



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

REMOCIÓN DE ARSÉNICO CON ROCAS CALIZAS. IDENTIFICACIÓN DE MECANISMOS DE
RETENCIÓN MEDIANTE MÉTODOS QUÍMICOS-MINERALÓGICOS COMUNES Y DE PUNTA.

TESIS

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
DOCTOR EN CIENCIAS DE LA TIERRA

PRESENTA:

ANTONIO SALVADOR SOSA ISLAS

TUTORA

DRA. MARÍA AURORA ARMIENTA HERNÁNDEZ
INSTITUTO DE GEOFÍSICA - UNAM

MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR

DRA. TERESA PI PUIG - INSTITUTO DE GEOLOGÍA - UNAM
DR. JOSÉ IVÁN MORALES ARREDONDO - INSTITUTO DE GEOFÍSICA - UNAM
DR. RENÉ LOREDO PORTALES - INSTITUTO DE GEOLOGÍA, ERNO - UNAM
DR. ISRAEL LABASTIDA NÚÑEZ - UNIDAD AZCAPOTZALCO - UAM

CIUDAD UNIVERSITARIA, CD. MX., MARZO, 2025



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
INSTITUTO DE GEOFÍSICA
Posgrado en Ciencias de la Tierra**

Remoción de arsénico con rocas calizas. Identificación de mecanismos de retención mediante métodos químicos-mineralógicos comunes y de punta.

T E S I S

**PARA OPTAR POR EL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIAS DE LA TIERRA**

Presenta

Antonio Salvador Sosa Islas

Tutora

Dra. María Aurora Armienta Hernández

Miembros del Comité Tutor

Dra. Teresa Pi Puig

Dr. José Iván Morales Arredondo

Dr. René Loredó Portales

Dr. Israel Labastida Núñez

RESUMEN

En este trabajo se utilizó roca caliza como medio filtrante para tratar el arsénico (As) presente en agua. Se evaluó su efectividad tras los procesos de remoción. Para alcanzar concentraciones por debajo del límite establecido para arsénico en agua potable se pueden utilizar distintos medios filtrantes, que eventualmente se convertirán en residuos. La disposición de estos residuos representa un problema ambiental, ya que pueden liberar cantidades significativas de este metaloide al entorno. Las concentraciones de arsénico en los residuos aumentarán a medida que se incremente su eliminación del agua durante el tratamiento. Se espera que un buen material adsorbente posea una gran capacidad de adsorción de arsénico y libere una cantidad mínima al entrar en contacto con fases acuosas posteriores.

En Zimapán, Hidalgo, México, las altas concentraciones de arsénico en las aguas subterráneas han impulsado la búsqueda de opciones para resolver este problema. En el presente trabajo se analizaron los mecanismos de remoción de As por parte de la roca caliza, a partir del análisis de los residuos sólidos generados en (1) columnas de percolación y (2) pruebas en lote. Las columnas de percolación se utilizaron para eliminar arsénico de soluciones acuosas que contenían iones como fluoruros, cloruros, sulfatos y bicarbonatos, en las cuales se utilizó roca caliza como material filtrante. Por su parte, las pruebas en lote se llevaron a cabo con carbonato de calcio (CaCO_3), montmorillonita y caolinita de grado reactivo. Esta técnica de filtración, basada en columnas de percolación, ha demostrado ser efectiva y de bajo costo, debido a que utiliza roca caliza de la Formación Soyatal del Cretácico Superior, la cual aflora en Zimapán.

El presente trabajo caracteriza los mecanismos de remoción de arsénico mediante calcita, el principal componente de la roca caliza. Se emplearon las técnicas de difracción de rayos X (DRX) y espectroscopía de absorción de rayos X (XAS) para analizar los procesos de retención de As. Se concluye que los principales procesos de retención de arsénico en la calcita son la adsorción, con la formación de complejos superficiales de esfera interna que comparten esquina (*corner-sharing*

inner-sphere surface complexes), y la coprecipitación, a través de la sustitución de AsO_4 en el sitio del carbonato. También se evaluó la contribución de las arcillas presentes en la roca caliza, principalmente caolinita y montmorillonita.

Finalmente, se investigó la movilidad del arsénico y su posible migración al medio ambiente a través de los residuos generados al emplear la roca caliza como material adsorbente. Este análisis se llevó a cabo mediante una extracción secuencial, que permitió determinar el aporte de As(V) en cada fase extractante y proponer su disposición final.

ABSTRACT

This study utilized limestone as a filtering medium to treat arsenic (As) in water, evaluating its effectiveness after the removal processes. Various filtering media have been explored to reduce arsenic concentrations to levels below the regulatory limit for drinking water. However, these materials eventually become waste, presenting an environmental concern as they may release significant quantities of arsenic into the environment. The arsenic concentration in these residues increases proportionally to its removal efficiency during water treatment. An ideal adsorbent material should exhibit a high arsenic adsorption capacity while minimizing its release during subsequent exposure to aqueous phases.

In Zimapán, Hidalgo, Mexico, high arsenic concentrations in groundwater have prompted the search for practical solutions to mitigate this issue. This research examines the mechanisms of arsenic removal using limestone by analyzing the solid residues generated in (1) percolation column experiments and (2) batch tests. Percolation columns were employed to treat arsenic-containing aqueous solutions with additional ions such as fluoride, chloride, sulfate, and bicarbonate, using limestone as the filtering medium. Batch tests were conducted using calcium carbonate (CaCO_3), montmorillonite, and kaolinite of reagent grade. Based on percolation columns, this filtration approach has demonstrated effectiveness and cost-efficiency, as it uses limestone sourced from the Upper Cretaceous Soyatal Formation, which naturally outcrops in Zimapán.

The study characterizes the arsenic removal mechanisms by calcite, the primary component of limestone, using X-ray diffraction (XRD) and X-ray absorption spectroscopy (XAS). The findings reveal that calcite's primary arsenic retention processes are (1) adsorption, forming corner-sharing inner-sphere surface complexes, and (2) coprecipitation, where AsO_4 replaces carbonate at specific lattice sites. Additionally, the role of clays in the limestone, particularly kaolinite and montmorillonite, was evaluated.

Finally, the study investigated the mobility of arsenic and its potential migration into the environment through the residues generated by using limestone as an adsorbent material. Sequential extraction was performed to determine the contribution of As(V) in each extractant phase and propose its final disposal.

AGRADECIMIENTOS

A la **Dra. María Aurora Armienta Hernández**, al **Dr. René Loredo Portales** y al **Dr. Francisco Martín Romero**, por formar parte de mi Comité Tutor y por la ayuda brindada para la realización de la presente Tesis.

A la **DGAPA** (Dirección General de Asuntos del Personal Académico) **UNAM**, por el apoyo brindado al proyecto **PAPIIT IN106121**.

