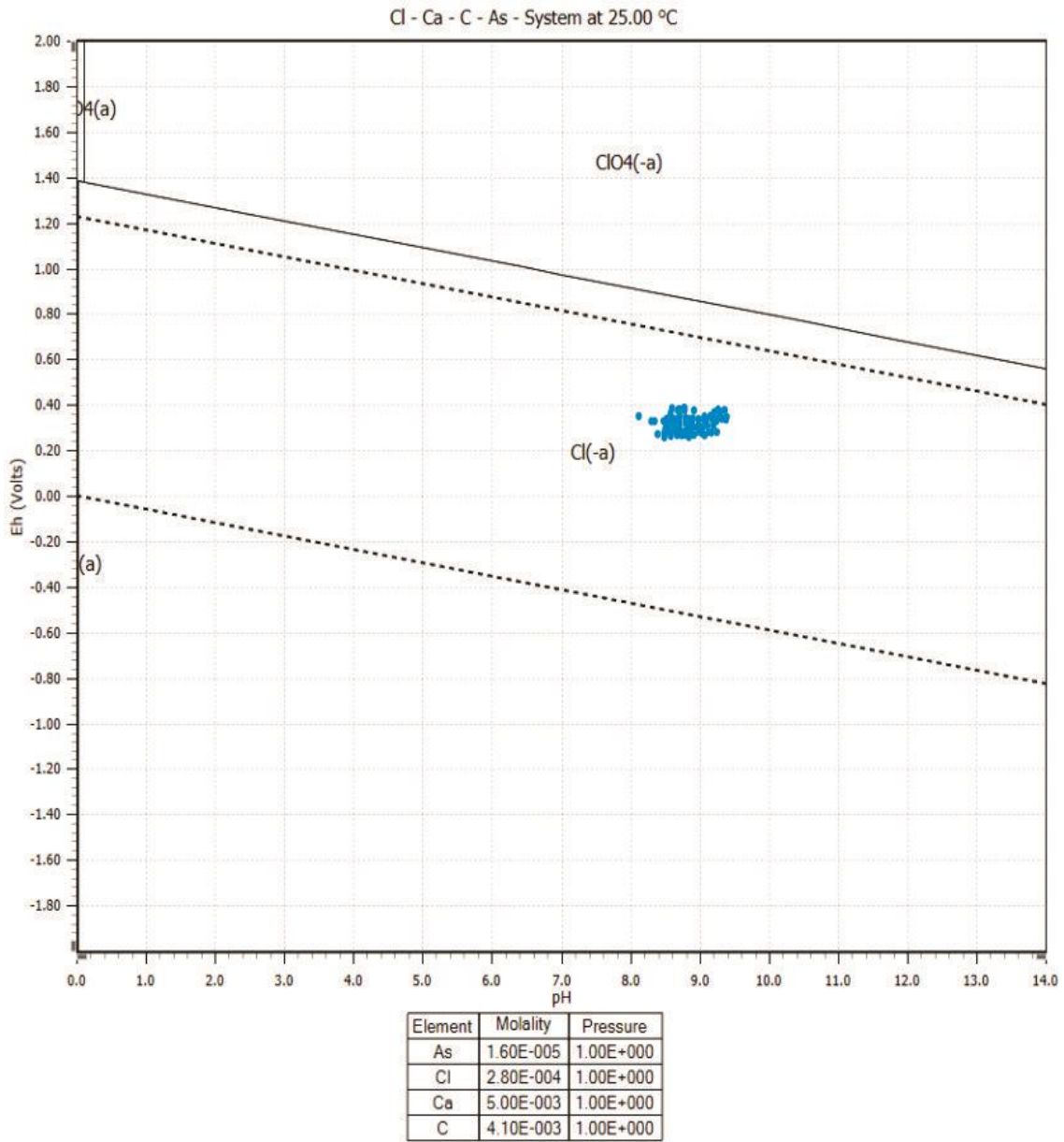


Figura 63. Diagrama de Pourbaix para Cloro del sistema As y Cl⁻ con concentraciones de 1.2 y 10 mg/l, respectivamente; agregando Ca y C (Realizado con el programa *HSC Chemistry 9.0*)

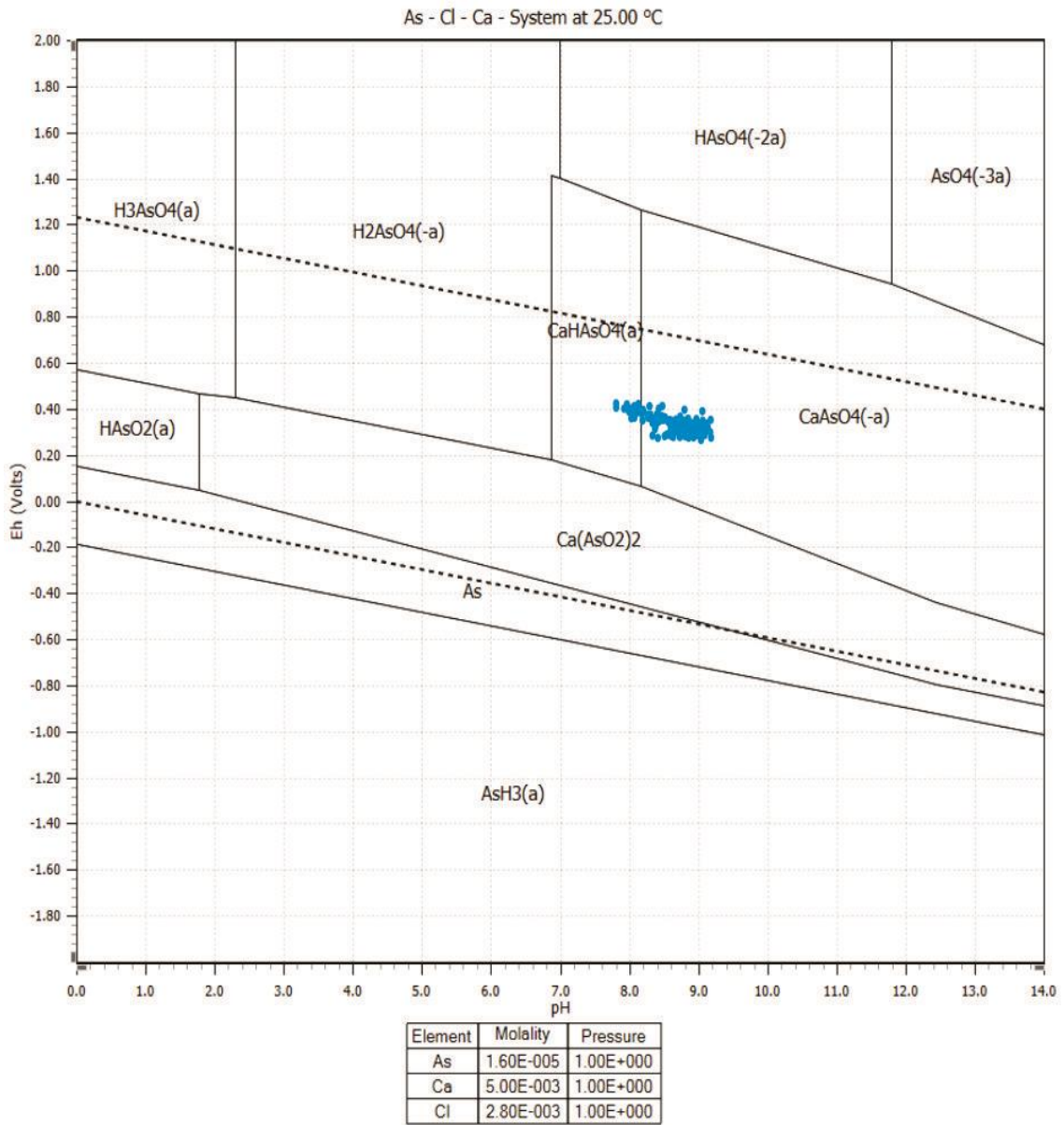


Figura 64. Diagrama de Pourbaix para Arsénico del sistema As y Cl⁻ con concentraciones de 1.2 y 100 mg/l, respectivamente; agregando Ca (Realizado con el programa *HSC Chemistry 9.0*)

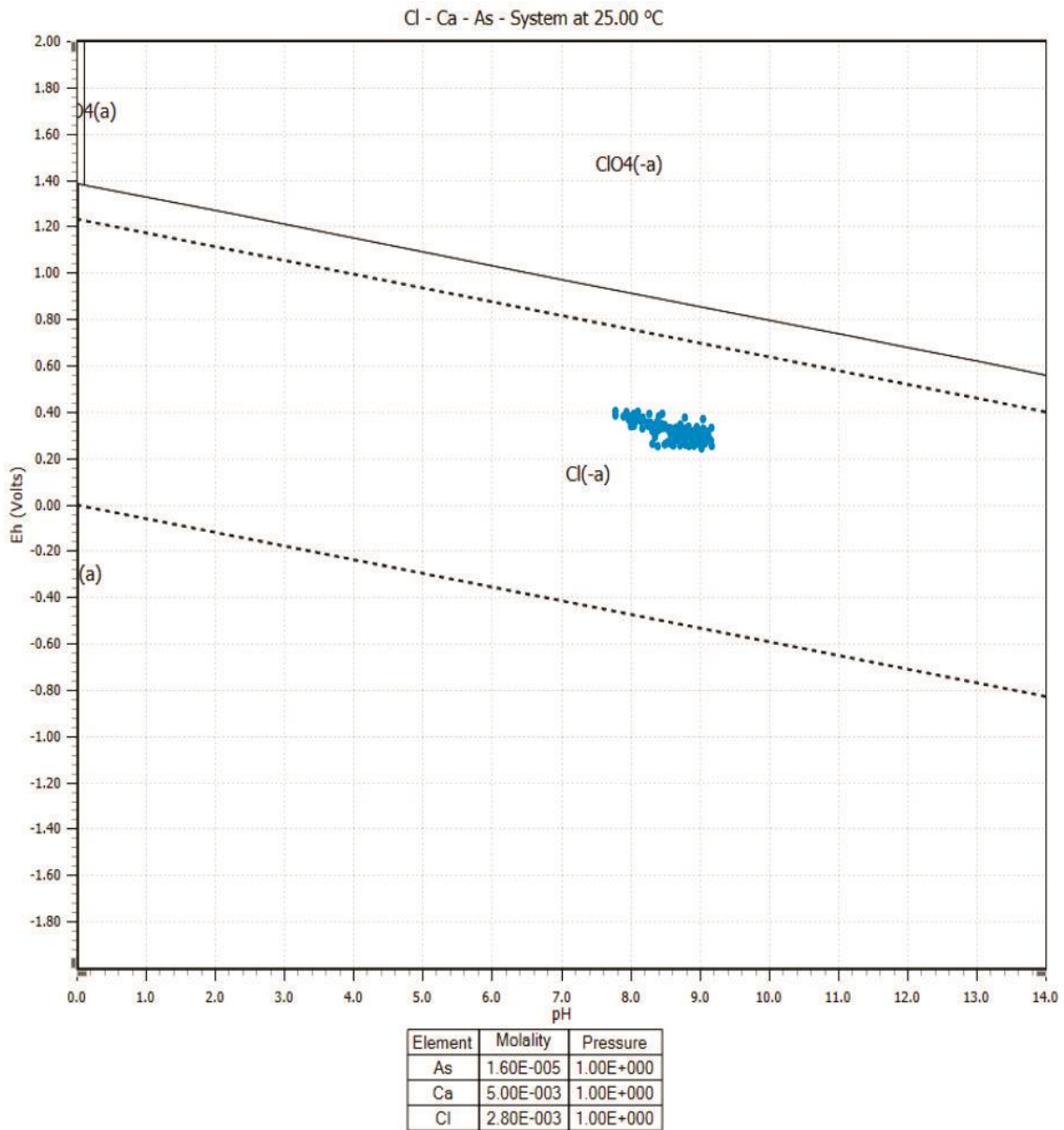


Figura 65. Diagrama de Pourbaix para Cloro del sistema As y Cl⁻ con concentraciones de 1.2 y 100 mg/l, respectivamente; agregando Ca (Realizado con el programa *HSC Chemistry 9.0*)

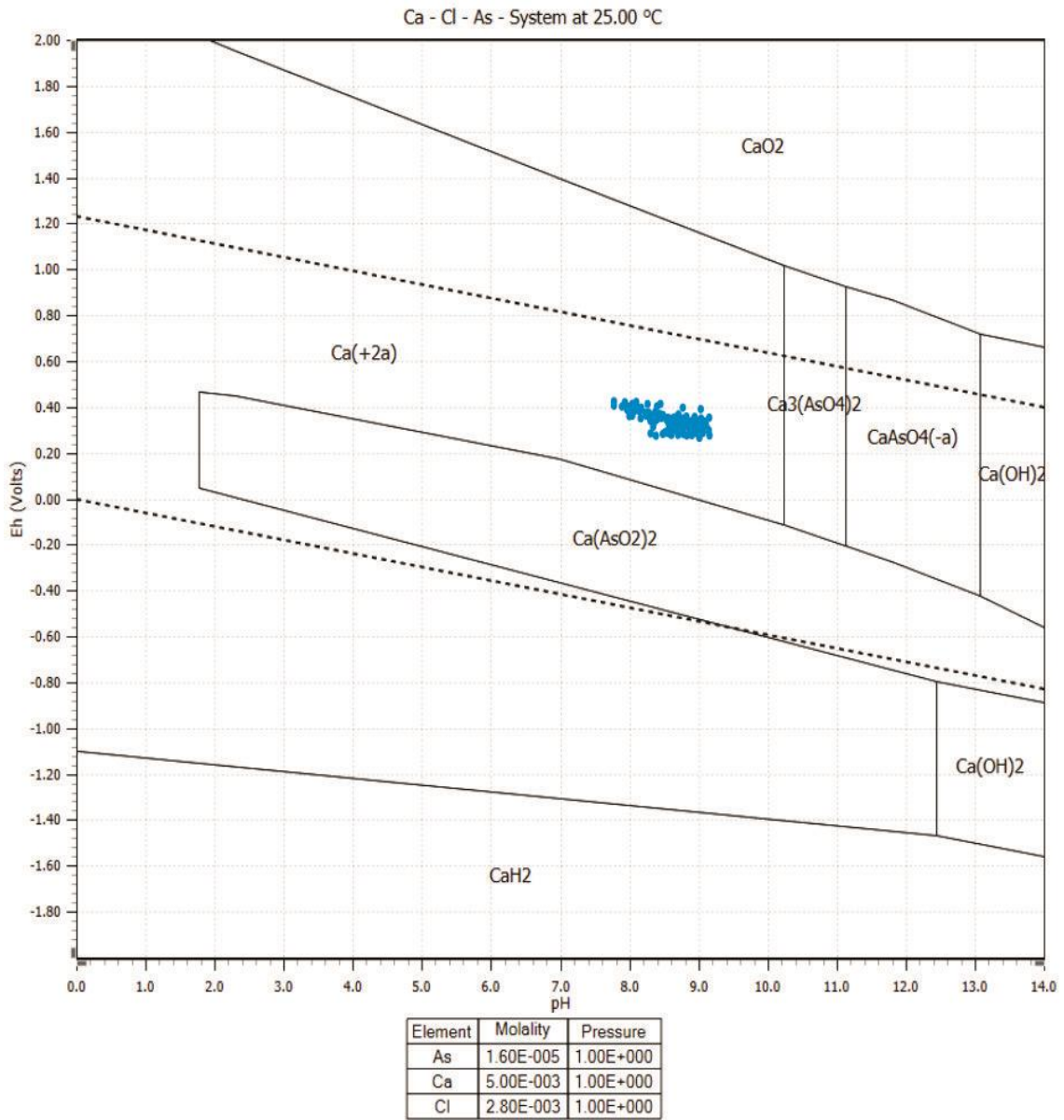


Figura 66. Diagrama de Pourbaix para Calcio del sistema As y Cl⁻ con concentraciones de 1.2 y 100 mg/l, respectivamente; agregando Ca (Realizado con el programa *HSC Chemistry 9.0*)

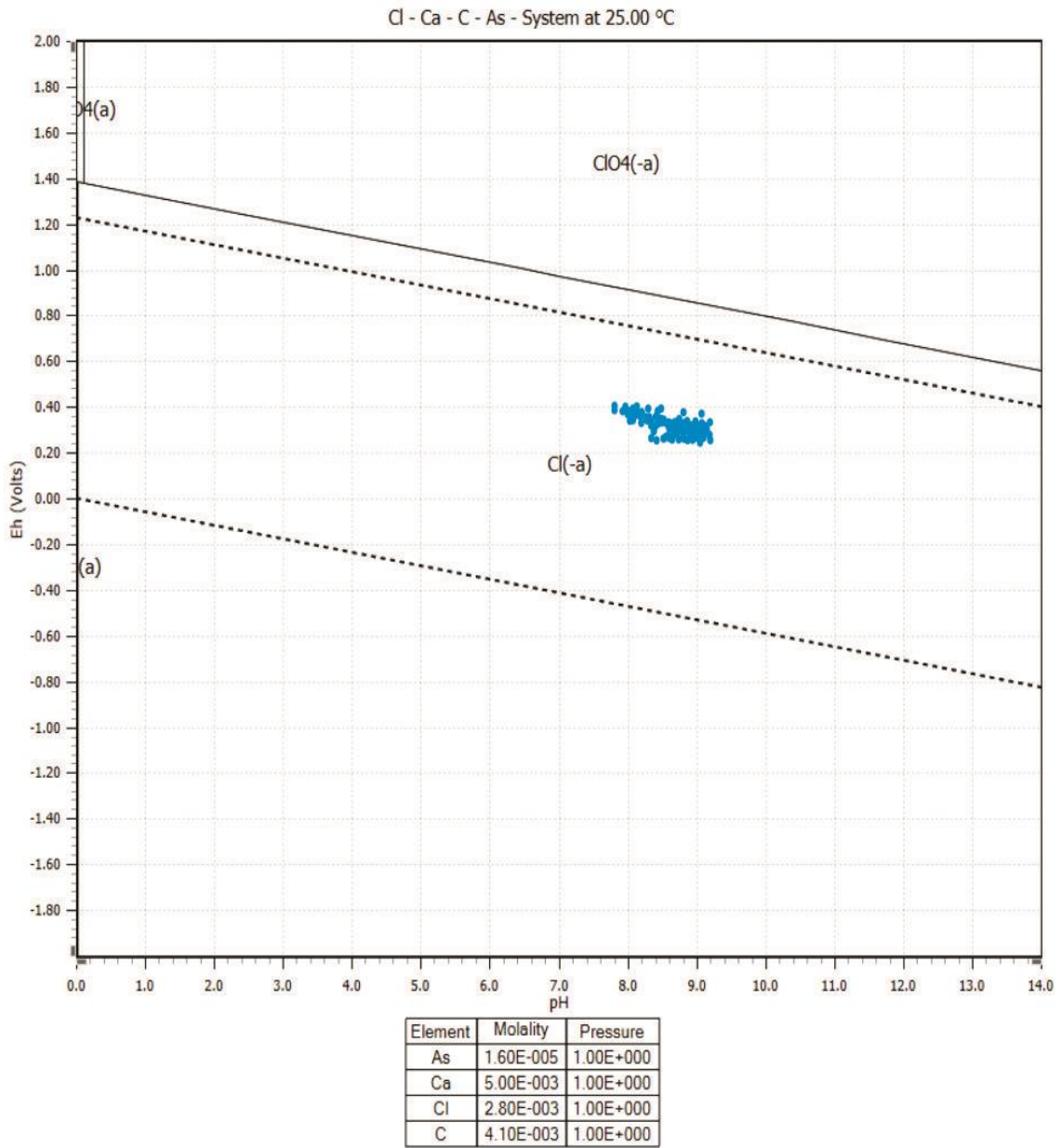


Figura 67. Diagrama de Pourbaix para Cloro del sistema As y Cl⁻ con concentraciones de 1.2 y 100 mg/l, respectivamente; agregando Ca y C (Realizado con el programa HSC Chemistry 9.0)