Al ***Elettra Sincrotrone Trieste***, por facilitar sus instalaciones para llevar a cabo los experimentos de espectroscopía de absorción de rayos X en el año 2019 y en el 2022. A la **Dra. Giuliana Aquilanti**, al **Dr. Danilo Oliveira de Souza**, al **Dr. Simone Pollastri** y a **Luca Olivi**, por la asesoría técnica y la ayuda otorgada dentro de la ***XAFS beamline***.

Al **ICTP** (*The Abdus Salam International Centre for Theoretical Physics*), por las becas otorgadas en dos ocasiones, bajo el ***ICTP-Elettra Users Program***, en el año 2019 y 2022. Números de propuesta: **20190336** y **20220344**.

A la **Dra. María Aurora Armienta Hernández**, al **Dr. René Loredo Portales**, a la **Dra. Teresa Pi Puig**, al **Dr. Israel Labastida Núñez** y al **Dr. José Iván Morales Arredondo**, por formar parte de mi Jurado para presentar el examen de grado y por las contribuciones a la presente Tesis.

A la **M. en I. Alejandra Aguayo Ríos**, a la **Q.F.B. Olivia Cruz Ronquillo** y al **Q.F.B. Omar Neri Hernández**, por los análisis realizados en el laboratorio de Química Analítica del Instituto de Geofísica de la UNAM.

A la **Dra. Teresa Pi Puig**, del Instituto de Geología, UNAM, por los análisis de difracción de rayos X realizados en el Laboratorio Nacional de Geoquímica y Mineralogía (**LANGEM**).

A la **M. en C. Viridiana Maturano Rojas**, del Instituto de Ciencias Aplicadas y Tecnología, UNAM, por las determinaciones mediante el método BET del área superficial.

Al **Ing. José Teodoro Hernández Treviño**, por el préstamo de la máquina alemana de molienda. Agradezco al **Laboratorio Universitario de Geoquímica Isotópica (LUGIS)** por las facilidades para granular mis muestras.

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.

Al **Dr. José Luz González Chávez**, de la Facultad de Química, del departamento de Química Analítica, UNAM, por los resultados en la determinación de potencial zeta.

A mis compañeros del laboratorio de Química Analítica del Instituto de Geofísica, en especial a la **Dra. María de Jesús González Guadarrama**, por la asesoría técnica brindada.

A mi **familia**, a **Dios** y a la **población del municipio de Zimapán**, porque sin su ayuda no hubiese sido esto posible.

ÍNDICE GENERAL

Resumen

Capítulo 1. INTRODUCCIÓN

Introducción	1
Objetivos	3
Objetivo general	3
Objetivos particulares	3
Justificación	3
Hipótesis	4

Capítulo 2. MARCO TEÓRICO

Arsénico en el medio ambiente	5
Toxicidad	5
El arsénico en el agua subterránea	6
Arsénico en rocas que contienen calcita	11
Estudios de captación de iones mediante calcita	14
Estudios de captación de As(III) mediante calcita	15
Estudios de captación de As(V) mediante calcita	20
Investigaciones en el 2007	23
Adsorción	25
Coprecipitación	25
Investigaciones en el 2015	26
Adsorción y Coprecipitación	27
Remoción de As(V) mediante calcita (roca caliza)	27
Potencial Zeta	30
Desorción de As(V) en calcita	30
Clasificación de residuos	30
Remoción de As(V) mediante arcillas	32
Espectroscopia de absorción de rayos X (XAS)	33
Extracción Secuencial	35

Capítulo 3. METODOLOGÍA

Columnas de percolación para disoluciones preparadas en laboratorio	36
Columnas de percolación para agua subterránea	36
Análisis fisicoquímico de agua subterránea en Zimapán, Hgo.	36
Lixiviados con agua desionizada	37
Tratamiento de agua de pozo	37
Experimentos en lote con carbonato de calcio	39
Determinación de parámetros fisicoquímicos y concentraciones	39
Difracción de rayos X (DRX)	40
Fluorescencia de rayos X (FRX)	40
Determinación de Potencial Zeta de la roca caliza de la Formación Soyatal	41
Espectroscopia de absorción de rayos X (XAS)	41
Selección de muestras	41
Preparación de muestras	43
Condiciones experimentales	43
Análisis de datos EXAFS	45
Arcillas	46
Experimentos en lote	46
Arcillas grado reactivo	46
Muestras naturales	46
Identificación de fases mediante difracción de rayos X	47
Separación e identificación de arcillas presentes en roca caliza de la Formación Soyatal del Cretácico Superior	48
Procedimiento de separación e identificación de la fracción arcilla	48
Extracción Secuencial	49
Selección de muestras	49
Método de extracción secuencial	50
Control de calidad	52

Capítulo 4. RESULTADOS Y DISCUSIONES

Roca caliza nativa (Formación Soyatal)	53
Determinación de Potencial Zeta de la roca caliza de la Formación Soyatal	54
Columnas de percolación para disoluciones preparadas en laboratorio	56
Soluciones de entrada	56
Lixiviados	56
DRX de los residuos sólidos	59
Columnas de percolación para agua subterránea	63
Lixiviados con agua desionizada	63
Tratamiento de agua de pozo	65
Pozo Muhi	65
Porcentajes de remoción	68
Pozo Pb18	70
Porcentajes de remoción	73
Experimentos en lote con carbonato de calcio	75
Sobrenadantes	75
Modelación	76
Residuos sólidos (DRX) y (FRX)	78
Comparación de difractogramas	80
Columna de sulfatos 240 ppm y As 1.2 ppm (Sosa, 2019)	80
Roca caliza original vs rocas calizas de columnas de percolación	82
Roca caliza de columna de percolación vs residuo sólido de experimento en lote	84
Espectroscopia de absorción de rayos X (XAS)	85
Análisis de componentes principales (<i>Principal Component Analysis, PCA</i>)	85
Grupo 1 (sin iones interferentes)	85
Grupo 2 (con ion sulfato)	86
Grupo 3 (con ion bicarbonato)	87
Transformación de objetivos (<i>Target Transformation, TT</i>)	88
Grupo 1 (sin iones interferentes)	89
Grupo 2 (con ion sulfato)	91