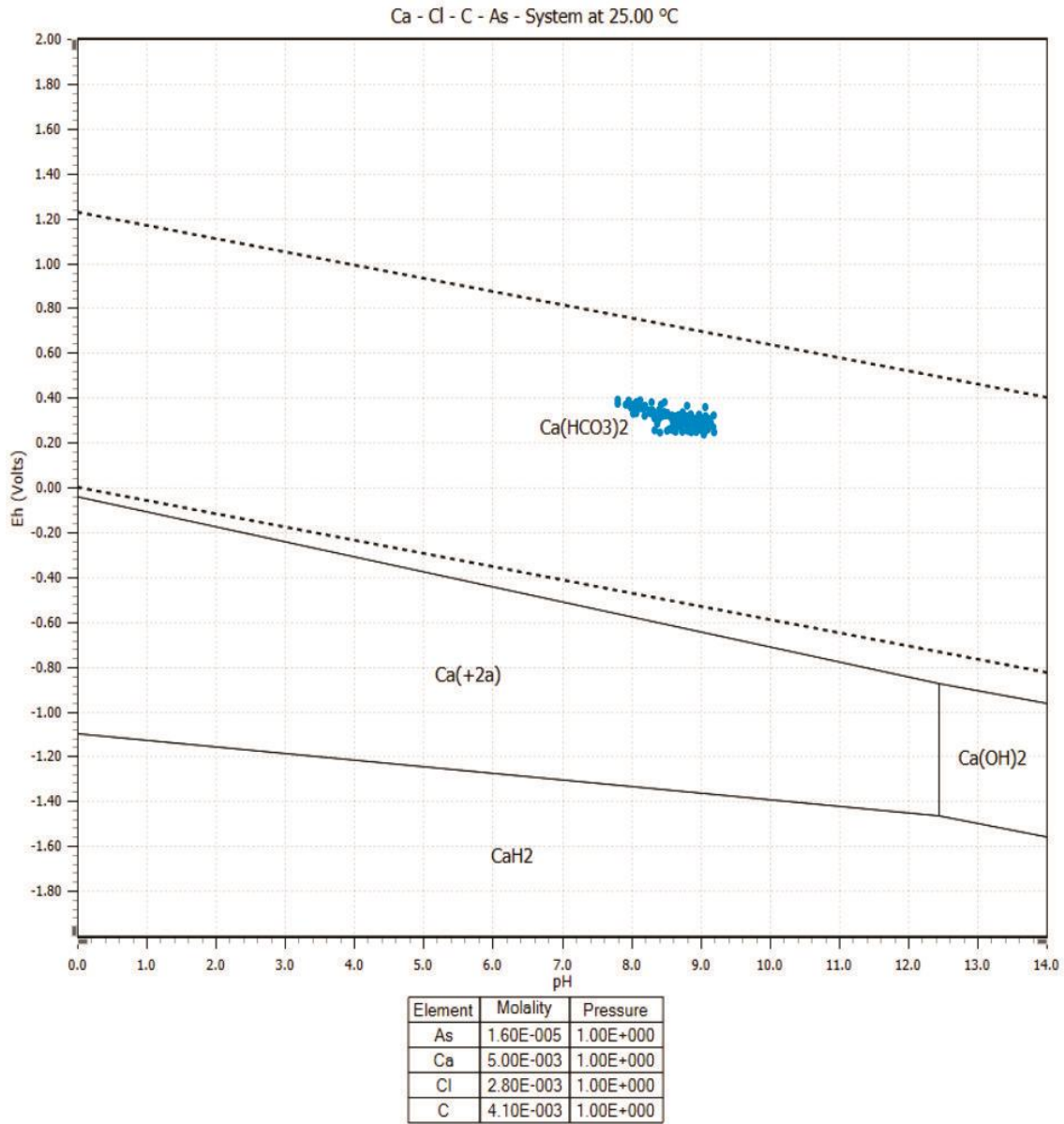


Figura 68. Diagrama de Pourbaix para Calcio del sistema As y Cl⁻ con concentraciones de 1.2 y 100 mg/l, respectivamente; agregando Ca y C (Realizado con el programa HSC Chemistry 9.0)

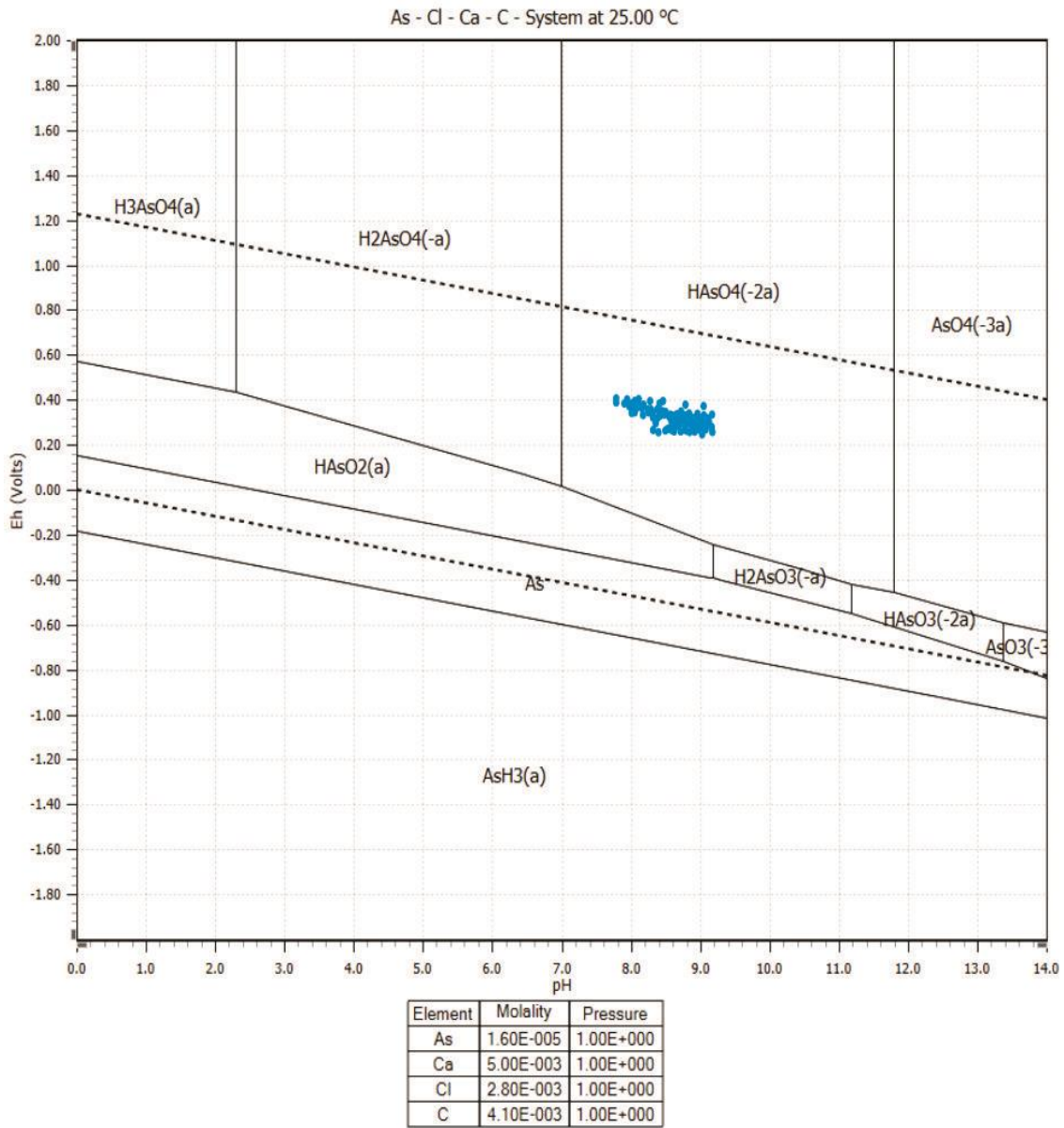


Figura 69. Diagrama de Pourbaix para Arsénico del sistema As y Cl⁻ con concentraciones de 1.2 y 100 mg/l, respectivamente; agregando Ca y C (Realizado con el programa *HSC Chemistry 9.0*)

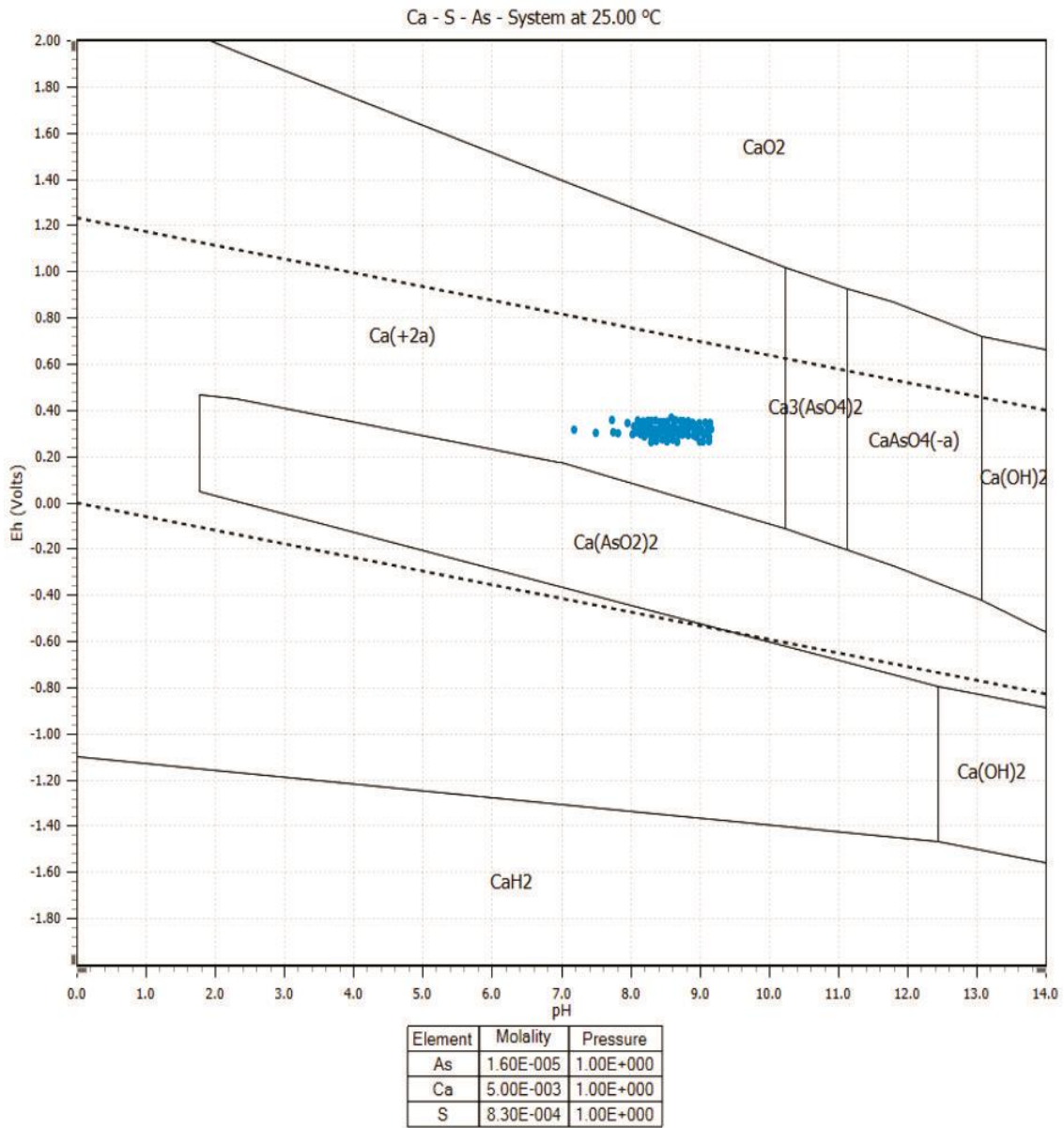


Figura 70. Diagrama de Pourbaix para Calcio del sistema As y SO_4^{2-} con concentraciones de 1.2 y 80 mg/l, respectivamente; agregando Ca (Realizado con el programa *HSC Chemistry 9.0*)

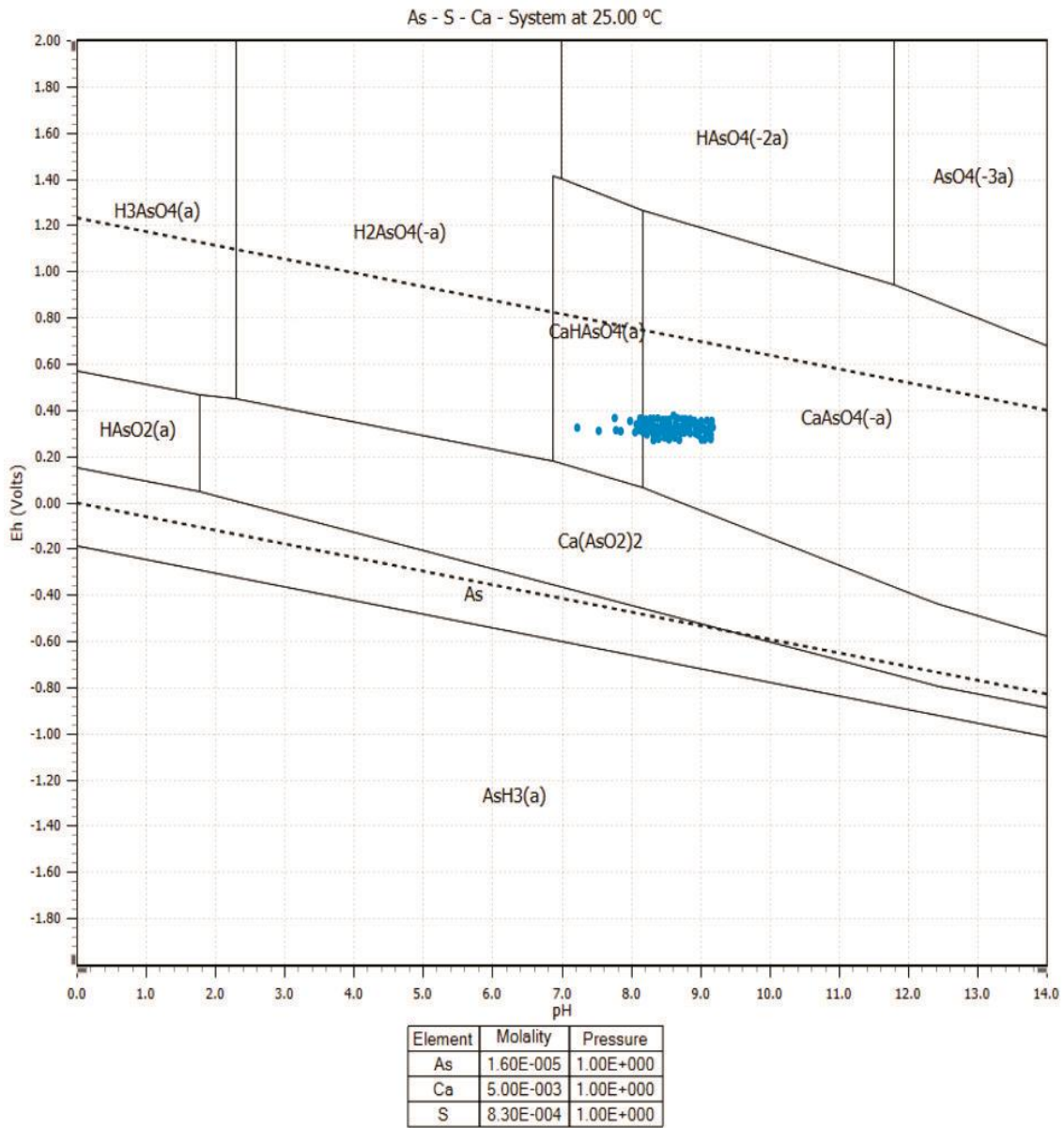


Figura 71. Diagrama de Pourbaix para Arsénico del sistema As y SO_4^{2-} con concentraciones de 1.2 y 80 mg/l, respectivamente; agregando Ca (Realizado con el programa *HSC Chemistry 9.0*)