Grupo 3 (con ion bicarbonato)	94
Ajuste de combinación lineal (<i>linear combination fitting</i> , LCF)	96
Muestra C (As y F ⁻ , 1.2 y 2.6 ppm respectivamente)	97
Muestra D (As y F ⁻ , 1.2 y 5.2 ppm respectivamente)	97
Muestra E (As y Cl ⁻ , 1.2 y 10 ppm respectivamente)	98
Muestra F (As y Cl ⁻ , 1.2 y 100 ppm respectivamente)	98
Muestra I (As y SO ₄ ²⁻ , 1.2 y 80 ppm respectivamente)	99
Muestra J (As y SO ₄ ²⁻ , 1.2 y 240 ppm respectivamente)	100
Muestra K (As y HCO ₃ ⁻ , 1.2 y 30 ppm respectivamente)	100
Muestra O (As 100 ppm)	101
Muestra P (As y HCO ₃ ⁻ , 100 y 300 ppm respectivamente)	102
Estructura de absorción de rayos X cerca del borde (<i>X-Ray Absorption Near-Edge Structure</i> , XANES)	103
Estructura fina de absorción de rayos X extendida (<i>Extended X-Ray Absorption Fine Structure</i> , EXAFS)	107
Análisis de resultados EXAFS	109
Adsorción	109
Coprecipitación	112
Capa dividida de calcio	114
Precipitación	116
Arcillas	116
Experimentos en lote	116
Análisis de los lixiviados	116
Modelación	119
DRX	119

Separación e identificación de arcillas presentes en roca caliza de la Formación Soyatal del Cretácico Superior	124
Área superficial por el método BET	127
Comparación de la cantidad de remoción (proporción masa/masa) de As con arcillas y calcita	128
Extracción Secuencial	129
Clasificación de residuos	133
Capítulo 5. CONCLUSIONES	
Conclusiones	135
Recomendaciones y trabajo a futuro	136
Capítulo 6. BIBLIOGRAFÍA	
Bibliografía	138
Capítulo 7. ANEXOS	
Anexos	147
Código QR	149

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Diagrama de Pourbaix de especies de As en agua a 25 °C (Diagrama modificado de Sosa et al., 2020).	10
Figura 2. Geometrías moleculares de los iones carbonato y arsenito (Representación modificada de Bardelli et al., 2011; Dickerson et al., 1993) realizadas con Mercury 3.8 Crystallographic software.	13
Figura 3. Superficie de $(10\bar{1}4)$ de calcita en contacto con agua (Tomada de García-Monge et al., 2008).	16
Figura 4. a) Volumen de celda unitaria experimental de muestras de calcita dopadas con As en función de la concentración de As y b) Expansión relativa simulada del volumen de celda unitaria de calcita. Los recuadros muestran un detalle de la interpolación de los datos experimentales utilizando la expansión simulada (Representación modificada de Fernández-Martínez et al., 2006).	18
Figura 5. Estructura de la calcita, constituida por los grupos triangulares de CO_3 con los octaedros de CaO_6 , realizada con Mercury 3.8 Crystallographic software y Vesta software Version 3.	21
Figura 6. Geometrías moleculares de los iones carbonato y arsenato (Representación modificada de Bardelli et al., 2011; Dickerson et al., 1993) realizadas con Mercury 3.8 Crystallographic software.	26
Figura 7. Gráficas de adsorción de As en dependencia del pH (modificada de Romero, 2000).	29
Figura 8. Esquema de la columna de percolación.	38
Figura 9. a) XAFS beamline b) Estación experimental c) Estación de control d) Soporte para muestras y e) cambio de muestras.	43
Figura 10. Difractograma de roca caliza original (Formación Soyatal).	53
Figura 11. Gráfica de resultados de determinación de Potencial Zeta respecto al pH.	55
Figura 12. Concentraciones de As de los lixiviados pertenecientes a la Columna A y Columna B.	57
Figura 13. Concentraciones de As de los lixiviados pertenecientes a la Columna C y Columna D.	58
Figura 14. Difractograma de Columna C con cada una de las fases identificadas.	59
Figura 15. Difractograma de Columna D con cada una de las fases identificadas.	60
Figura 16. Concentraciones de As de los lixiviados pertenecientes a la columna de percolación para el tratamiento de agua del pozo Muhi. Se incluyen los porcentajes de remoción de As para cada muestreo.	69
Figura 17. Concentraciones de As de los lixiviados pertenecientes a la columna de percolación para el tratamiento de agua del pozo Pb18. Se incluyen los porcentajes de remoción de As para cada muestreo.	74
Figura 18. Difractograma de Muestra 4.	78
Figura 19. Difractograma de Columna J (As 1.2 ppm y SO_4^{2-} 240 ppm). La flecha roja apunta a un posible arsenato hidratado de calcio, en proporción inferior al 3%, que no se ha podido cuantificar y que no estaba presente en la roca caliza original.	81
Figura 20. Comparación de difractogramas para Muestra A, J, O y P.	83
Figura 21. Comparación de difractogramas alineados para Muestra A, J, O y P. Nótese que las muestras J (primer rectángulo, de izquierda a derecha) y P (segundo rectángulo, de izquierda a derecha) presentan una fase, a diferencia de las demás muestras.	83
Figura 22. Comparación de difractogramas para Muestra P y T.	84
Figura 23. Transformación de objetivo con muestra R (Grupo 1).	90
Figura 24. Transformación de objetivo con muestra S (Grupo 1).	91

Figura 25. Transformación de objetivo con muestra R (Grupo 2).	93
Figura 26. Transformación de objetivo con muestra S (Grupo 2).	93
Figura 27. Transformación de objetivo con muestra R (Grupo 3).	95
Figura 28. Transformación de objetivo con muestra S (Grupo 3).	96
Figura 29. Espectros de Ca-XANES calibrados y normalizados de las muestras, compuestos modelo y CaCO ₃ . (Los espectros están desplazados verticalmente para facilitar la visualización).	104
Figura 30. Espectros As-XANES calibrados y normalizados de muestras, compuestos modelo y CaCO ₃ . (Los espectros están desplazados verticalmente para facilitar la visualización).	106
Figura 31. Ilustraciones esquemáticas que muestran posibles complejos de superficie de esfera interna para la adsorción de arsenato en sitios de paso (step sites) en la superficie de calcita (10 ⁻¹ 4): (a) bidentado que comparte borde, (b) monodentado que comparte esquina, (c) bidentado que comparte esquinas, (d) monodentado (puente) que comparte esquinas, (e) tridentado que comparte esquinas en el sitio de quiebre o torcedura (kink site) en el paso -, y (f) tridentado que comparte esquinas en el sitio de quiebre o torcedura (kink site) dentro del paso +. No se muestran los protones que pueden estar asociados con la unidad AsO ₄ (modificada de Alexandratos et al., 2007, realizada con Mercury 3.8 Crystallographic software).	111
Figura 32. Ilustraciones que muestran (a) la coordinación local de un grupo CO ₃ en calcita por seis átomos de Ca, b) entorno de coordinación para la unidad tetraédrica AsO ₄ que se sustituye en una posición de CO ₃ con orientación axial, c) entorno de coordinación para la unidad tetraédrica AsO ₄ que se sustituye en una posición de CO ₃ con orientación no axial, d) y e) representaciones de la incorporación del ion arsenato en la estructura de la calcita (Representación modificada de Alexandratos et al., 2007; Bardelli et al., 2011; realizada con Mercury 3.8 Crystallographic software y Vesta software Version 3).	114
Figura 33. Complejos de superficie de esfera interna para la adsorción de arsenato en sitios de paso (step sites) en la superficie de calcita (1014): (a) tridentado que comparte esquinas en el sitio de quiebre o torcedura (kink site) en el paso - y (b) tridentado que comparte esquinas en el sitio de quiebre o torcedura (kink site) dentro del paso +. No se muestran los protones que pueden estar asociados con la unidad AsO ₄ (modificada de Alexandratos et al., 2007, realizada con Mercury 3.8 Crystallographic software).	115
Figura 34. Difractograma de la caolinita sin tratamiento.	120
Figura 35. Difractograma de la caolinita con tratamiento (50,000 ppm As).	120
Figura 36. Comparación de difractogramas de la caolinita.	121
Figura 37. Difractograma de la montmorillonita sin tratamiento.	122
Figura 38. Difractograma de la montmorillonita con tratamiento (50,000 ppm As).	123
Figura 39. Comparación de difractogramas de la montmorillonita.	123
Figura 40. Difractograma de roca caliza original – primera muestra (Formación Soyatal).	125
Figura 41. Difractograma de roca caliza original – segunda muestra (Formación Soyatal).	125
Figura 42. Difractograma de roca caliza original – tercera muestra (Formación Soyatal).	126
Figura 43. Comparación de difractogramas para 3 muestras de la roca caliza original perteneciente a la Formación Soyatal del Cretácico Superior.	127
Figura 44. Concentraciones de arsénico de los sobrenadantes de las distintas fases de la extracción secuencial aplicada a rocas calizas expresadas en mg/kg.	131
Figura 45. Porcentaje de las concentraciones de arsénico de los sobrenadantes de las distintas fases de la extracción secuencial aplicada a rocas calizas.	132

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Análisis fisicoquímico de agua de pozo.	36
Tabla 2. Concentraciones y parámetros fisicoquímicos de agua de pozo. (n.d.= no detectable) En la tabla se incluyen los valores permisibles de acuerdo a la NOM-127-SSA1-2000. *Valores permisibles de acuerdo a la NOM-127-SSA1-2000 para dureza total (como mg/l de CaCO ₃).	37
Tabla 3. Nomenclatura de muestras de los lixiviados con agua de pozo en columnas de percolación.	38
Tabla 4. Disoluciones para pruebas batch.	39
Tabla 5. Muestras analizadas mediante espectroscopía de estructura fina por absorción de rayos X.	42
Tabla 6. Asignación de valores a los parámetros de ajuste.	45
Tabla 7. Cantidades de preparación para cada una de las pruebas en lote.	46
Tabla 8. Cantidades de preparación para cada una de las pruebas en lote.	47
Tabla 9. Selección de muestras que fueron sometidas al procedimiento de extracción secuencial.	50
Tabla 10. Fases extractantes para el procedimiento de extracción secuencial.	51
Tabla 11. Resultados de los análisis de identificación de fases de la roca caliza original por difracción de rayos X.	53
Tabla 12. Análisis químico cuantitativo por FRX de roca caliza (elementos mayores).	54
Tabla 13. Análisis químico cuantitativo por FRX de roca caliza (elementos traza).	54
Tabla 14. Resultados de determinación de Potencial Zeta.	55
Tabla 15. Concentración de las soluciones preparadas en laboratorio.	56
Tabla 16. Concentraciones de As en ppm de los lixiviados. En color rojo se expresan las concentraciones que sobrepasan el límite permisible (0.025 mg/L de As) de acuerdo con la NOM-127-SSA1-2021.	57
Tabla 17. Resultados de los análisis de identificación de fases de la Columna C mediante difracción de rayos X.	59
Tabla 18. Resultados de los análisis de identificación de fases de la Columna D mediante difracción de rayos X.	60
Tabla 19. Posibles arsenatos de calcio de la Columna D.	61
Tabla 20. Resultados del análisis químico semi-cuantitativo por Fluorescencia de Rayos X, con pérdida por calcinación, para cada columna de percolación.	62
Tabla 21. Análisis fisicoquímico de los lixiviados con agua desionizada en columnas de percolación.	63
Tabla 22. Dureza y alcalinidad de los lixiviados con agua desionizada en columnas de percolación, y balance iónico de las muestras. En color rojo se expresan las concentraciones que sobrepasan el límite permisible de acuerdo con la NOM-127-SSA1-2021.	63
Tabla 23. Concentraciones de lixiviados de roca caliza con agua desionizada en columnas de percolación y cálculo de fuerza iónica. En color rojo se expresan las concentraciones que sobrepasan el límite permisible de acuerdo con la NOM-127-SSA1-2021.	64
Tabla 24. Parámetros fisicoquímicos de los lixiviados con agua del pozo Muhi en la columna de percolación.	65
Tabla 25. Alcalinidad, dureza y error del balance de cargas de los lixiviados con agua del pozo Muhi en la columna de percolación. En color rojo se expresan las concentraciones que sobrepasan el límite permisible de acuerdo con la NOM-127-SSA1-2021.	66