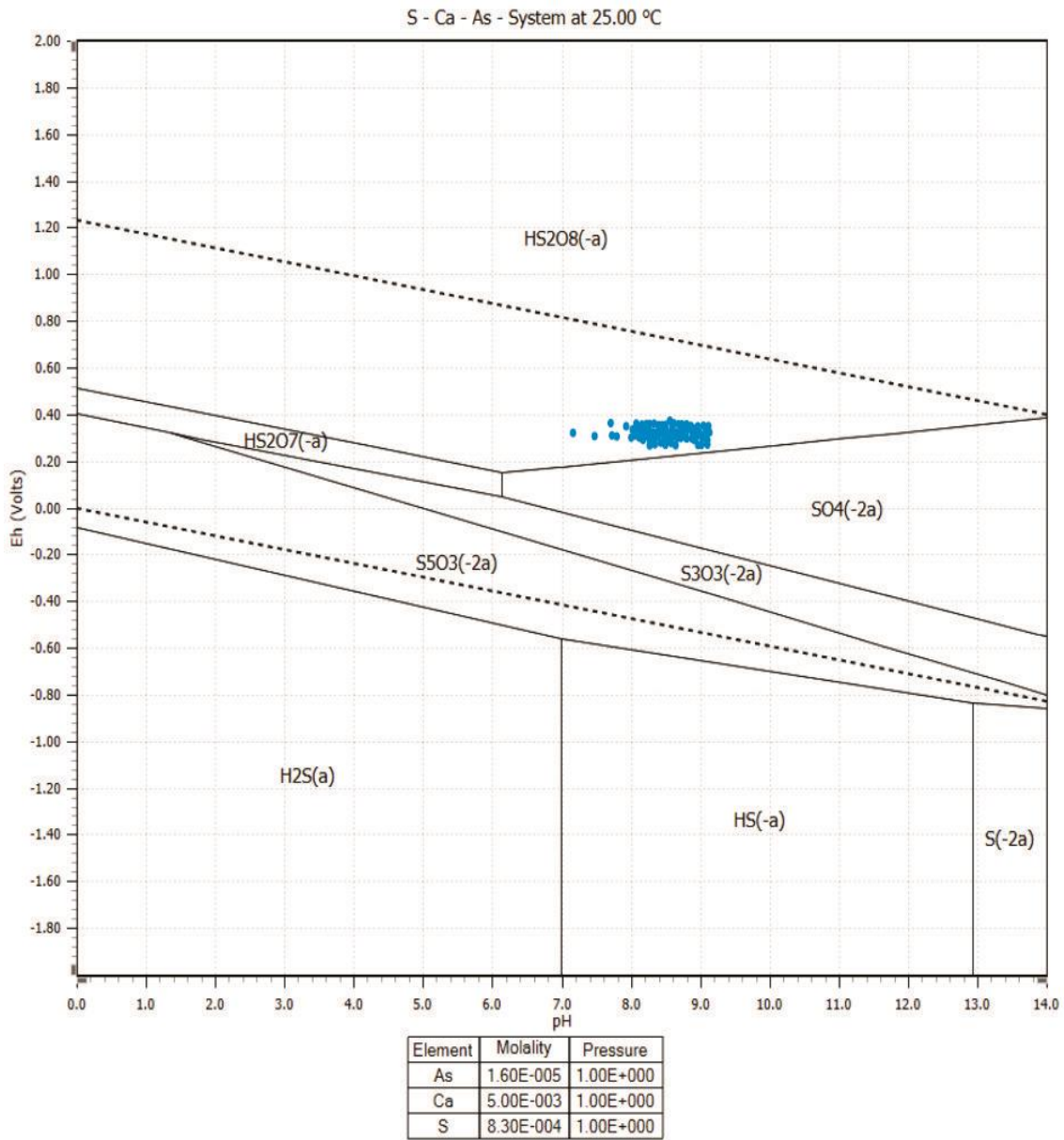


Figura 72. Diagrama de Pourbaix para Azufre del sistema As y SO_4^{2-} con concentraciones de 1.2 y 80 mg/l, respectivamente; agregando Ca (Realizado con el programa HSC Chemistry 9.0)

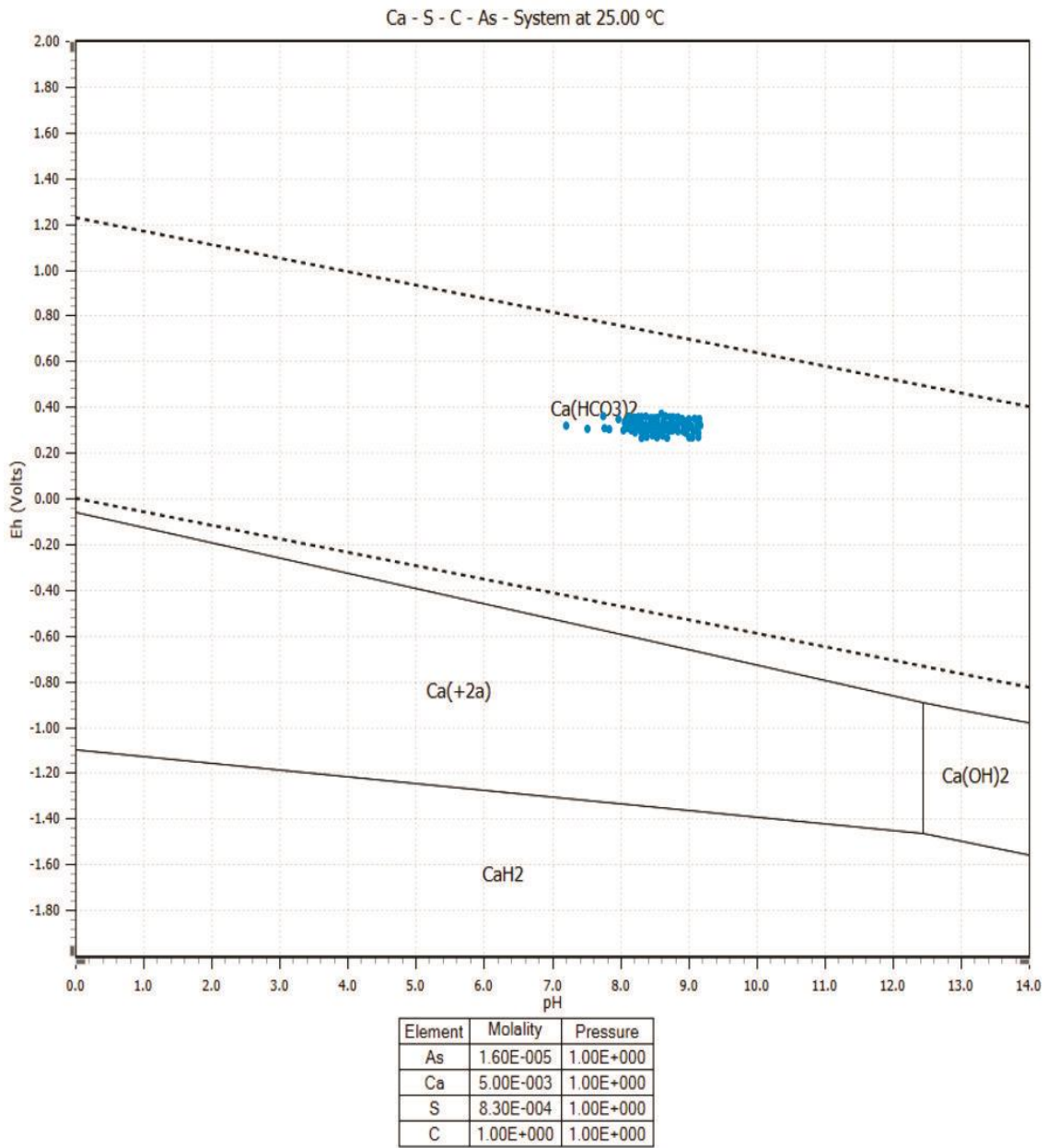


Figura 73. Diagrama de Pourbaix para Calcio del sistema As y SO_4^{2-} con concentraciones de 1.2 y 80 mg/l, respectivamente; agregando Ca y C (Realizado con el programa *HSC Chemistry 9.0*)

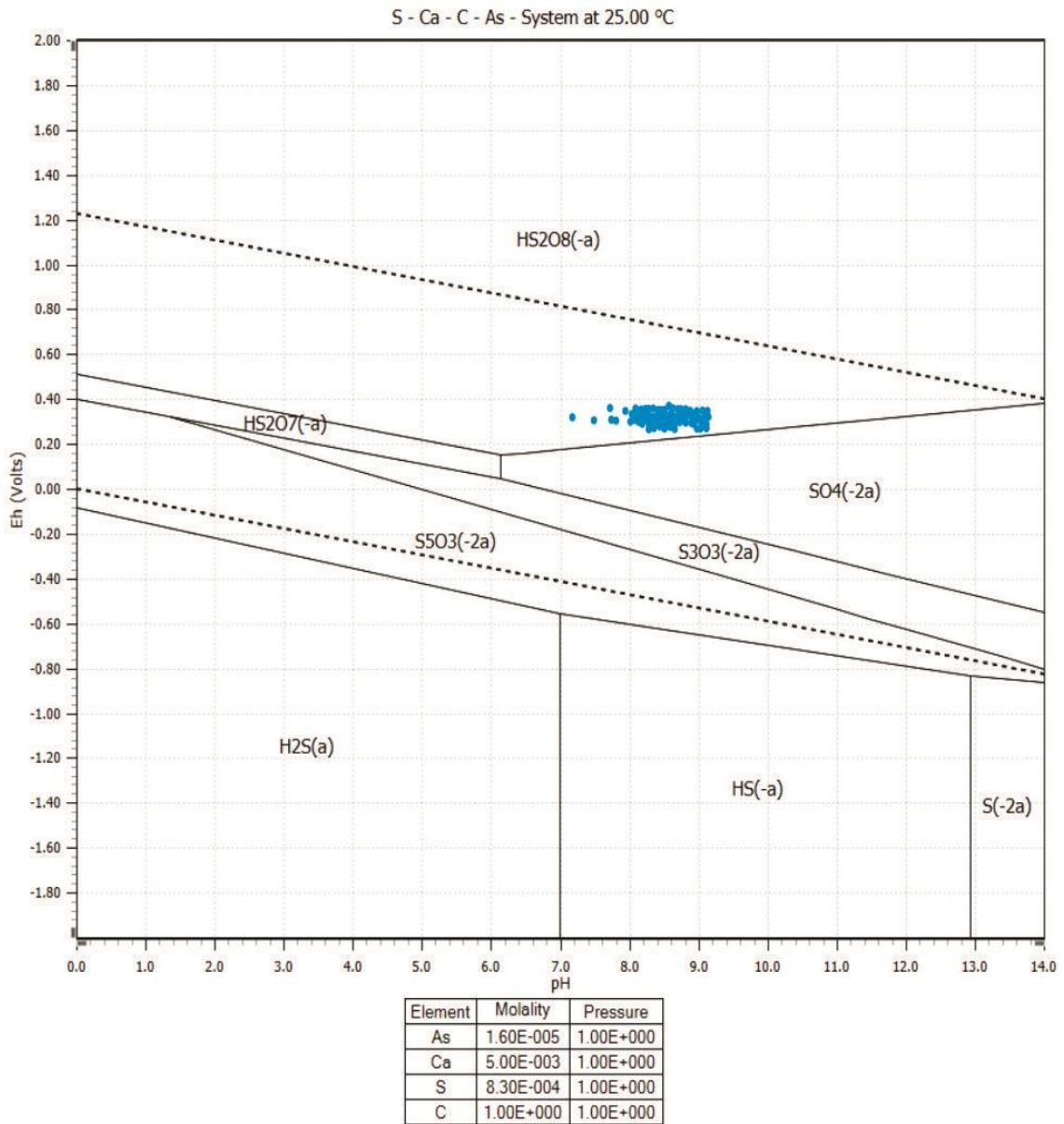


Figura 74. Diagrama de Pourbaix para Azufre del sistema As y SO_4^{2-} con concentraciones de 1.2 y 80 mg/l, respectivamente; agregando Ca y C (Realizado con el programa *HSC Chemistry 9.0*)

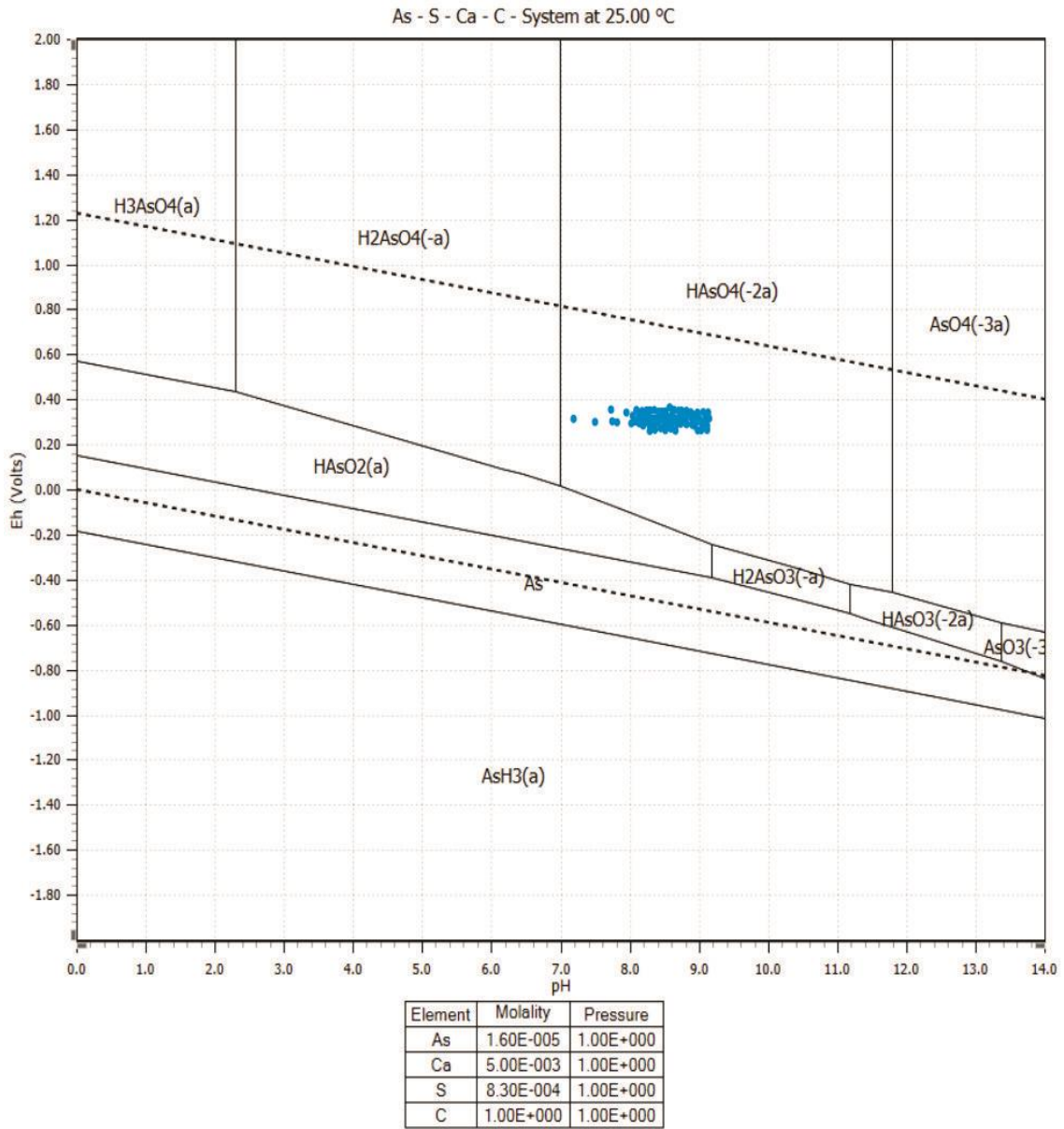


Figura 75. Diagrama de Pourbaix para Arsénico del sistema As y SO_4^{2-} con concentraciones de 1.2 y 80 mg/l, respectivamente; agregando Ca y C (Realizado con el programa *HSC Chemistry 9.0*)

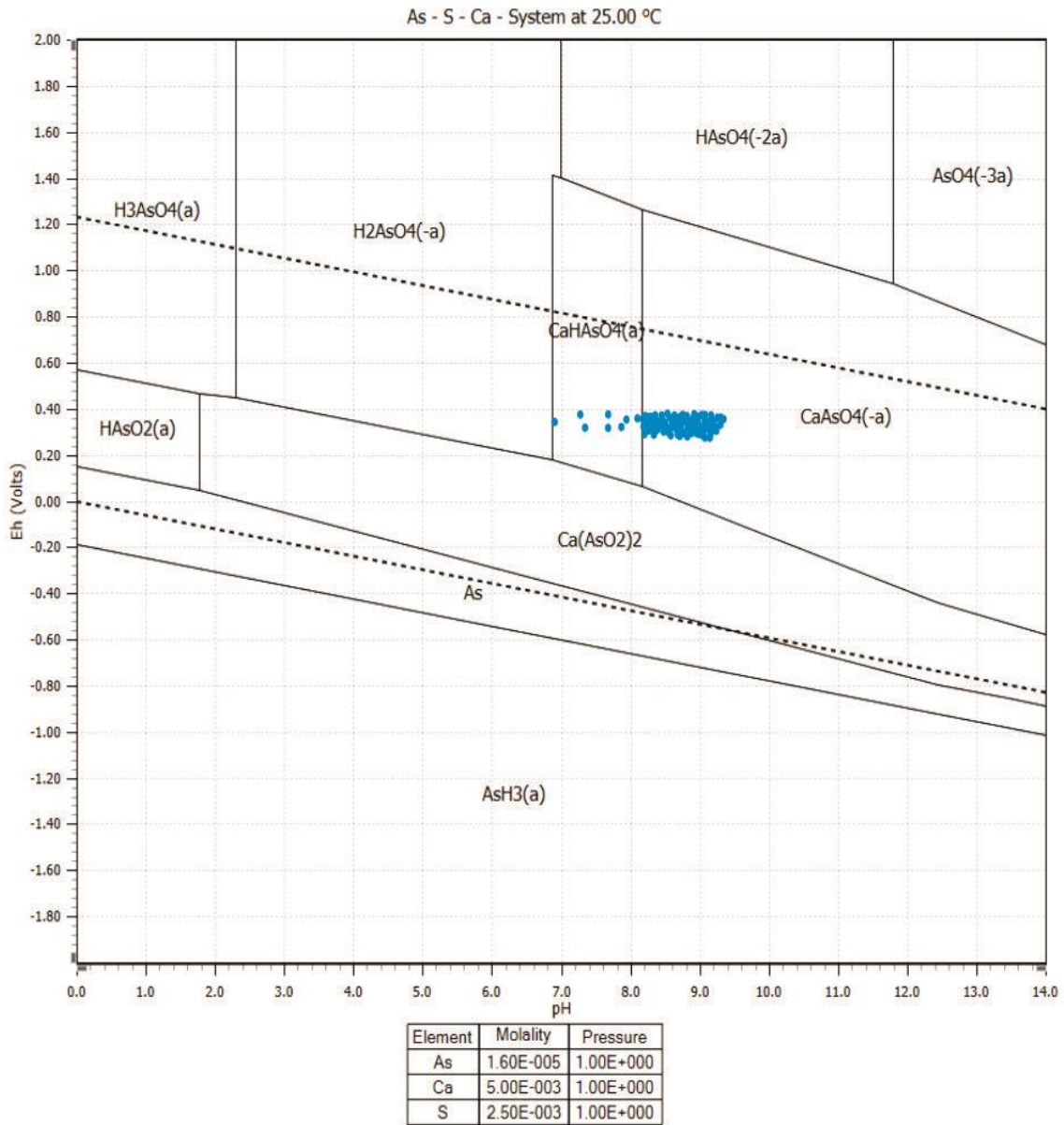


Figura 76. Diagrama de Pourbaix para Arsénico del sistema As y SO_4^{2-} con concentraciones de 1.2 y 240 mg/l, respectivamente; agregando Ca (Realizado con el programa *HSC Chemistry 9.0*)