Tabla 26. Concentraciones de los lixiviados con agua del pozo Muhi en la columna de percolación y cálculo de fuerza iónica. En color rojo se expresan las concentraciones que sobrepasan el límite permisible de acuerdo con la NOM-127-SSA1-2021.	67
Tabla 27. Resultados de los índices de saturación de los lixiviados de la columna de percolación para tratar agua del pozo Muhi.	68
Tabla 28. Parámetros fisicoquímicos de los lixiviados con agua del pozo Pb18 en la columna de percolación.	70
Tabla 29. Alcalinidad, dureza y error del balance de cargas de los lixiviados con agua del pozo Pb18 en la columna de percolación. En color rojo se expresan las concentraciones que sobrepasan el límite permisible de acuerdo con la NOM-127-SSA1-2021.	71
Tabla 30. Concentraciones de los lixiviados con agua del pozo Pb18 en la columna de percolación y cálculo de fuerza iónica. En color rojo se expresan las concentraciones que sobrepasan el límite permisible de acuerdo con la NOM-127-SSA1-2021.	72
Tabla 31. Resultados de los índices de saturación de los lixiviados de la columna de percolación para tratar agua del pozo Pb18.	73
Tabla 32. Parámetros fisicoquímicos para cada una de las pruebas en lote. En color rojo se expresan los parámetros que sobrepasan el límite permisible de acuerdo con la NOM-127-SSA1-2021.	75
Tabla 33. Concentraciones para cada uno de los sobrenadantes de las pruebas en lote, balance iónico y cálculo de fuerza iónica. En color rojo se expresan las concentraciones que sobrepasan el límite permisible de acuerdo con la NOM-127-SSA1-2021. *Valores permisibles de acuerdo con la NOM-127-SSA1-2021 para dureza total (como mg/L de CaCO ₃).	75
Tabla 34. Porcentajes de remoción de arsénico para pruebas en lote.	76
Tabla 35. Resultados de los análisis de identificación de fases de la Muestra 4 por difracción de rayos X.	78
Tabla 36. Posibles arsenatos de calcio de la Muestra 4.	79
Tabla 37. Resultados del análisis químico semi-cuantitativo por Fluorescencia de Rayos X, considerando sin pérdida por calcinación, para cada muestra.	79
Tabla 38. Porcentajes de remoción basados en el análisis químico semi-cuantitativo por Fluorescencia de Rayos X. *Valores que incluyen pérdida por calcinación.	80
Tabla 39. Resultados de los análisis de identificación de fases de la Columna J por difracción de rayos X.	81
Tabla 40. Posibles fases de arsénico de la Columna J.	82
Tabla 41. Conformación de grupos para el análisis de componentes principales.	85
Tabla 42. Componentes principales (Grupo 1).	86
Tabla 43. Componentes principales (Grupo 2).	87
Tabla 44. Componentes principales (Grupo 3).	88
Tabla 45. Probabilidad de espectros estándar (Grupo 1).	89
Tabla 46. Probabilidad de espectros estándar (Grupo 2).	92
Tabla 47. Probabilidad de espectros estándar (Grupo 3).	94
Tabla 48. Resultados de ajuste de combinación lineal (muestra C).	97
Tabla 49. Resultados de ajuste de combinación lineal (muestra D).	97
Tabla 50. Resultados de ajuste de combinación lineal (muestra E).	98
Tabla 51. Resultados de ajuste de combinación lineal (muestra F).	99
Tabla 52. Resultados de ajuste de combinación lineal (muestra I).	99
Tabla 53. Resultados de ajuste de combinación lineal (muestra J).	100
Tabla 54. Resultados de ajuste de combinación lineal (muestra K).	101
Tabla 55. Resultados de ajuste de combinación lineal (muestra O).	101
Tabla 56. Resultados de ajuste de combinación lineal (muestra P).	102

Tabla 57. Resultados del ajuste EXAFS para las muestras de las columnas de percolación y para el compuesto modelo de CaCO ₃ con 300 ppm de As. Factores R (R-factor) mayores a 0.02 se expresan en color rojo.	108
Tabla 58. Parámetros fisicoquímicos para cada una de las pruebas en lote. En color rojo se expresan los parámetros que sobrepasan el límite permisible de acuerdo con la NOM-127-SSA1-2021.	117
Tabla 59. Concentraciones para cada uno de los sobrenadantes de las pruebas en lote, balance iónico y cálculo de fuerza iónica. En color rojo se expresan las concentraciones que sobrepasan el límite permisible de acuerdo con la NOM-127-SSA1-2021. *Valores permisibles de acuerdo con la NOM-127-SSA1-2021 para dureza total (como mg/L de CaCO ₃).	117
Tabla 60. Porcentajes de remoción de arsénico para pruebas en lote con arcillas.	118
Tabla 61. Resultados de los análisis de identificación de fases de la caolinita con y sin tratamiento por difracción de rayos X.	121
Tabla 62. Resultados de los análisis de identificación de fases de la montmorillonita con y sin tratamiento por difracción de rayos X.	124
Tabla 63. Resultados de los análisis de fases de arcilla de la roca caliza original por difracción de rayos X.	126
Tabla 64. Resultados de área superficial específica.	127
Tabla 65. Resultados de remoción de As con caolinita.	128
Tabla 66. Resultados de remoción de As con montmorillonita.	128
Tabla 67. Resultados de remoción de As con arcilla natural (RC1701).	129
Tabla 68. Resultados de remoción de As con arcilla natural (RC1704).	129
Tabla 69. Resultados de remoción de As con calcita.	129
Tabla 70. Concentraciones de los sobrenadantes de las distintas fases de la extracción secuencial aplicada a rocas calizas.	130
Tabla 71. Volúmenes de cada una de las fases obtenidas del procedimiento de extracción secuencial.	130
Tabla 72. Concentraciones de los sobrenadantes de las distintas fases de la extracción secuencial aplicada a rocas calizas expresadas en mg/kg.	130

Capítulo 1. INTRODUCCIÓN

Introducción

En el municipio de Zimapán, estado de Hidalgo, México, las aguas subterráneas alcanzan valores que superan hasta 48 veces el valor permisible para arsénico (As) de acuerdo con la NOM-127-SSA1-2021 para agua destinada a uso y consumo humano (0.025 mg/L, ya que la localidad cuenta con menos de 50,000 habitantes, y posterior a seis años de entrada en vigor la presente Norma el límite será de 0.01 mg/L).

La roca caliza perteneciente a la Formación Soyatal del Cretácico Superior está compuesta esencialmente de calcita (CaCO_3). Gracias a sus propiedades químicas, este material calcáreo ha sido evaluado como tratamiento de origen natural en sistemas en lote y por columnas, mostrando resultados prometedores para la remoción de arsénico en disoluciones acuosas (Manzo, 2019; Micete, 2005; Romero, 2000; Sosa, 2019). Se identificó que la roca caliza contiene arsénico de forma natural en su estructura, y se determinó que tanto este metaloide como la calcita se solubilizan parcialmente en agua desionizada. Sin embargo, se logró establecer un punto de equilibrio termodinámico en el cual el proceso de liberación de As se invierte, iniciándose así un proceso de retención de iones arsenato. Esto otorga a la roca caliza el potencial para ser utilizada en el tratamiento de agua a través de columnas de percolación (véase Sosa, 2019).

La roca caliza ha sido caracterizada por técnicas convencionales, como Difracción de Rayos X (DRX) y Fluorescencia de Rayos X (FRX), previo y posterior de los experimentos de remoción, sin encontrar la forma estructural del arsénico debido a las bajas concentraciones de este elemento (menos del 0.03% en peso en la roca caliza) y a la resolución de las técnicas antes mencionadas. De acuerdo con Bardelli *et al.* (2011), la espectroscopía de absorción de rayos X (XAS, *X-ray Absorption Spectroscopy*) 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. Cabe mencionar que 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; Calvin, 2013; Gaur & Shrivastava, 2015; Hajji *et al.*, 2019), y ya se ha utilizado para distinguir entre procesos de quimisorción y fisorción en materiales adsorbentes (Xiong *et al.*, 2012).

Bardelli y colaboradores (2011) sugieren que la captación de arsénico (As) por la 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. Según Sørensen *et al.* (2008), la movilidad del arsenato 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 podría influir en la movilidad del arsénico (Renard *et al.*, 2015; Sørensen *et al.*, 2008).