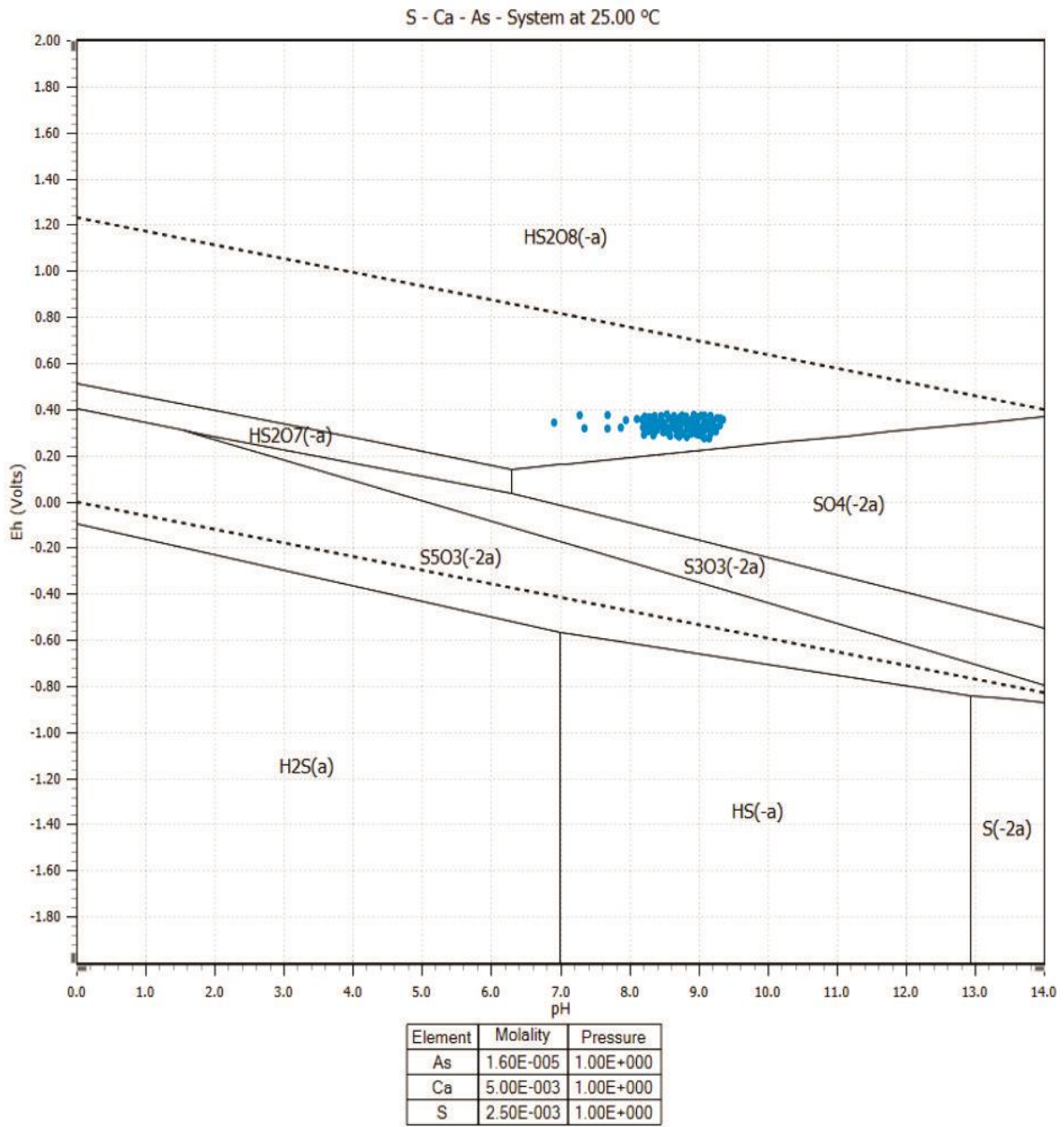


Figura 77. Diagrama de Pourbaix para Azufre del sistema As y SO_4^{2-} con concentraciones de 1.2 y 240 mg/l, respectivamente; agregando Ca (Realizado con el programa *HSC Chemistry 9.0*)

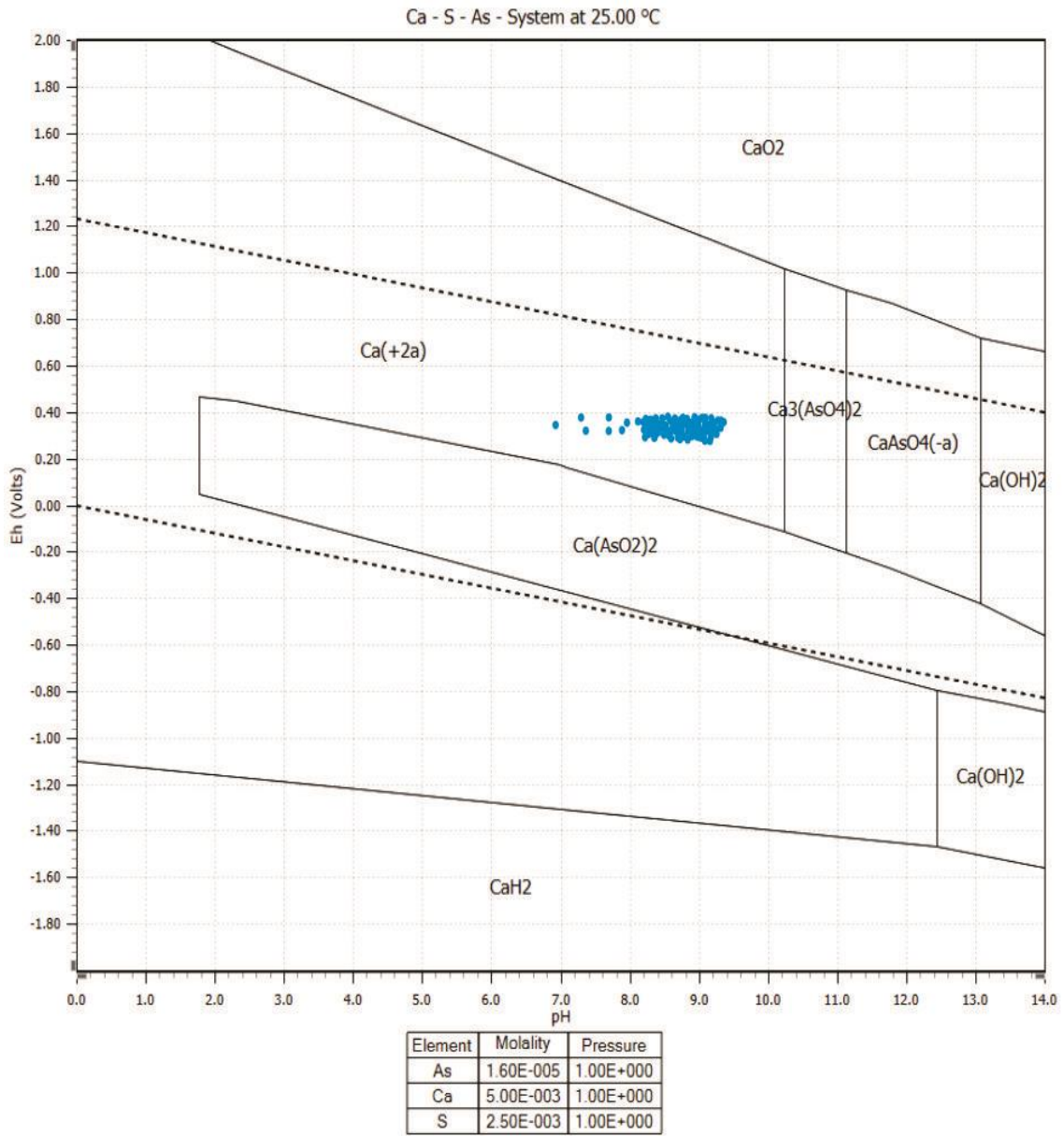


Figura 78. Diagrama de Pourbaix para Calcio del sistema As y SO_4^{2-} con concentraciones de 1.2 y 240 mg/l, respectivamente; agregando Ca (Realizado con el programa *HSC Chemistry 9.0*)

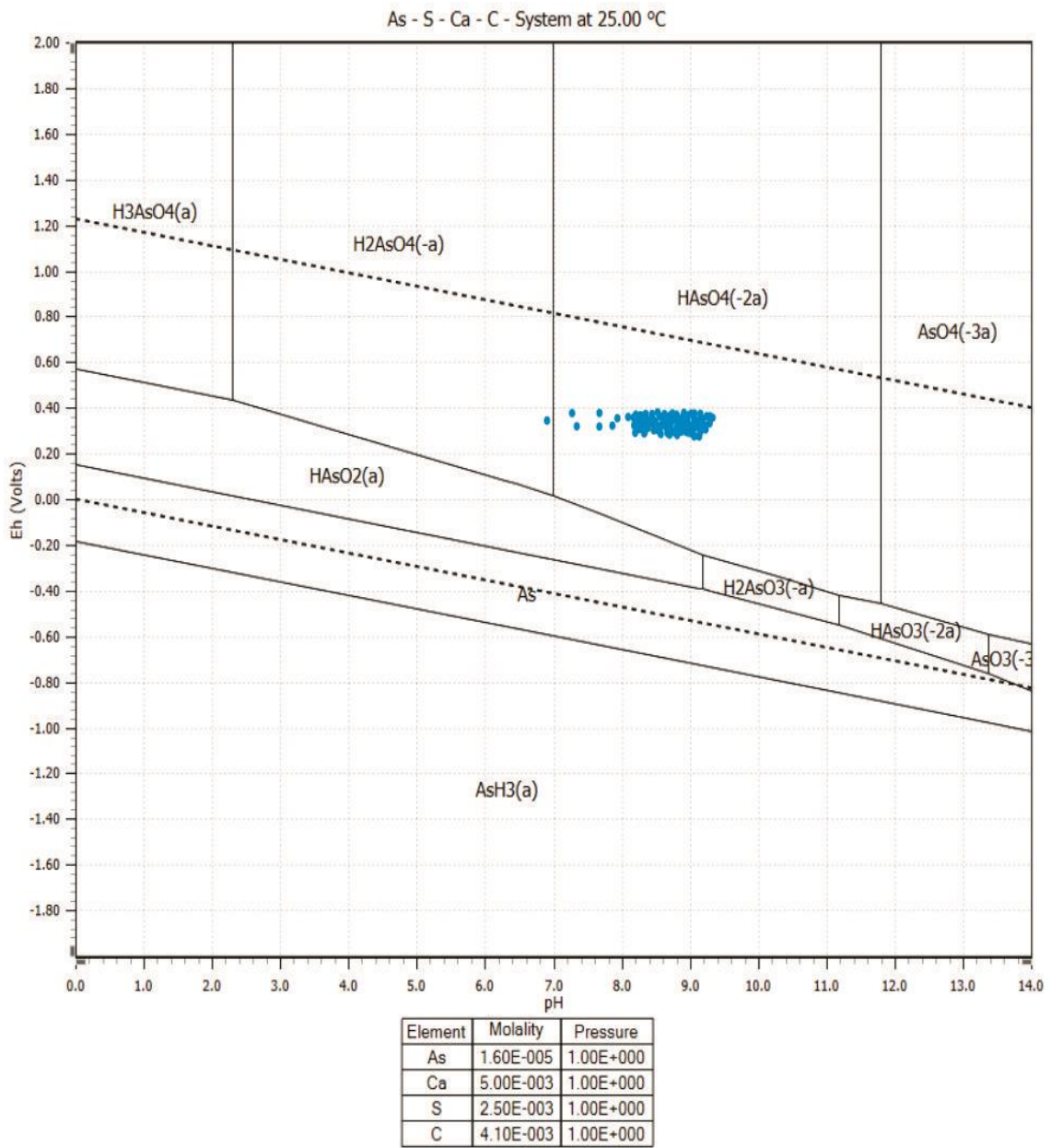


Figura 79. Diagrama de Pourbaix para Arsénico del sistema As y SO_4^{2-} con concentraciones de 1.2 y 240 mg/l, respectivamente; agregando Ca y C (Realizado con el programa *HSC Chemistry 9.0*)

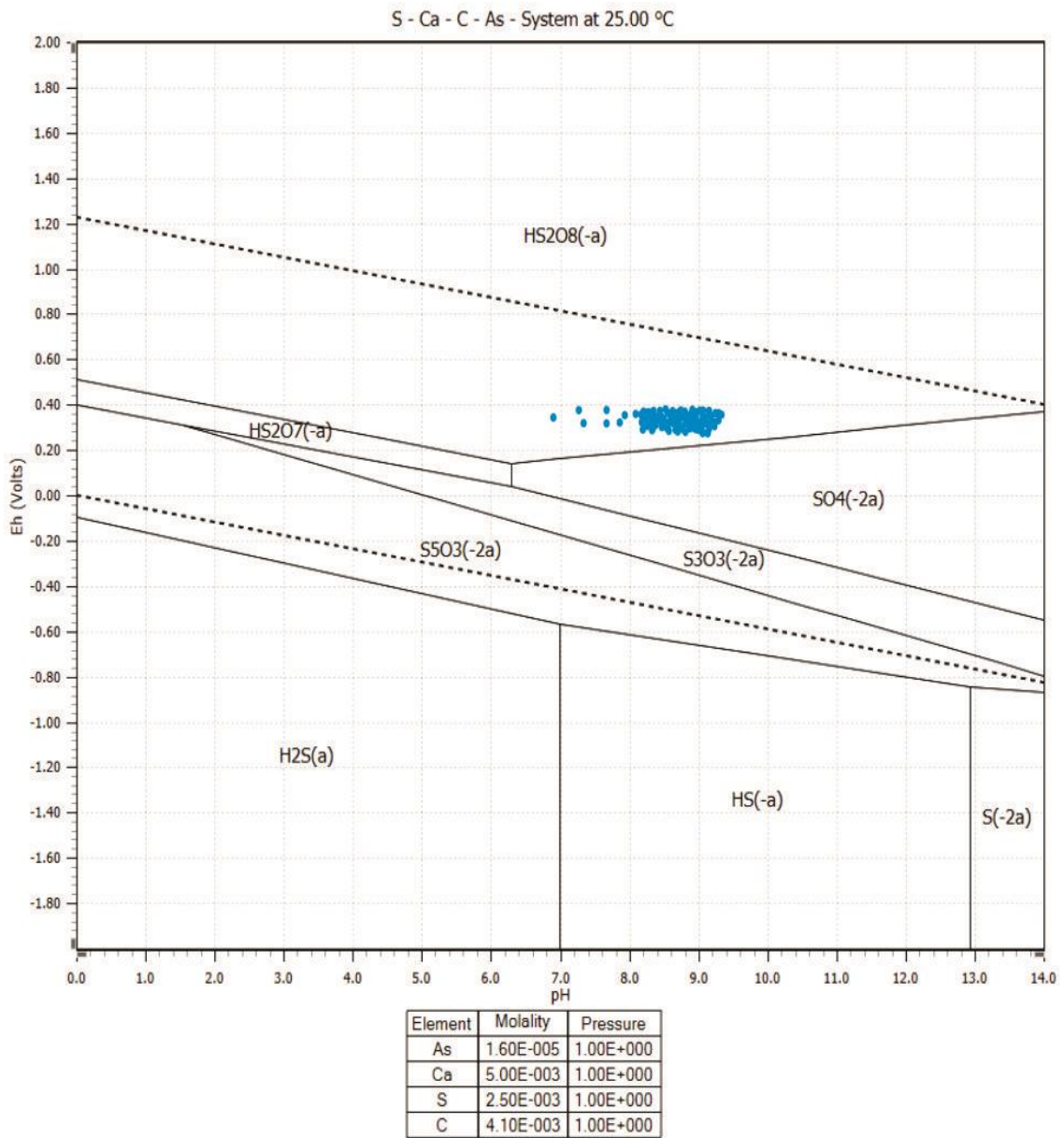


Figura 80. Diagrama de Pourbaix para Azufre del sistema As y SO_4^{2-} con concentraciones de 1.2 y 240 mg/l, respectivamente; agregando Ca y C (Realizado con el programa *HSC Chemistry 9.0*)