El presente trabajo describirá los mecanismos fundamentales de retención y las especies presentes en la remoción de arsénico mediante columnas de percolación empacadas con roca caliza. Este conocimiento, junto con los resultados de extracciones secuenciales de los residuos sólidos de estas columnas de percolación, darán respuesta a la estabilidad de las especies químicas formadas, que es de utilidad para (1) determinar la factibilidad para emplear el material geológico como filtro y (2) estudiar la interacción de la roca caliza con As en solución acuosa.

Objetivos

Objetivo general

Caracterizar los mecanismos de retención del As, así como la estabilidad de las especies químicas formadas sorbidas en la roca caliza, para obtener información del estado de valencia, la simetría y la coordinación local del elemento en cuestión.

Objetivos particulares

1° Identificar los mecanismos de retención del arsénico (adsorción, coprecipitación y/o precipitación) en la roca caliza y en compuestos modelo (mediante experimentos realizados con CaCO_3 grado reactivo) a distintas concentraciones.

2° Establecer cuál es el mecanismo principal de remoción de As en columnas de percolación empacadas con roca caliza para la remediación de agua subterránea.

3° Determinar si el material filtrante, posterior a los tratamientos de remoción de As, se clasifica como un residuo sólido tóxico.

Justificación

Existe una controversia, ya que de acuerdo con *Sø et al.* (2008), la desorción de arsenato de la calcita es rápida y completa en cuestión de una hora, lo que indica que el arsenato no se incorpora fácilmente en la red cristalina de la calcita. Pero los resultados presentados por *Renard et al.* (2015), mostraron que interactúa fuertemente con la superficie de la calcita, y que el As(V) se incorporó principalmente en su estructura (*Costagliola et al.*, 2013; *Renard et al.*, 2015). Por lo tanto, es importante comprender el tipo de interacción química del arsénico con la calcita en el tratamiento, ya que no se ha dilucidado completamente.

El proceso de remoción de As mediante roca caliza depende de factores como el pH de la solución, la fuerza iónica y la presencia de otros iones; en general, el grado de sorción del arsenato depende de la química de la solución (*Romero*, 2000; *Sø et*

al., 2008). Las especies H_3AsO_4 , H_2AsO_4^- , HAsO_4^{2-} y AsO_4^{3-} , tienen propiedades de adsorción distintas. Sumado a esto, se ha observado que la superficie de la calcita se encuentra en un proceso dinámico de disolución y precipitación (Romero, 2000; Sosa, 2019). Dado que los mecanismos de remoción inmersos en este proceso aún no se han estudiado a fondo, el presente trabajo describe cuáles especies se encuentran presentes en la remoción de arsénico por parte de la roca caliza y cuáles son los mecanismos fundamentales de retención.

Dicho conocimiento servirá para conocer la estabilidad de la(s) especie(s) química(s) formada(s) y determinar la disposición de la roca caliza posterior a los experimentos de remoción. De igual manera, los mecanismos de remoción y la estabilidad de las especies químicas formadas necesitan ser resueltas para proponer la aplicación generalizada del material geológico como material filtrante.

Hipótesis

La especie presente en la roca caliza posterior a los experimentos de remoción será As(V) al no pasar por un proceso de reducción. El principal mecanismo de sorción para la retención de la molécula de arsenato será mediante calcita, el cual forma complejos superficiales de esfera interna a través de un proceso de quimisorción. La formación de enlaces químicos asegurará la estabilidad del nuevo compuesto químico formado en la superficie de la calcita.

Una vez comprendidos los mecanismos de retención de As en la roca caliza, esta información contribuirá a optimizar el tratamiento de agua.

La metodología para la eliminación de arsénico presente en el agua subterránea del municipio de Zimapán, Hidalgo, México, resultará una técnica de filtración efectiva al utilizar roca caliza nativa como material filtrante.

Capítulo 2. MARCO TEÓRICO

Arsénico en el medio ambiente

La distribución y movilidad de los elementos traza en los sistemas naturales están controladas en gran medida por la adsorción e incorporación en las superficies minerales. El arsénico (As) es un metaloide tóxico que se introduce en los medios terrestres y acuáticos a través de fuentes naturales (por ejemplo, procesos geotérmicos y meteorización de minerales) así como a través de actividades antropogénicas (por ejemplo, la industria, la agricultura o la minería). En el medio ambiente, el As está presente principalmente en los estados de oxidación +3 y +5 (Alexandratos *et al.*, 2007).

El As existe en la naturaleza en cuatro estados de oxidación. $As^{(-)}$ en pirita arsenical y $As^{(-III)}$ (como arseniuro) se encuentran principalmente en minerales nativos y aleaciones metálicas que contienen arsénico, y $As^{(III)}$ (compuestos de arsenito) y $As^{(V)}$ (compuestos de arsenato) están presentes como constituyentes de varios minerales y compuestos orgánicos o como oxianiones disueltos en aguas subterráneas (aniones arsenito AsO_3^{3-} y arsenato AsO_4^{3-} , respectivamente) en las que pueden ser transportados. Las especies $As^{(III)}$ son más solubles y tóxicas que las especies $As^{(V)}$. El $As^{(V)}$ (arsenato) es la especie dominante en condiciones de oxidación, mientras que $As^{(III)}$ (arsenito) es estable a potenciales redox intermedios a bajos (Renard *et al.*, 2015).

Toxicidad

El arsénico tiene efectos tóxicos y cancerígenos en animales y seres humanos, y se ha acumulado a niveles fitotóxicos en algunos suelos y aguas subterráneas debido tanto a las actividades antropogénicas (por ejemplo, el uso de plaguicidas en la agricultura, las actividades mineras, la industria) como a los procesos naturales (por ejemplo, interacción de fluidos con rocas y minerales como durante la meteorización). Representa un problema de salud ambiental clave en muchos países, especialmente cuando afecta el agua potable. La Organización Mundial de la Salud ha establecido un valor de referencia, el límite recomendado para la

concentración de As en el agua de consumo humano es de 10 $\mu\text{g/litro}$ (10 ppb); la Unión Europea y los EE. UU lo utilizan como nivel máximo de contaminante. La evaluación de peligros asociados con el enriquecimiento natural de As en suelos y aguas subterráneas depende en gran medida de la capacidad para comprender y predecir la movilidad del As y su transporte entre varios reservorios. Además, existe un creciente interés en caracterizar los efectos de la posible fuga de depósitos de dióxido de carbono a los acuíferos de agua dulce, y el riesgo de liberación de elementos tóxicos debido a la disminución del pH y la disolución de algunos minerales o la desorción de algunas especies durante los procesos de disolución-precipitación (Renard *et al.*, 2015).