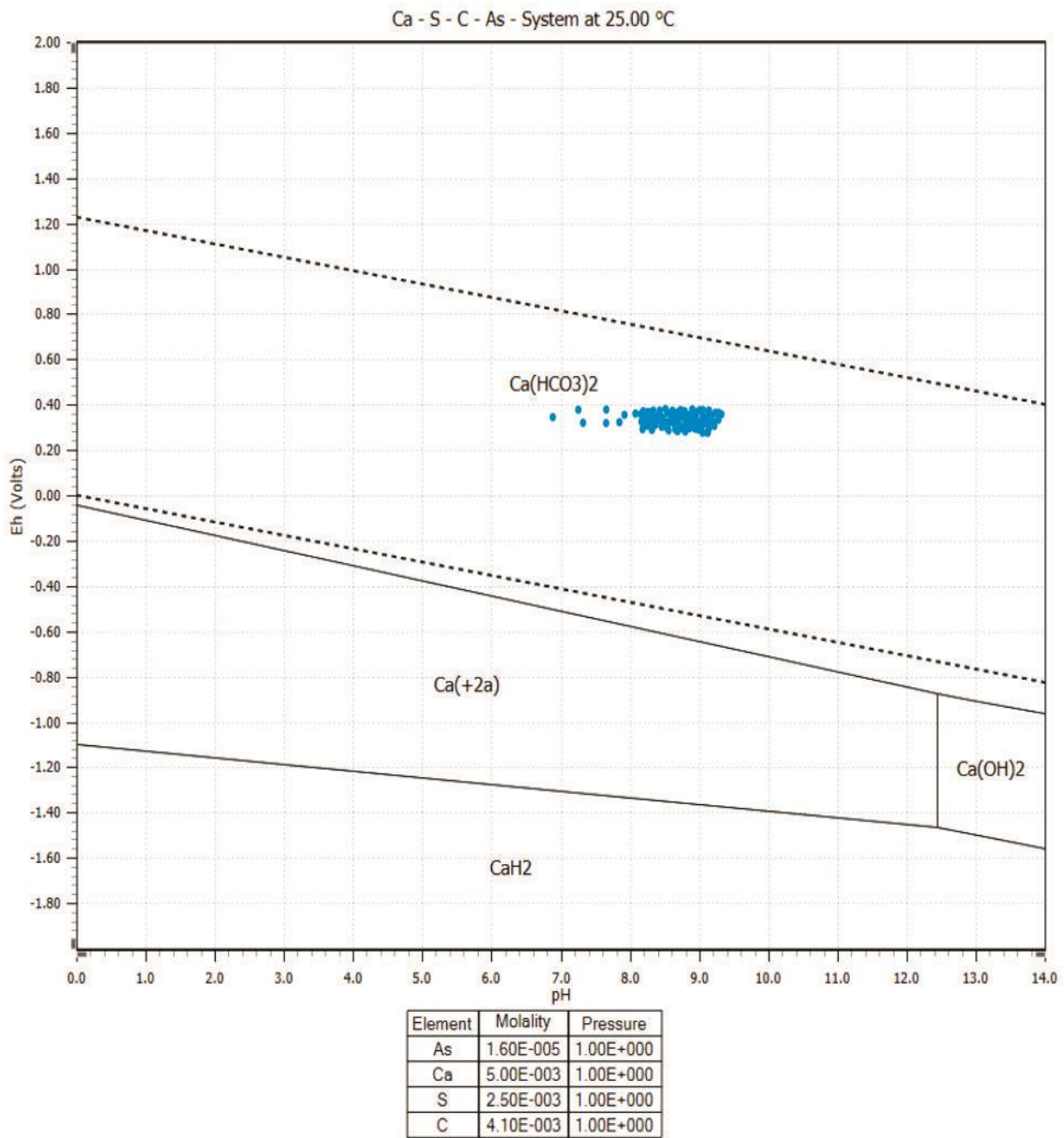


Figura 81. Diagrama de Pourbaix para Calcio del sistema As y SO_4^{2-} con concentraciones de 1.2 y 240 mg/l, respectivamente; agregando Ca y C (Realizado con el programa *HSC Chemistry 9.0*)

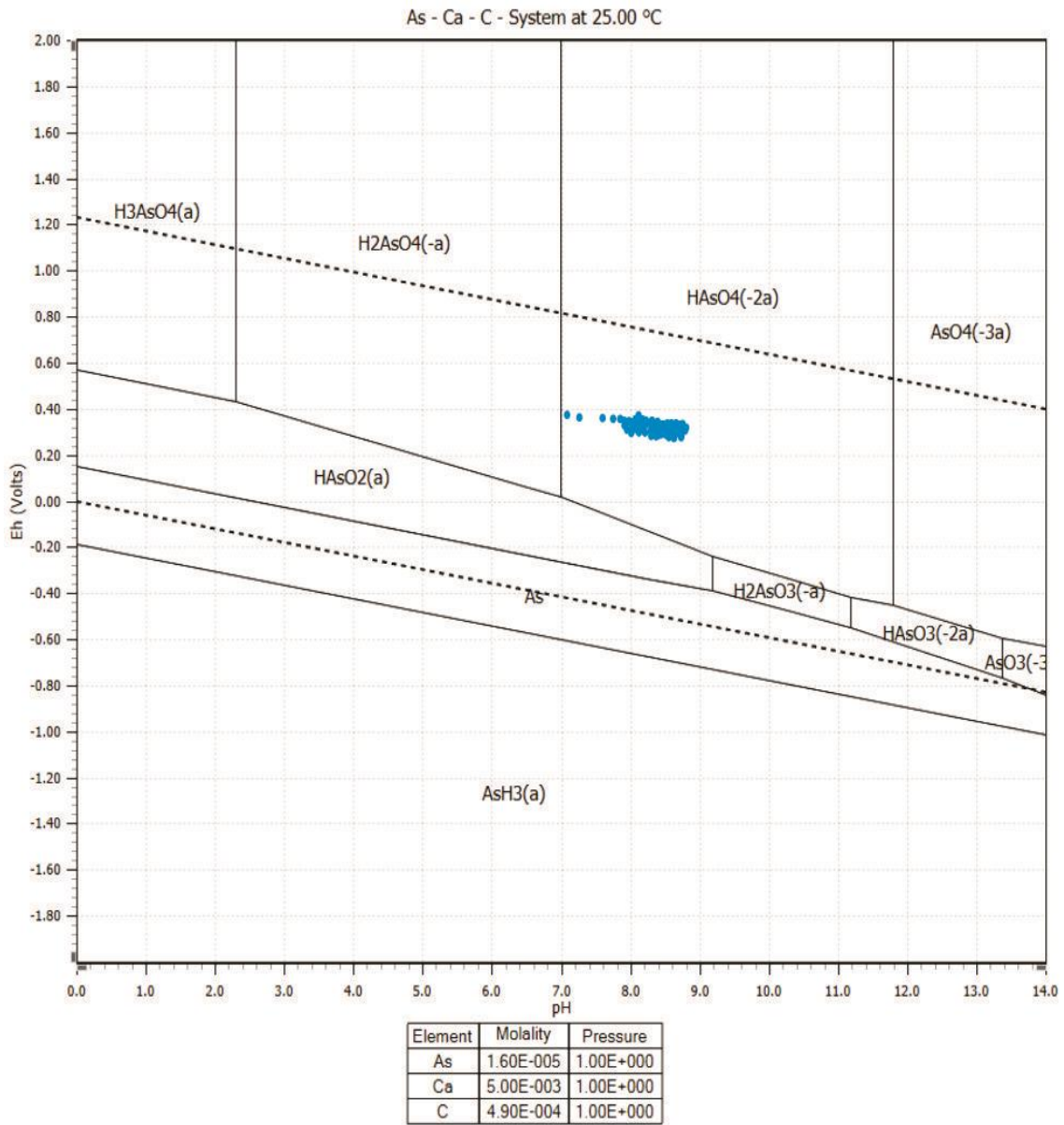


Figura 82. Diagrama de Pourbaix para Arsénico del sistema As y HCO_3^- con concentraciones de 1.2 y 30 mg/l, respectivamente; agregando Ca y C (Realizado con el programa *HSC Chemistry 9.0*)

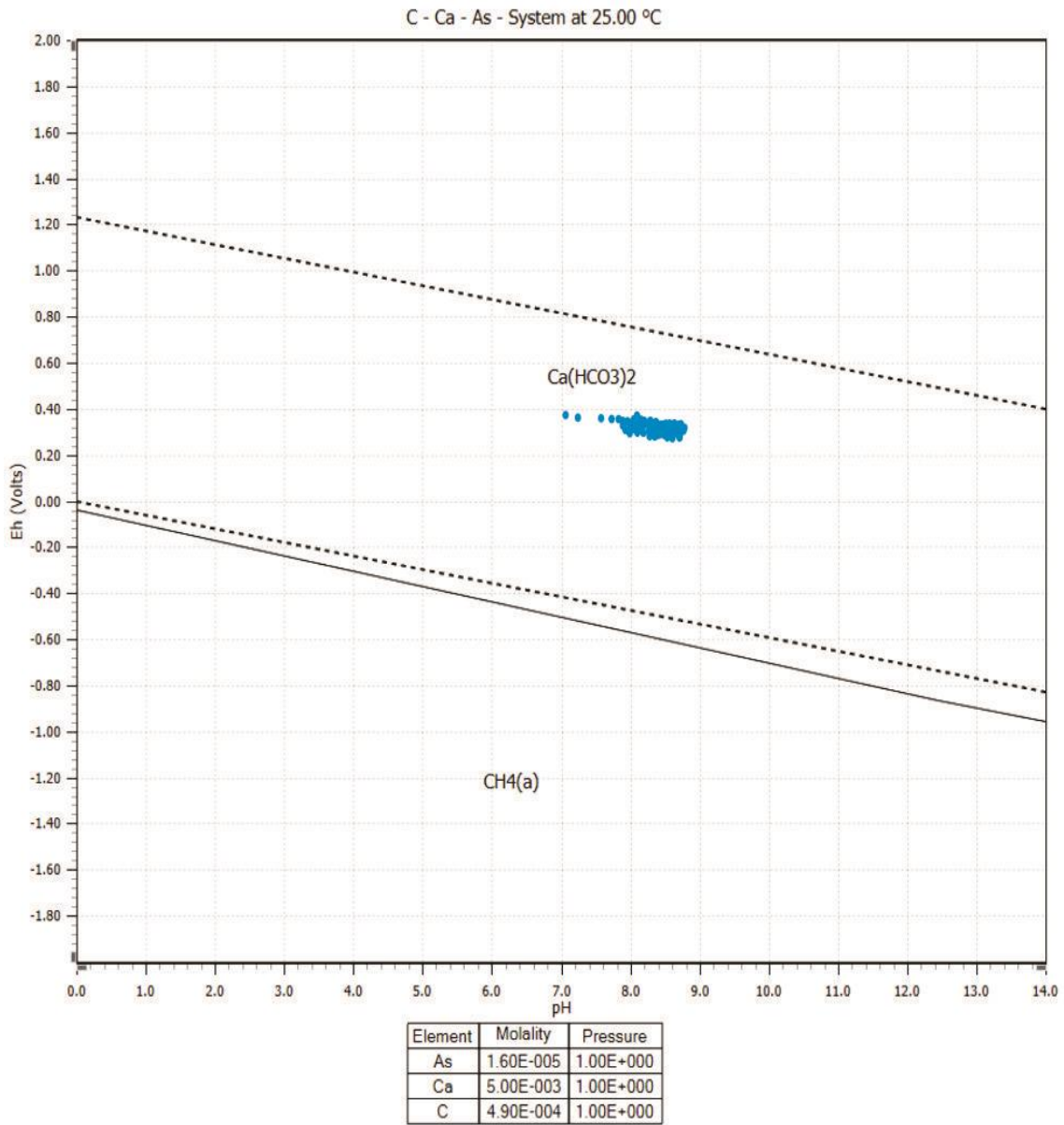


Figura 83. Diagrama de Pourbaix para Carbono del sistema As y HCO_3^- con concentraciones de 1.2 y 30 mg/l, respectivamente; agregando Ca y C (Realizado con el programa *HSC Chemistry 9.0*)

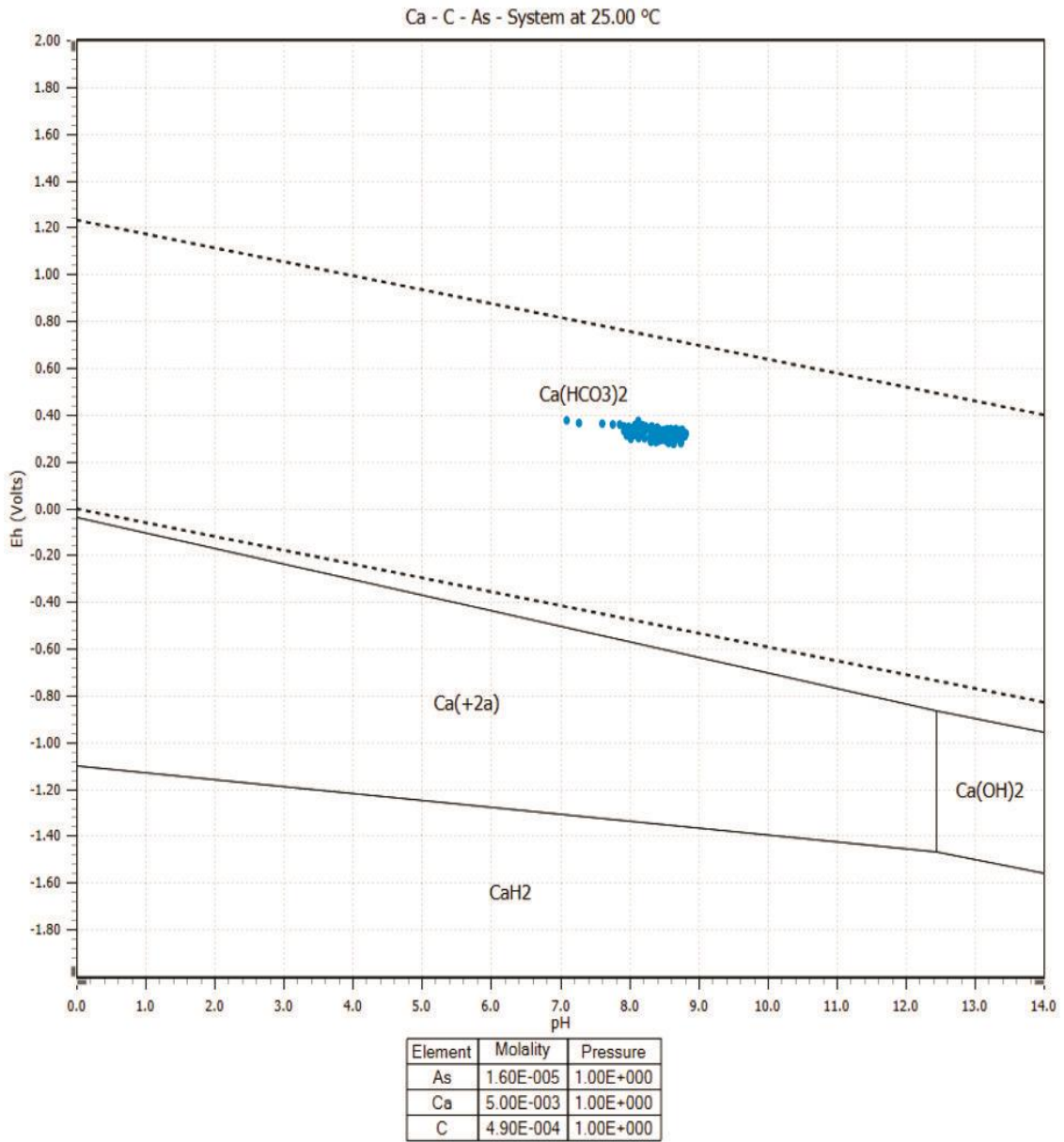


Figura 84. Diagrama de Pourbaix para Calcio del sistema As y HCO_3^- con concentraciones de 1.2 y 30 mg/l, respectivamente; agregando Ca y C (Realizado con el programa *HSC Chemistry 9.0*)

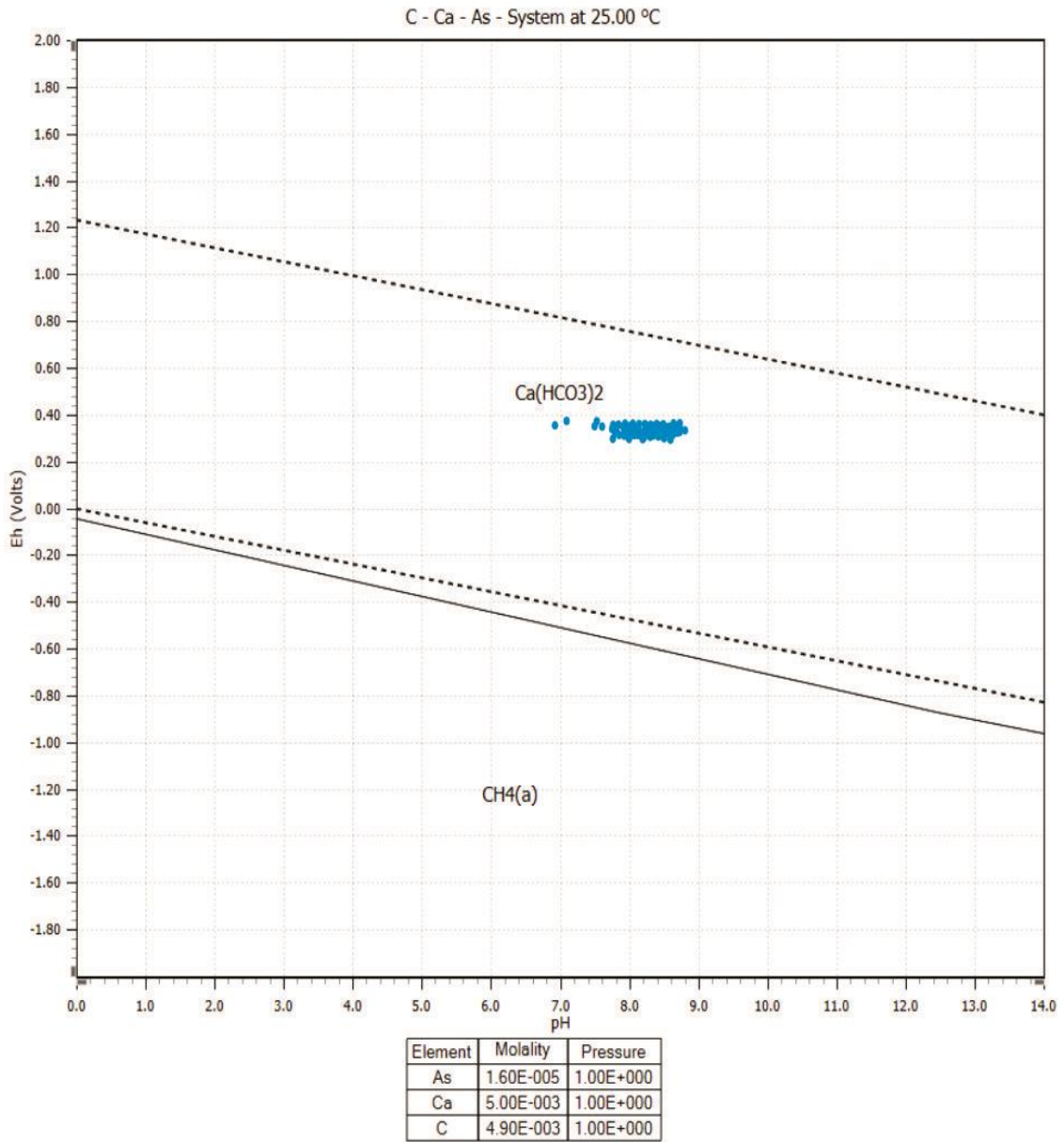


Figura 85. Diagrama de Pourbaix para Carbono del sistema As y HCO_3^- con concentraciones de 1.2 y 300 mg/l, respectivamente; agregando Ca y C (Realizado con el programa *HSC Chemistry 9.0*)

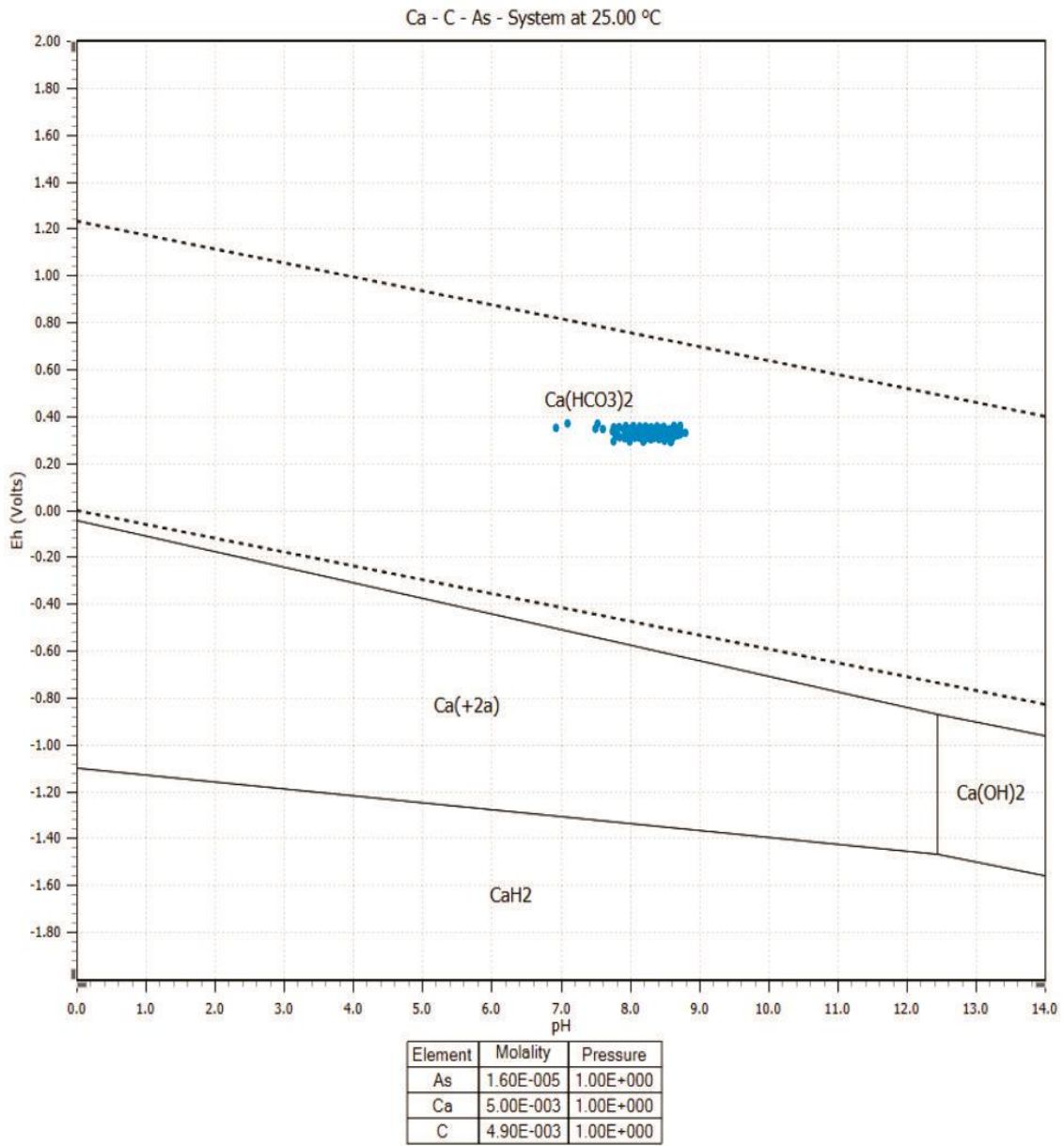


Figura 86. Diagrama de Pourbaix para Calcio del sistema As y HCO₃⁻ con concentraciones de 1.2 y 300 mg/l, respectivamente; agregando Ca y C (Realizado con el programa HSC Chemistry 9.0)

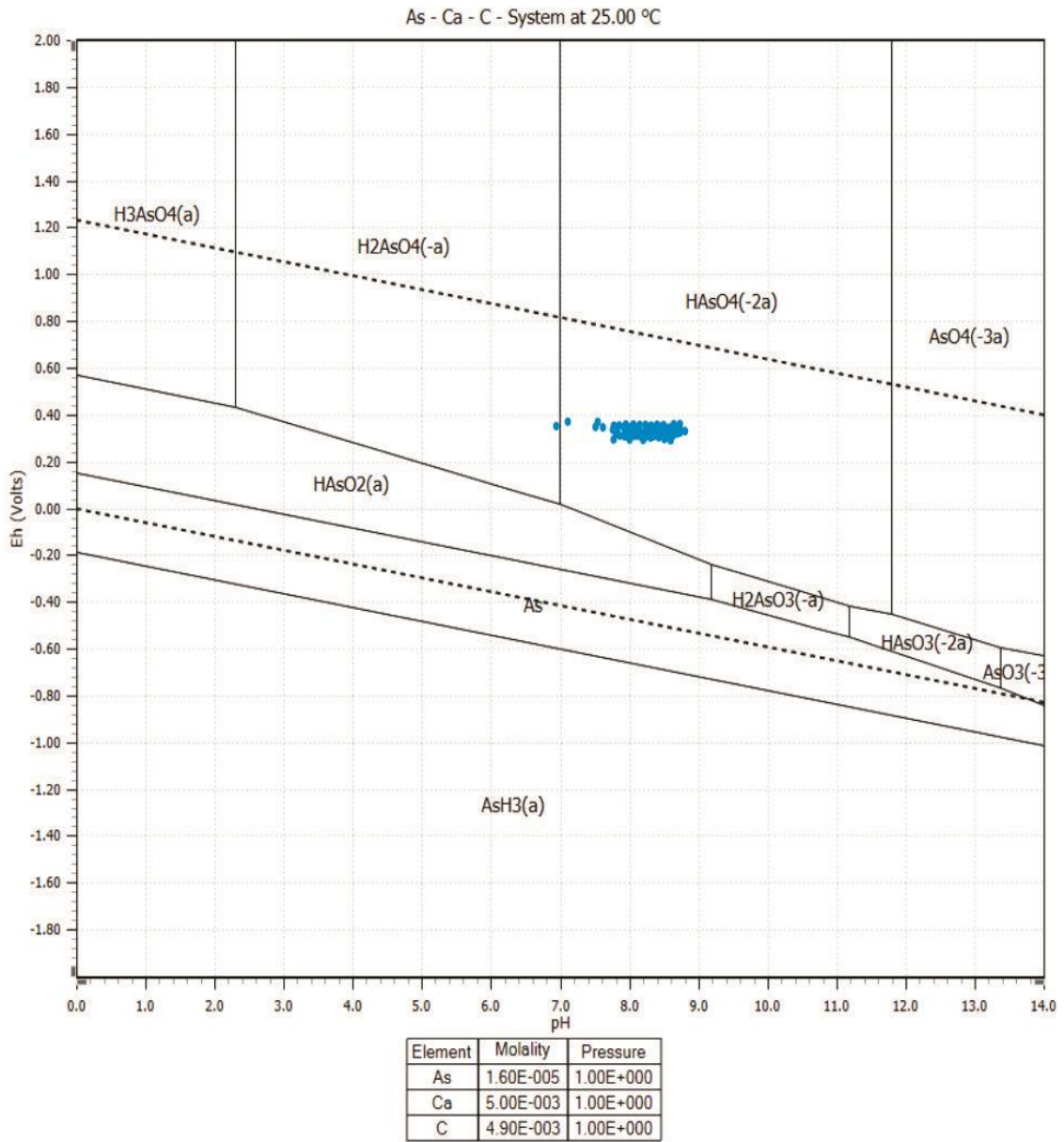


Figura 87. Diagrama de Pourbaix para Arsénico del sistema As y HCO_3^- con concentraciones de 1.2 y 300 mg/l, respectivamente; agregando Ca y C (Realizado con el programa *HSC Chemistry 9.0*)

Anexo IV

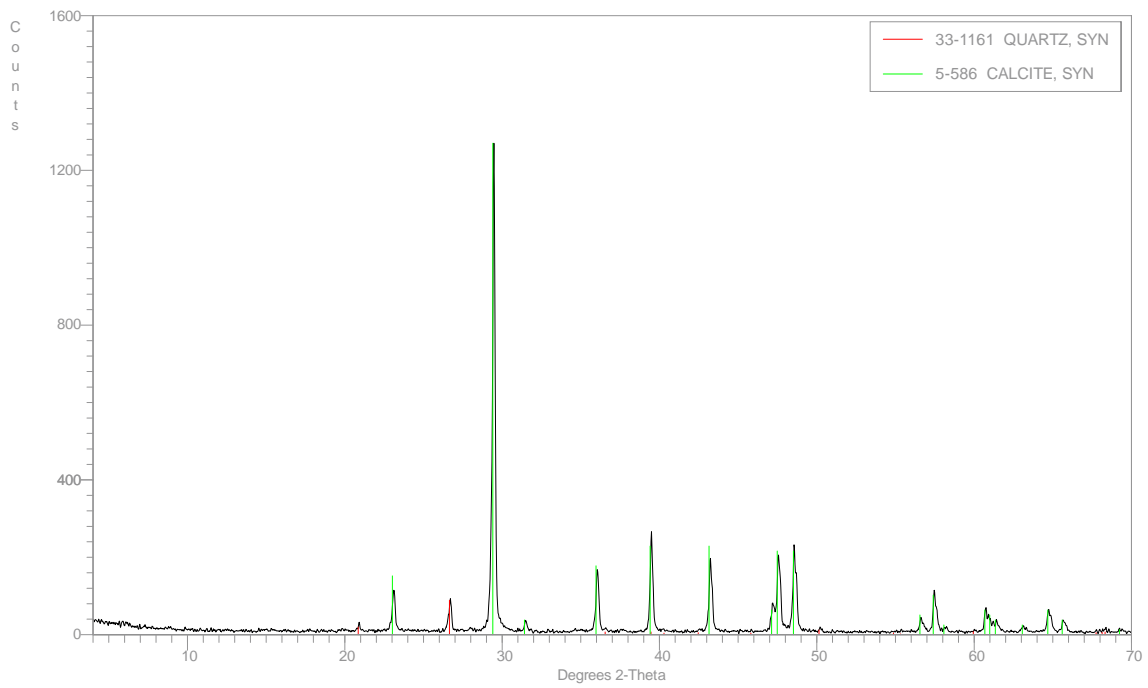


Figura 88. Difractograma de roca caliza. Columna A.

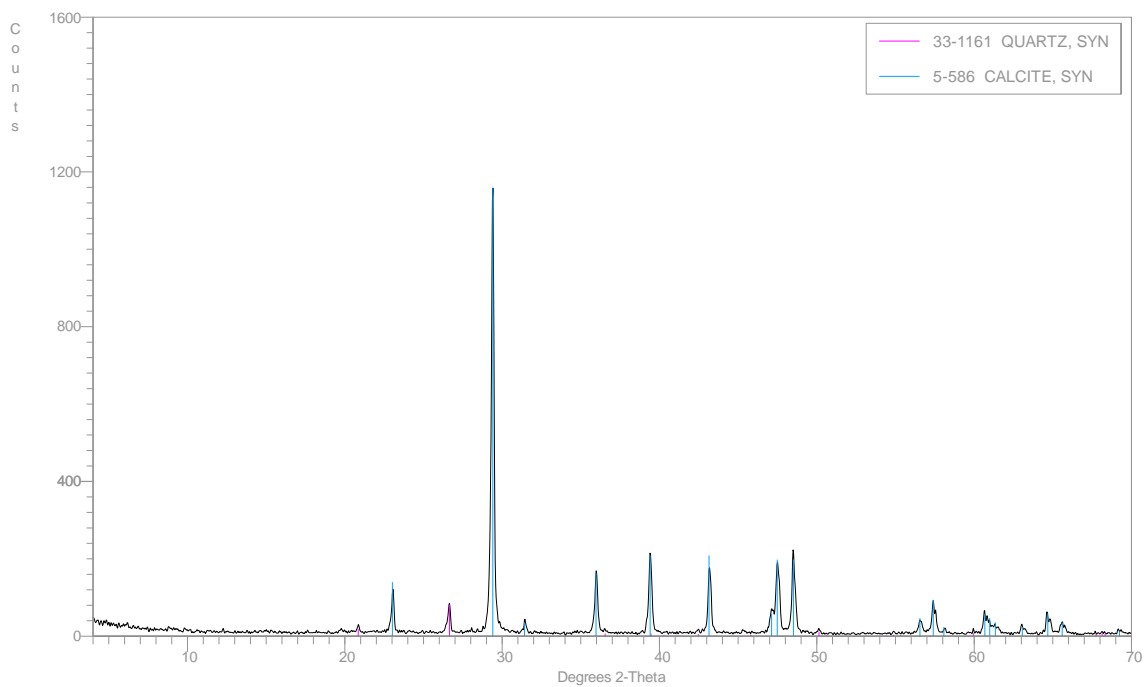


Figura 89. Difractograma de roca caliza. Columna B.

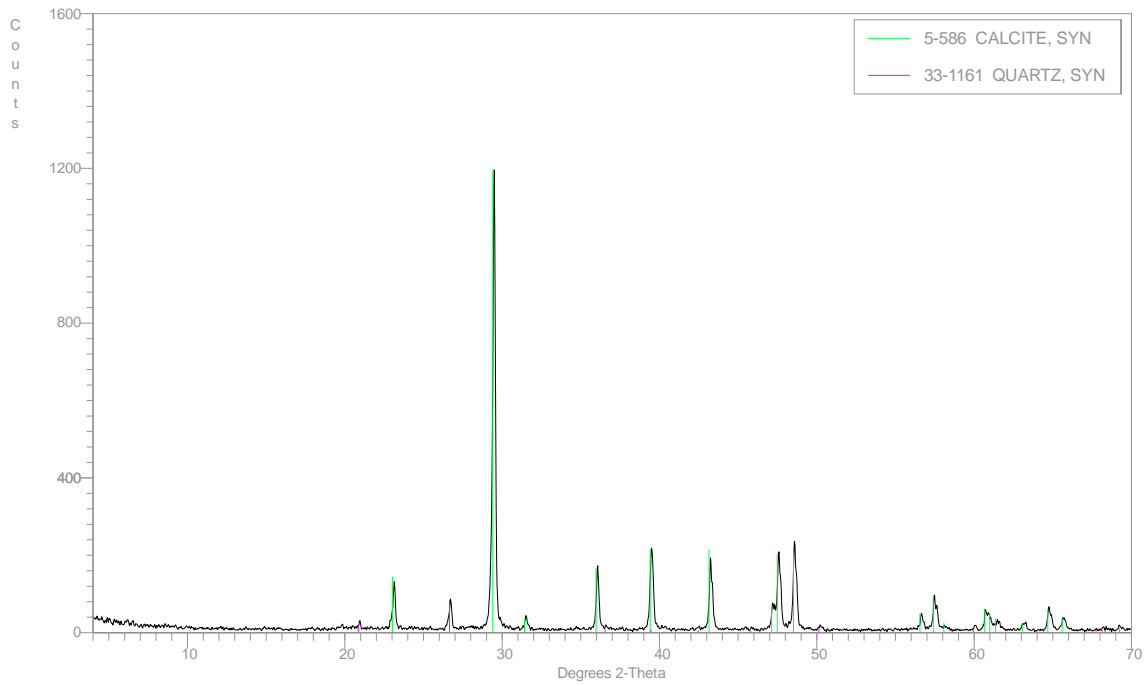


Figura 90. Difractograma de roca caliza. Columna C.

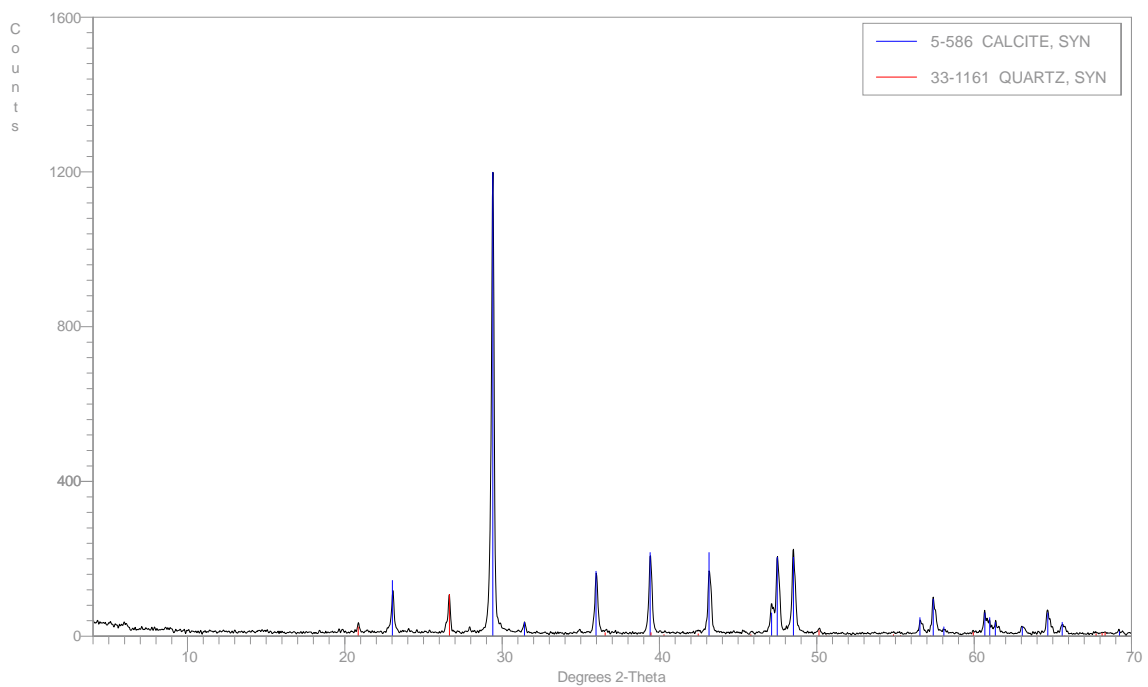


Figura 91. Difractograma de roca caliza. Columna D.