El arsénico en al agua subterránea

La contaminación por arsénico representa un grave problema ambiental en muchas partes del mundo. Específicamente, la contaminación por As de las aguas subterráneas ha sido reconocida por mucho como una de las principales amenazas para la salud pública. La creciente preocupación por los efectos en la salud humana de este metaloide ha impulsado una amplia gama de estudios sobre el estado químico y físico del As en el medio natural, porque estas características controlan la movilidad del elemento y, en última instancia, su ingesta en la alimentación humana (Di Benedetto *et al.*, 2006). Se ha dedicado una amplia gama de estudios a la movilidad del arsénico en medios naturales, y se ha prestado mucha atención a las reacciones de sorción-desorción y coprecipitación entre el As y superficies minerales, especialmente oxihidróxidos de Fe y Mn (Ouvrard *et al.*, 2005; Sherman & Randall, 2003). En particular, la adsorción de As por superficies de oxihidróxidos de Fe y Mn se considera uno de los mecanismos más importantes y extendidos que controlan la movilidad del As. La desestabilización de estas fases, o la desorción de oxianiones de As de sus superficies, se considera una de las vías hacia la cadena alimentaria humana. En algunas condiciones, este mecanismo representa una inmovilización transitoria del As (Bardelli, *et al.*, 2011). Comparativamente, la influencia de la calcita en la movilidad del As ha recibido menos atención, a pesar de la amplia distribución de este mineral en la superficie de la Tierra (Di Benedetto

et al., 2006) y en nuestro país. El posible papel de la calcita en el secuestro de As se ha considerado en varios estudios (Alexandratos *et al.*, 2007; Bardelli *et al.*, 2011; Di Benedetto *et al.*, 2006; Juárez, 2024; Manzo, 2019; Micete, 2005; Moreno, 2022; Sørensen *et al.*, 2008; Sosa *et al.*, 2020) y las consecuencias de la captación de As por la calcita en los sistemas naturales son de considerable relevancia debido a la ubicuidad de este mineral en la corteza terrestre y su estabilidad en una variedad de ambientes geológicos; por lo tanto, la calcita podría representar un agente eficaz para la inmovilización de As (Bardelli, *et al.*, 2011).

Varios estudios han señalado la contaminación del agua subterránea por arsénico, muy por encima de las pautas de consumo y han demostrado concentraciones de As disuelto generalizadas en el rango de 0.05 a 3 ppm, y por encima de 100 ppm en algunos sitios contaminados localizados (Juillot *et al.*, 1999; Martínez-Villegas *et al.*, 2013; Renard *et al.*, 2015; Romero *et al.*, 2004; Zheng *et al.*, 2004). Por lo general, el As tiene un origen geogénico, proveniente de la meteorización del lecho rocoso. En varias áreas mineras, las aguas de drenaje y minas asociadas están contaminadas. Los residuos de las minas son lixiviados por la lluvia y el As se ha transportado a los depósitos de agua subterránea cercanos contaminando los suelos en los campos agrícolas, lo que genera serios problemas de salud (Renard *et al.*, 2015).

Más de 19.6 millones de habitantes en China viven en áreas donde se ha estimado un riesgo de contaminación geogénica por As. Como ejemplo de casos de estudio en diversos países, se midieron hasta 0.05 ppm en las aguas dulces del este de Nueva Inglaterra, EE. UU., con más de 200,000 personas que utilizan esta agua, hasta 3 ppm en Vietnam, hasta 1.3 ppm en Bangladesh, por encima de 0.05 ppm en el área minera San Antonio-El Triunfo en el sur de la península de Baja California, México, y hasta 1.2 ppm en el área minera del valle de Zimapán, México. En el ambiente calcáreo del área Matehuala-Cerrito Blanco, norte de México, se han informado concentraciones en aguas subterráneas de hasta 158 ppm, con valores promedio en el rango de 5 a 10 ppm. Allí, se propone que el arsénico disuelto se origine a partir de la lixiviación de los desechos de minas abandonados. En un área

industrial contaminada con subproductos de la explotación del mineral de arsénico, los desechos minerales fueron drenados por agua meteórica y se midieron concentraciones de As disuelto de hasta 235 ppm, en agua con un pH de hasta 2.1 (Renard *et al.*, 2015).

El arsénico en aguas subterráneas se está convirtiendo en un problema en muchas regiones de México (Armienta & Segovia, 2008; Osuna-Martínez, *et al.*, 2021; Rodríguez *et al.*, 2004); en el municipio de Zimapán, estado de Hidalgo, se han detectado altas concentraciones de As en las aguas subterráneas (Armienta *et al.*, 1997) que están relacionadas con un sistema de múltiples fuentes, tanto naturales como antropogénicas (Armienta *et al.*, 2001; Rodríguez *et al.*, 2004).

En México, las aguas subterráneas suministran la mayor parte del agua potable (75% de la población total). En varias zonas del país se han encontrado niveles de As en acuíferos que superan las normas nacionales de agua potable. Esta contaminación proviene principalmente de fuentes naturales. Se ha reportado contaminación por arsénico en Santa María de la Paz en San Luis Potosí, así como en zonas geotérmicas como Los Azufres (Michoacán), Los Humeros (Puebla) y Acozulco (Puebla) (Armienta *et al.*, 2008; Gómez-Arroyo *et al.*, 1997). En el noroeste de México, en el estado de Sonora, también se han detectado aguas subterráneas enriquecidas en As (Armienta *et al.*, 2008). El sistema acuífero de Salamanca (Guanajuato) 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 puede estar por encima de los estándares de agua potable en muchas zonas del país (Armienta *et al.*, 2008).

La presencia de arsénico en las aguas subterráneas de Zimapán, Hidalgo, se debe a múltiples fuentes, tanto de origen natural como derivadas de acciones humanas. Se ha identificado que minerales con As contaminan algunos pozos en el acuífero de roca caliza fracturada. La arsenopirita (FeAsS) está ampliamente distribuida en las zonas mineralizadas, pero la escorodita ($\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), lollingita (FeAs_2), tennantita ($\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$), adamita ($\text{Zn}_2\text{AsO}_4\text{OH}$), mimetita ($\text{Pb}_5(\text{AsO}_4)_3\text{Cl}$), geocronita ($\text{Pb}_{14}(\text{Sb,As})_6\text{S}_{23}$) e hidalgoita ($\text{PbAl}_3(\text{AsO}_4)(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$) también han sido

reconocidos. 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 As y contaminan el agua subterránea (Armienta *et al.*, 2001).

La minería es la actividad económica más importante en Zimapán. La extracción de plata se ha realizado desde el siglo XVI; 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. Los humos ricos en As 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 As, y por la acción de la lluvia y el riego el As fue transportado a los acuíferos poco profundos (Armienta *et al.*, 1995; Armienta *et al.*, 2008; Rodríguez *et al.*, 2004).