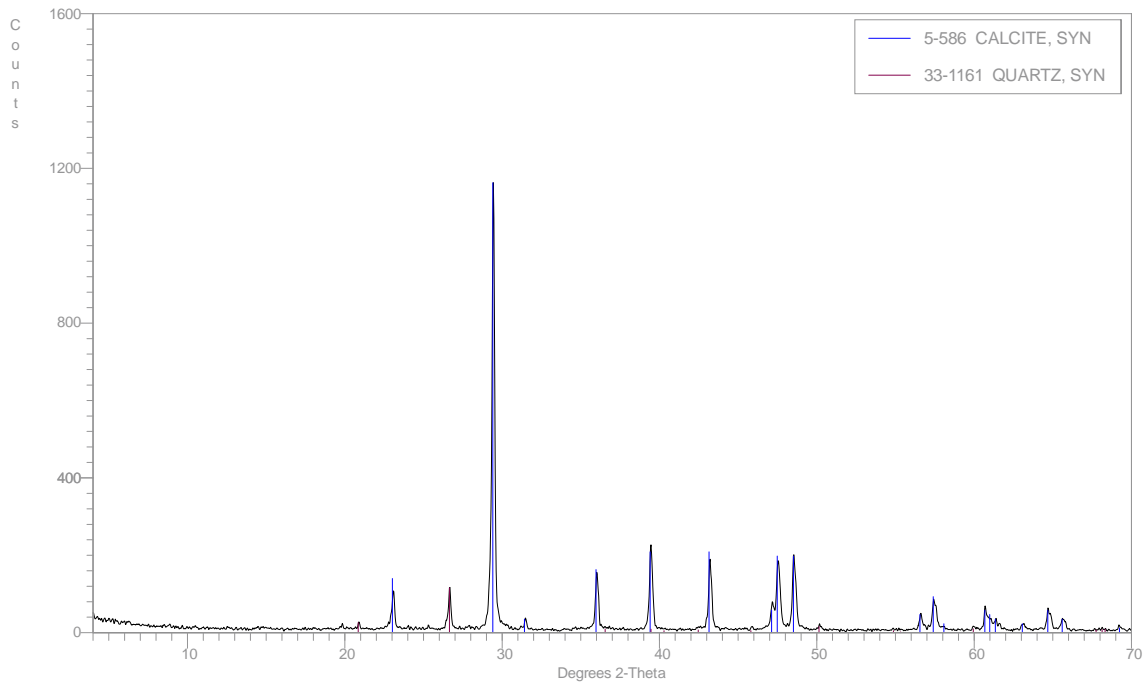


Figura 92. Difractograma de roca caliza. Columna E.

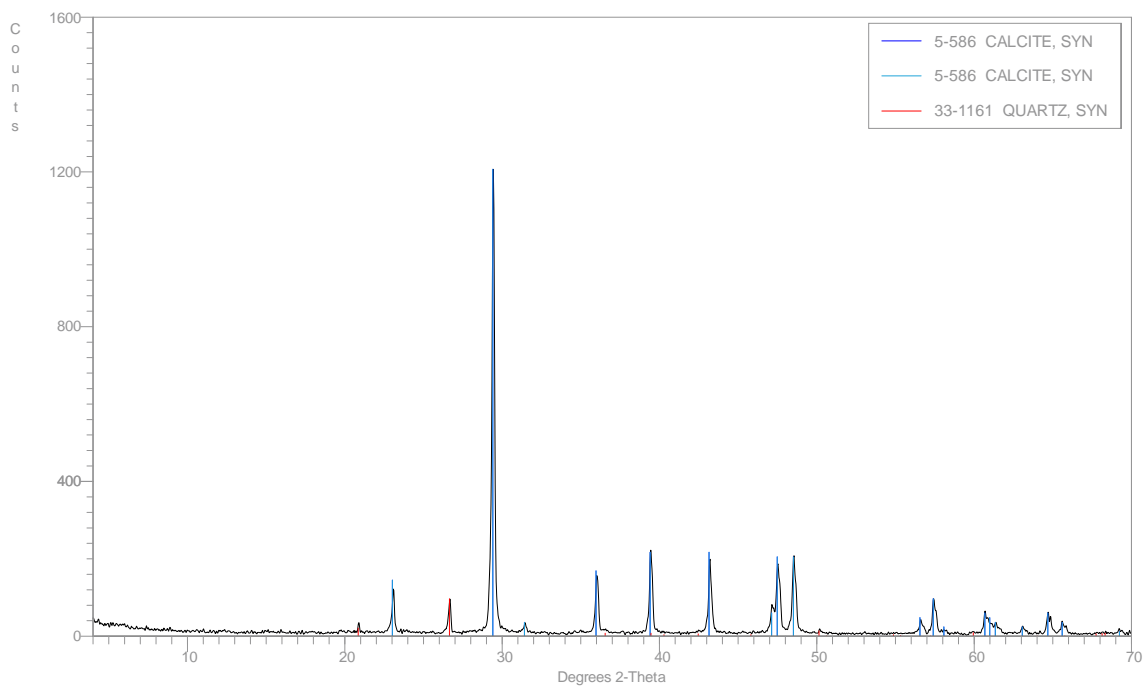


Figura 93. Difractograma de roca caliza. Columna F.

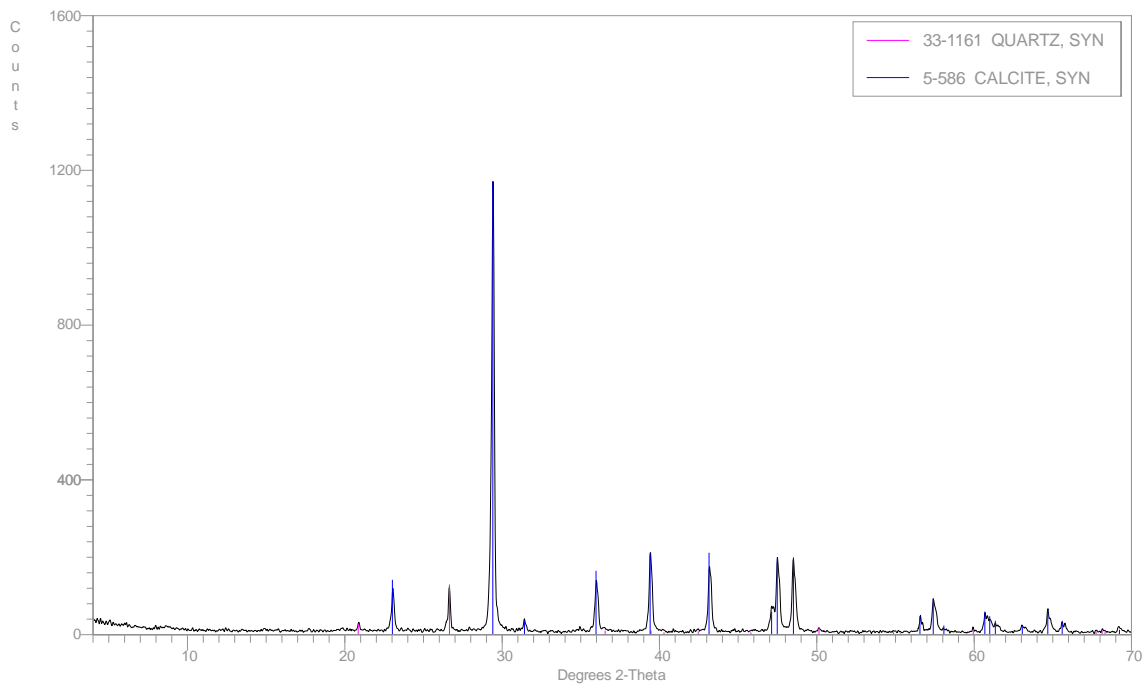


Figura 94. Difractograma de roca caliza. Columna G.

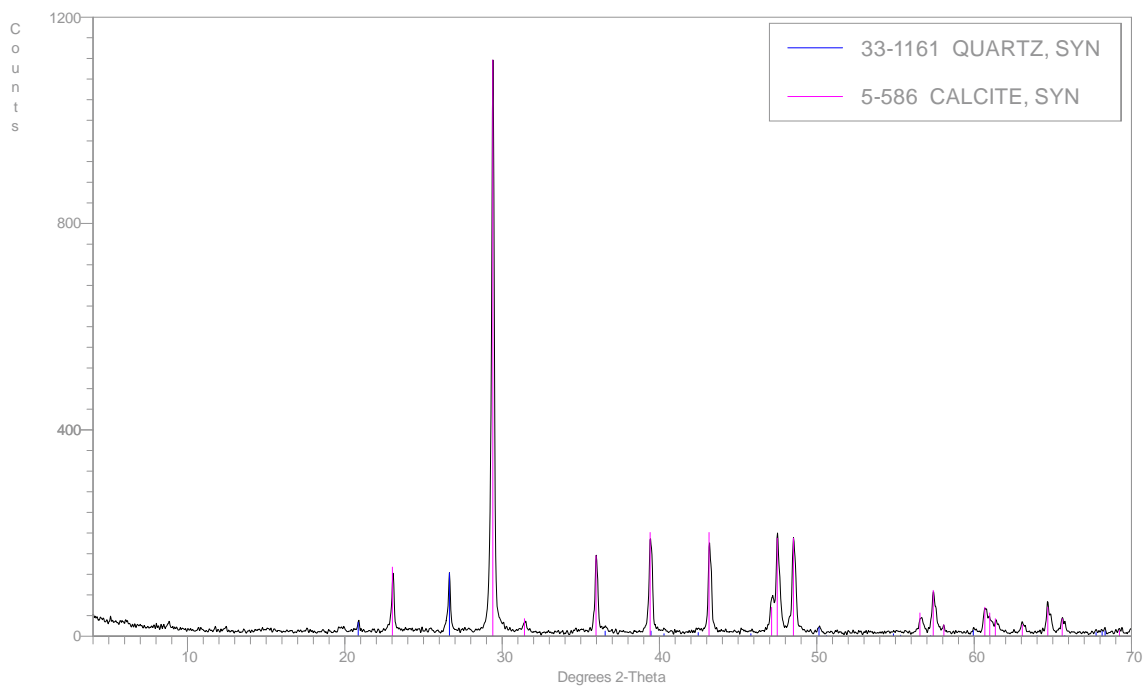


Figura 95. Difractograma de roca caliza. Columna H.

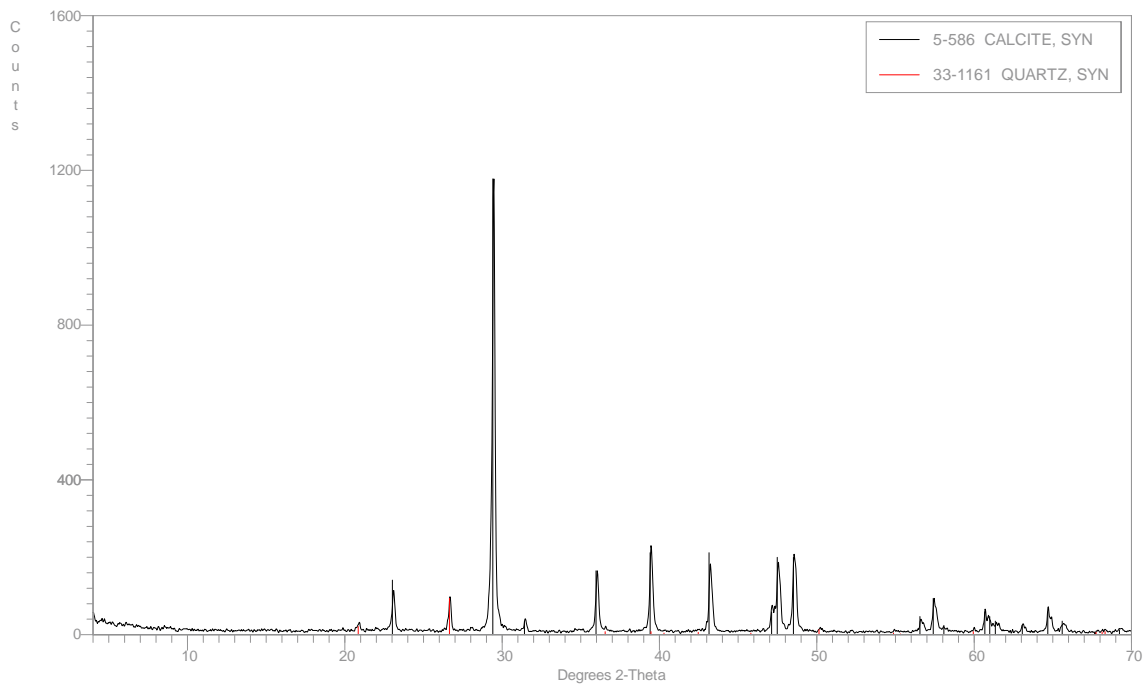


Figura 96. Difractograma de roca caliza. Columna I.

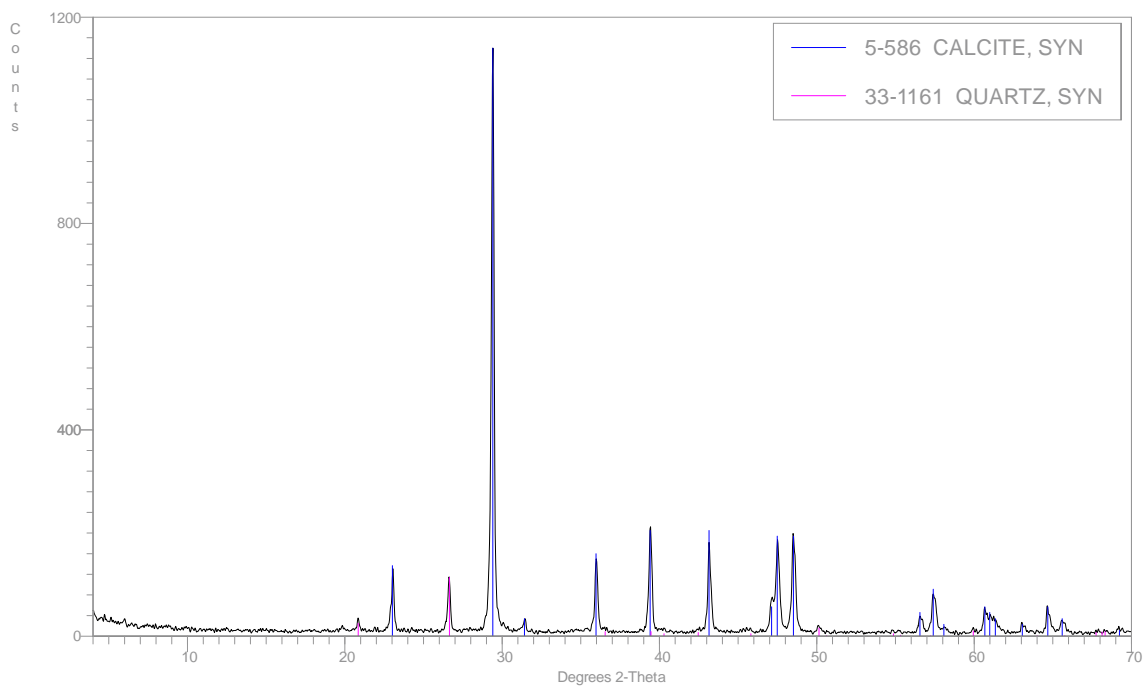


Figura 97. Difractograma de roca caliza. Columna J.

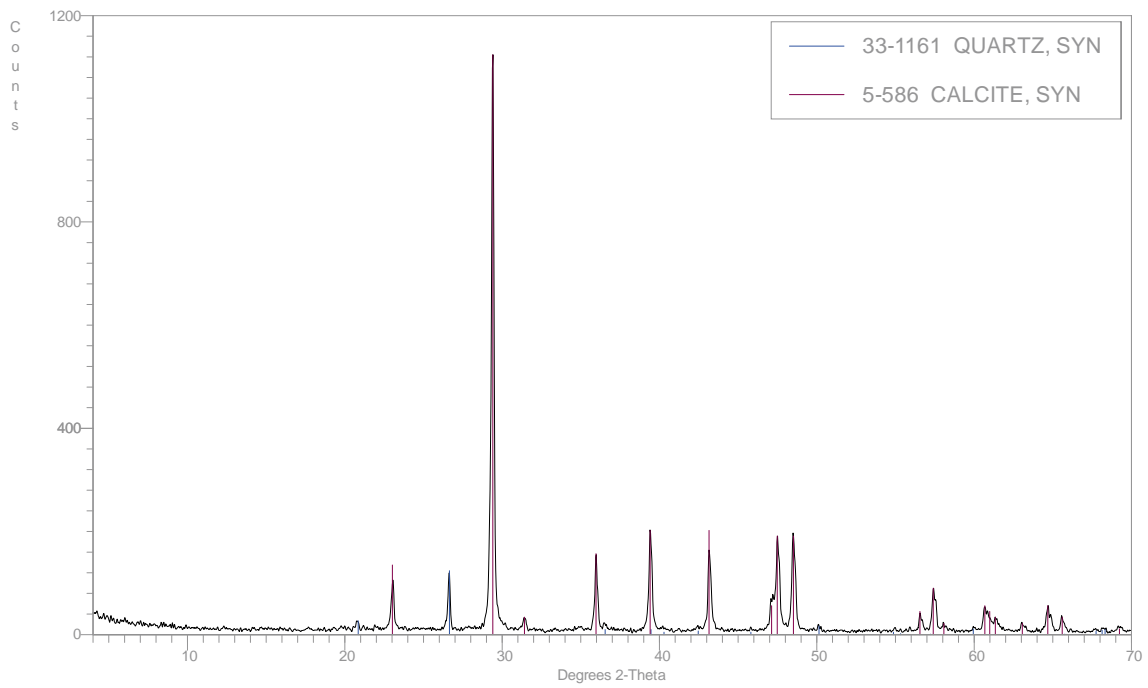


Figura 98. Difractograma de roca caliza. Columna K.

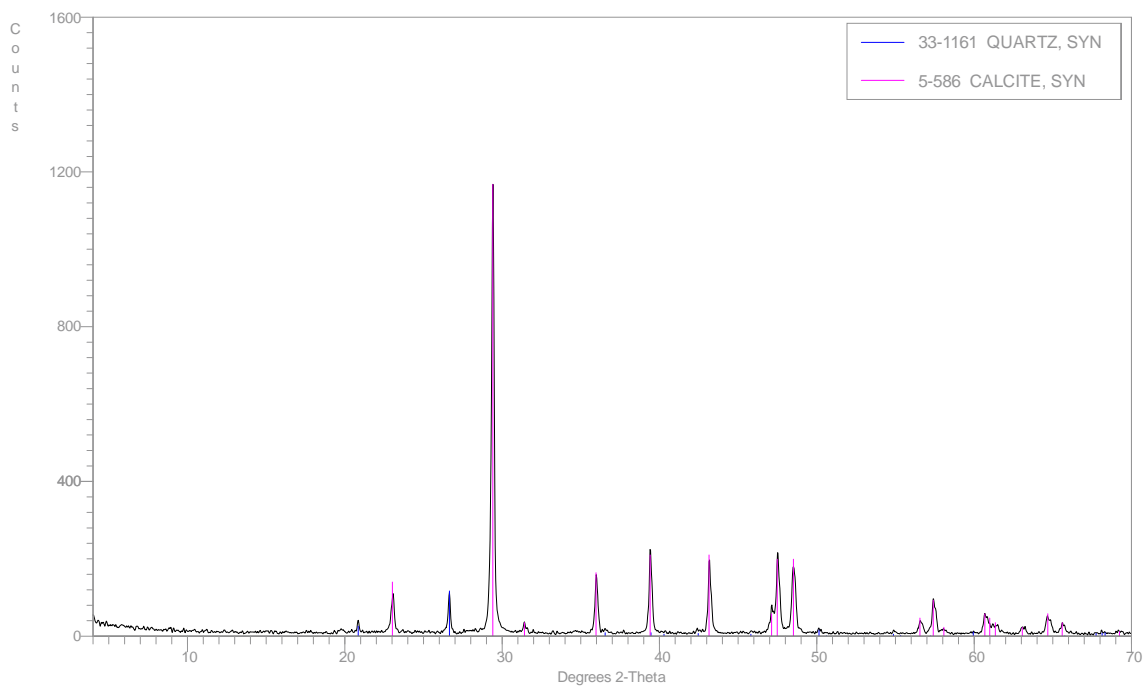


Figura 99. Difractograma de roca caliza. Columna L.

Bibliografía

Alexandratos, V. G., Elzinga, E. J., Reeder, R. J. (2007). *“Arsenate uptake by calcite: Macroscopic and spectroscopic characterization of adsorption and incorporation mechanisms”*. Geochimica et Cosmochimica Acta. Elsevier. Acta 71. 4172-4187.

Alloway, B., Centeno, J. A., Finkelman, R. B., Fuge, R., Lindh, U., Smedley, P.; Selinus, O. (2013). *“Essentials of Medical Geology. Revised Edition”*. Springer. International Medical Geology Association.

Armienta, A., Rodríguez, R. (1995). *“Environmental Risk Assessment of the Presence of Arsenic in Zimapán”*. Mexico. Geophysics Institute, UNAM. MAPFRE Foundation, Spain (p. 44).

Armienta, M. A., Rodríguez, R., Villaseñor, G., Cenicerros, N., Cruz, O., Aguayo, A. (2011). *“Contaminación del agua subterránea por arsénico en Zimapán, Hidalgo. Necesidad de una solución integral”*. Retos de la investigación del agua en México. Vol. 28. 329-334.

Armienta, M. A., Rodríguez, R., Aguayo, A., Cenicerros, N., Villaseñor, G. (1997). *“Arsenic Contamination of Groundwater at Zimapán, México”*. Hydrogeology Journal. Vol. 5. Núm. 2. 39-46.

Armienta, M. A., Segovia, N. (2008). *“Arsenic and fluoride in the groundwater of Mexico”*. Environ Geochem Health. Vol 30. 345-353.

Bardelli, F., Benvenuti, M., Costagliola, P., Di Benedetto, F., Lattanzi, P., Meneghini, C., Romanelli, M., Valenzano, L. (2011). *“Arsenic uptake by natural calcite: An XAS study”*. Geochimica et Cosmochimica Acta. Vol. 75. 3011-3023.

Bradl, H. B. (2005). *“Heavy metals in the environment: origin, interaction and remediation”*. Interface Science & Technology. Elsevier Academic Press. Vol. 6. 1-143.

Bundschuh, J., Nath, B., Bhattacharya, P., Liu, C. W., Armienta, M. A., Moreno M. V., Lopez, D. L., Jean, J. S., Cornejo, L., Lauer Macedo, L. F., Filho, A. T. (2012). *“Arsenic in the human food chain: the Latin American perspective”*. Science of the Total Environment. Vol. 429. 92-106.

Carrillo-Martínez, M.; Suter, M. (1982). Tectónica de los alrededores de Zimapán, Hidalgo y Querétaro: Libro Guía Excursión Geológica de la Región de Zimapán Hidalgo, México D.F., Sociedad Geológica Mexicana. 22-41.

Carrillo-Martínez, M. (2000). Hoja Zimapán, con Resumen de la geología de la hoja Zimapán, estado de Hidalgo: Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Geología, Carta Geológica de México, escala 1:100,000. Mapa con texto explicativo.

Connett, P. (2007). *“Professionals mobilize to end water fluoridation worldwide”*. Fluoride 40. 155–158.

COREMI. (2004). *“Anuario Estadístico de la Minería Mexicana 2003”*. Pachuca: Consejo de Recursos Minerales, 252 pp.

Cornelius S., Hurlbut, Jr. Cornelis, K. (1992). *“Manual de mineralogía de dana”*. Ed. Reverte. Barcelona. España.

Costagliola, P., Bardelli, F., Benvenuti, M., Di Benedetto, F., Lattanzi, P., Romanelli, M., Paolieri, M., Rimondi, V., Vaggelli, G. (2013). *“Arsenic-Bearing Calcite in Natural Travertines: Evidence from Sequential Extraction, μ XAS, and μ XRF”*. Environmental Science & Technology, 47, 6231-6238.

Del Razo, L. M.; García-Vargas, G. G.; Valenzuela, O. L.; Castellanos, E. H.; Sánchez-Peña, L. C.; Currier, J. M.; Drobná, Z.; Loomis, D.; Stýblo, M. (2011). “*Exposure to arsenic in drinking water is associated with increased prevalence of diabetes: a cross-sectional study in the Zimapán and Lagunera regions in Mexico*”. *Environ Health*. 10(1):73.

Dissanayake, C. B. (1991). “*The fluoride problem in the groundwater of Sri Lanka—environmental management and health*”. *Int. J. Environ. Stud.* 38. 137–156.

Doménech, X., Peral, J. (2006). “*Química ambiental de sistemas terrestres*”. Editorial Reverté. Barcelona, España. 46-60.

Dzombak A. D., Morel, F. M. M. (1990). “*Surface complexation modeling, John Wiley and sons*”. New York, 1990.

Esparza, M. C. (2005). “*Remoción del arsénico en el agua de bebida y biorremediación de suelos*”. Hojas de divulgación técnica. Centro Panamericano de ingeniería sanitaria y ciencias del ambiente. Lima, Perú.

Espinosa, E.; Armienta, M. A. (2009). “*Geochemical distribution of arsenic, cadmium, lead and zinc in river sediments affected by tailings in Zimapán, a historical polymetallic mining zone of México*”. *Environ Geol.* 58. 1467-1477.

Everett, A. J. (1998). “*Adsorption of metals by Geomedia*”. Academic Press, Sans Diego, California. USA.

Fan, X., Parker, D.J., Smith, M.D. (2003). “*Adsorption kinetics of fluoride on low cost materials*”. *Water Research.* 37, 4929–4937.

Finkelman, R. B., Belkin, H. E., Zheng, B. (1999). “*Health impacts of domestic coal use in China*”. *Proc Natl Acad Sci USA* 96. 3427–3431.

Flores, E., Armienta, A., Micete, S., Valladares, R. (2009). *“Tratamiento de agua para consumo humano con alto contenido de arsénico: estudio de un caso en Zimapán Hidalgo-México”*. Información tecnológica. Vol. 20(4). 85-93.

Franco, M. F.; Carro-Pérez, M. E. (2014). *“Remoción de arsénico en agua mediante procesos de coagulación-floculación”*. Rev. Int. Contam. Ambient. México. Vol. 30, n. 2, p. 177-190.

Gómez-Arroyo, S., Armienta, M., Cortés-Eslava, J., Villalobos-Pietrini, R. (1997). *“Sister chromatid exchanges in Vicia faba induced by arsenic-contaminated drinking water from Zimapan, Hidalgo, Mexico”*. Mutation Research 394. 1-7.

Hamilton, M. (1992). *“Water fluoridation: a risk assessment perspective”*. J Environ Health 54. 27–32

Harrison, R. M. (1999). *“Understanding our environment: an introduction to environmental chemistry and pollution”*. 3rd. Edition. Royal Society of Chemistry, Cambridge, U.K. 112-117, 214, 233, 388-394.

Hongliang, L., Yushan, C., Bin, Z. (2019). *“Effects of Iodine and Fluorine in Drinking Water on Human Health”*. Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences: Elsevier.

Huízar, Á., R., Carrillo, R. J., Juárez, F. (2016). *“Fluoruro en el agua subterránea: niveles, origen y control natural en la región de Tenextepango, Morelos, México”*. Investigaciones Geográficas, Boletín, núm. 90, Instituto de Geografía, UNAM, México, pp. 40-58.

INEGI. (1994). *“Zimapán de Reyes, estado de Hidalgo, Cuaderno Estadístico Municipal”*. Instituto Nacional de Estadística, Geografía e Informática, Aguascalientes.

- Jenkins D., Vernon, L. (1999).** *“Química del agua”*. Ed. Limusa. México.
- Kabata-Pendias, A., Pendias, H. (1984).** *“Trace elements in soils and plants”*. CRC Press, Boca Raton
- Klein, C., Hurlbut, C. (1993).** *“Manual of mineralogy (after James D. Dana)”*. Ed. John Wiley & Sons. USA.
- Labastida, I. (2014).** *“Evaluación de un sistema basado en rocas calizas, para tratar el drenaje ácido de mina en el distrito minero de Zimapán, Hidalgo”*. Tesis de Doctorado en Ciencias de la Tierra. México. UNAM.
- Labastida, I., Armienta, M. A., Beltrán, M., Caballero, G., Romero, P., Rosales, M. A. (2017).** *“Limestone as a sustainable remediation option for water contaminated with fluoride”*. Journal of Geochemical Exploration 183. 206-213.
- Manahan, S. E. (2007).** *“Introducción a la Química Ambiental”*. UNAM y Editorial Reverté. México. 145-197.
- Manzo, M. (2019).** *“Remoción de arsénico y fluoruro de aguas subterráneas naturalmente contaminadas en Zimapán, Hidalgo mediante rocas calizas”*. Tesis de Licenciatura en Ingeniería Geológica. Facultad de Ingeniería. México. UNAM.
- Martínez-Luévanos, M. C.; Aguilera-González, E. N.; Martínez-Luévanos, A. (2018).** *“Remoción de arsénico de agua potable mediante adsorción sobre óxido y oxihidróxidos de hierro”*. CienciaCierta. Vol. 56, 1-14.
- Metalsoft.** <http://metalssoftcenter.com> (consultada el 2 de junio a las 10:00 h).
- Mejía, F.; Valenzuela, J.; Aguayo, S.; Meza, D. (2009).** *“Adsorción de arsénico en zeolita natural pretratada con óxidos de magnesio”*. Rev. Int. Contam. Ambiental. Vol. 25(4). 217-227.

Méndez, M., Armienta, M. A. (2003). “*Arsenic Phase Distribution in Zimapán Mine Tailings, Mexico*”. Geofísica internacional. Vol. 42. Núm. 1. 131-140.

Mendoza, F., De Victorica, J. (2000). “*Factibilidad de procesos de defluoración para aguas de abastecimiento*”. Federación Mexicana de Ingeniería Sanitaria y Ciencias Ambientales. Instituto de Ingeniería, UNAM.

Micete, F. S. (2005). “*Diseño de una planta piloto basada en adsorción en rocas calizas para el tratamiento del agua contaminada con arsénico del pozo Zimapán, en el municipio de Zimapán, Hidalgo*”. Tesis de Maestría en Ciencias e Ingeniería Ambientales. México. UAM.

Molina, A. G. (2018). “*Geoquímica y distribución de Sb en jales del distrito minero de Zimapán, Hidalgo*”. Tesis de Maestría. Programa de Posgrado en Ciencias de la Tierra. Instituto de Geofísica. UNAM. México.

Montiel, A.; Balcazar, M.; Varela, J. (2012). “*Remoción de flúor en agua potable utilizando zeolita natural*”. Editorial Academia Española. México. 1-68.

Morell, I., Candela, L. (1998). “*Plaguicidas. Aspectos ambientales, analíticos y toxicológicos*”. Colección Summa. Ciéncies experimentals/5. Universitat Jaume.

Nordberg, G. F., Fowler, B. A., Nordberg, M., Friberg, L. (2007). “*Handbook on the Toxicology of Metals*”. 3ª edición. Academic Press. 122-123, 368-397, 577-594, 599-635, 925-943.

Ortiz, E., Reséndiz, R., Ramírez, E., Mugica, V., Armienta, M. A. (2009). “*Development of a geographic information system for Zimapán municipality in Hidalgo, Mexico*”. J. Bunduschuh, M. A. Armienta, P. Birkle, P. Bhattacharya, J. Matshullat and A. B. Mukherjee (eds.). Natural Arsenic in groundwaters of Latin America, Arsenic in the environment. Vol 1. CRC Press, Boca Raton.

Palacios, H. (1992). *“Manual para el estudio microscópico de rocas sedimentarias”*. Ed. IPN. México. 36-44.

Paredes, J. L. (2012). *“Remoción de arsénico del agua para uso y consumo humano mediante diferentes materiales de adsorción”*. Tesis de Maestría. Facultad de Ingeniería Campus Morelos. México. UNAM.

Pérez, F. (2004). *“Dinámica del arsénico en aguas subterráneas de pozos y sedimentos del distribuidor general de agua potable de Zimapán, Hidalgo”*. Tesis de Doctorado. México. UAEH.

Pirajno, F. (2009). *“Hydrothermal Processes and Mineral Systems”*. Springer. Geological Survey of Western Australia. p. 970.

Ramos, L. J. A. (1996). *“Parámetros estructurales que controlan la hidrodinámica de las aguas subterráneas en el área de Zimapán, Hgo.”*. Tesis de Maestría. Programa de Posgrado en Ciencias de la Tierra. Instituto de Geología. UNAM. México.

Reardon, E. J., Wang, Y. (2000). *“A limestone reactor for fluoride removal from wastewaters”*. Environ. Sci. Technol. 34, 3247–3253.

Renard, F., Putnis, C., Montes-Hernandez, G., Ruiz-Agudo, E., Hovelmann, J., Sarret, G. (2015). *“Interactions of arsenic with calcite surfaces revealed by in situ nanoscale imaging”*. Geochimica et Cosmochimica Acta, 159, 61-79.

Rodríguez, R., Ramos, J. A., Armienta, M. A. (2004). *“Groundwater Arsenic Variations: The Role of Local Geology and Rainfall”*. Applied Geochemistry. Vol. 19. Núm. 2. 245-250.

Rodríguez, R., Armienta, M. A., & Mejía Gómez, J. A. (2005). *“Arsenic contamination of the Salamanca aquifer system in Mexico: A risk analysis”*. In: J. Bundschuh, P. Bhattacharya, & D. Chandrasekharam (Eds.), Natural

arsenic in groundwater: Occurrence, remediation and management (pp. 77–83). London: Taylor & Francis Group.

Romero, F. (2000). *“Interacción de aguas contaminadas con arsénico con rocas calizas de Zimapán, Hidalgo”*. Tesis de Maestría en Ciencias. Instituto de Geofísica. México. UNAM.

Romero, F., Armienta, M. A., Carillo-Chavez, A. (2004). *“Arsenic sorption by carbonate-rich aquifer material, a control on arsenic mobility at Zimapán, México”*. Archives of environmental contamination and toxicology. Vol. 47. 1-13.

Ruiz, J. (2016). *“La minería en Cuba”*. Editorial Científico-Técnica. La Habana, Cuba. 41-42.

Sakambari, P., Tomochika, T. (2015). *“Surface complexation modeling of fluoride sorption onto calcite”*. Journal of Environmental Chemical Engineering. Vol. 3. 1892-1900.

Saxena, V. K., Ahmed, S. (2001). *“Dissolution of fluoride in groundwater: a water-rock interaction study”*. Environmental Geology, 40, 1084-1087.

Secretaría de Economía. (2013).

https://economia.gob.mx/files/comunidad_negocios/industria_comercio/informacionSectorial/minero/pm_fluorita_1013.pdf (consultada el 3 de enero de 2019 a las 10:00 h).

Secretaría de Salud. (2000).

<http://www.salud.gob.mx/unidades/cdi/nom/m127ssa14.html> (consultada el 24 de junio de 2018 a las 12:00 h).

Singh, R.; Singh, S.; Parihar, P.; Pratap Singh, V.; Mohan Prasad, S. (2015). *“Arsenic contamination, consequences and remediation techniques: A review”*. Ecotoxicology and Environmental Safety, 112, 247-270.

Smedley, P. L.; Kinniburgh, D. G. (2000). “*Source and behaviour of arsenic in natural waters*”. British Geological Survey, Wallingford, Oxon OX10 8BB, U.K. p. 15, 18, 45.

Sø, H. U. (2008). “*Sorption and desorption of arsenate onto calcite - and a single experiment with sorption of arsenite onto calcite*”. Tesis de maestría. Institute of Environment and Resources, Technical University of Denmark.

Sø, H., Postma, D., Jakobsen, R., Larsen, F. (2008). “*Sorption and desorption of arsenate and arsenite on calcite*”. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. Vol. 72. 5871-5884.

Stipp, S. L., Hochella, M. F. (1991). “*Structure and bonding environments at the calcite surface as observed with X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and low energy electron diffraction (LEED)*”. *Geochim. Cosmochim. Acta* Vol. 55. 1723-1736.

Takeno, N. (2005). “*Atlas of Eh-pH diagrams. Intercomparison of thermodynamic databases*”. Geological Survey of Japan: National Institute of Advanced Industrial Science and Technology Research Center for Deep Geological Environments. 97-99.

Troitiño, M. D.; Bailey, L. E.; Gallego, A.; Picón, D. (2012). “*Introducción a la experimentación en química física y química analítica*”. Madrid. Editorial UNED.

Valcárcel, M.; Gómez, A. (1988). “*Técnicas analíticas de separación*”. España. Editorial Reverté. 57-58.

Valdez-Jiménez, L.; Soria Fregozo, C.; Miranda Beltrán, M. L.; Gutiérrez Coronado, O.; Pérez Vega, M. I. (2011). “*Efectos del flúor sobre el sistema nervioso central*”. *Neurología*. Vol. 26(5). 297—300.

Valenzuela, L.; Ramírez-Hernández, J.; Sol, J.; Reyes, J. (2011). “*Alternativas para la eliminación doméstica de Flúor en el agua de consumo humano*”. Información Tecnológica., Vol. 22(2)., 23-32.

Vilarrasa, E. (2014). “*Desarrollo de materiales para adsorción*”. Tesis Doctoral. Facultad de Ciencias. Dpto. Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía. Málaga. 26-27.

Yang, M., Hashimoto, T., Hoshi, N., Myoga, H. (1999). “*Fluoride removal in a fixed bed packed with granular calcite*”. Water Research. 33, 3395–3402.