El comportamiento hidrogeoquímico del arsénico es muy complicado debido tanto a la afinidad del As por formar complejos con ligandos en aguas naturales como a la participación del As en la biosfera. En consecuencia, el ambiente natural puede contener altas concentraciones de arsénico que surgen de factores como la disolución de minerales, la actividad geotérmica, la lixiviación meteórica de los desechos de las minas, la producción de cenizas volantes de carbón y el uso de pesticidas (Saada *et al.*, 2003).

Se sabe que muchos sustratos adsorbentes en el entorno natural tienen una fuerte reacción con respecto a la transferencia de diversos contaminantes, incluido el As. Entre estos sustratos se encuentran las arcillas y la materia orgánica en particular (Saada *et al.*, 2003). Se han propuesto y desarrollado distintos métodos para eliminar el As del agua, pero la adsorción es el método más utilizado para la mitigación del As. El uso de materiales naturales ofrece una ventaja de abundancia y costo. Además, estos materiales son ideales para un solo uso (que no requieren regeneración). Ésta es una conveniencia importante, especialmente en áreas que son remotas o que no tienen instalaciones de regeneración (Mohapatra *et al.*, 2007).

En condiciones oxidantes y a valores de pH que normalmente se encuentran en la naturaleza (3-9), el As(V) disuelto se encuentra principalmente en forma aniónica, con H_2AsO_4^- predominando en el rango de pH de 2-6 y HAsO_4^{2-} predominando en

el rango de pH de 6 a 11. La Figura 1 presenta un diagrama de Pourbaix que permite analizar cómo se distribuyen las especies de arsénico en agua según las variaciones de pH y Eh.

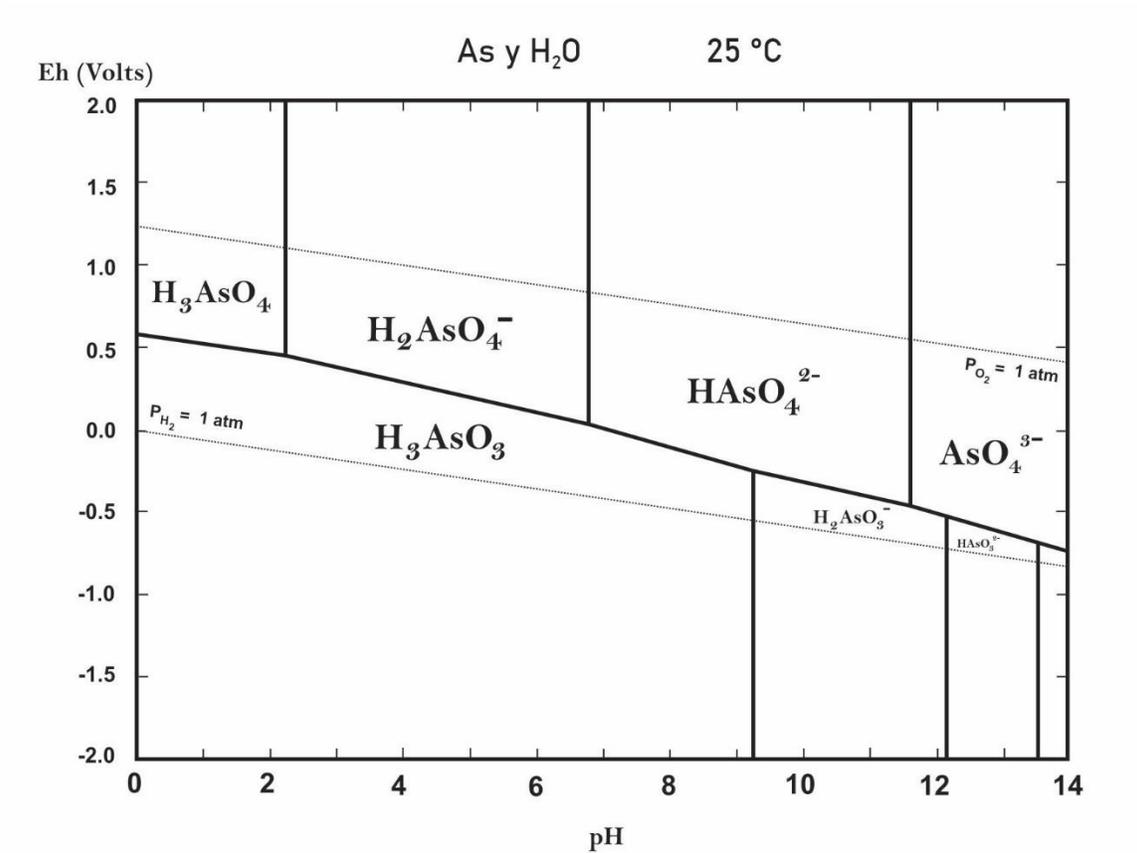


Figura 1. Diagrama de Pourbaix de especies de As en agua a 25 °C (Diagrama modificado de Sosa *et al.*, 2020).

Comprender el destino del As en el medio ambiente y, por lo tanto, su potencial como riesgo para la salud, requiere una buena comprensión de los mecanismos por los cuales el As se une al suelo. Por lo tanto, se ha dedicado una gran cantidad de investigaciones en el comportamiento hidrogeoquímico y biogeoquímico del As. La literatura disponible enfatiza la complejidad de los mecanismos de transferencia de As entre fases (agua-sólido-gas), y destaca la sorción como uno de los más significativos (Saada *et al.*, 2003). Para más información, consulte el siguiente enlace: [Cinética de adsorción en suelos](#).

El arsénico disuelto en agua representa un desafío ambiental y de salud clave porque varios millones de personas están bajo la amenaza de contaminación. En ambientes calcáreos, la calcita puede jugar un papel importante en la solubilidad y transferencia del As en el agua (Renard *et al.*, 2015). El As presente en las aguas subterráneas puede quedar atrapado en la fase sólida de minerales como la calcita, ya sea por adsorción o por coprecipitación. Cuando un contaminante se incorpora en la estructura en lugar de simplemente adsorberse en la superficie, está menos disponible y puede considerarse "inmovilizado" en el medio ambiente al menos hasta la disolución de la fase huésped (Fernández-Martínez *et al.*, 2006).

Arsénico en rocas que contienen calcita

Con pocas excepciones, los carbonatos naturales no contienen cantidades apreciables de arsénico, lo que limita o dificulta su determinación mediante las técnicas espectroscópicas más comunes utilizadas para investigar el microambiente de este metaloide en minerales. Además, las muestras naturales suelen mostrar una matriz compleja, lo que inevitablemente dificulta el análisis. En consecuencia, el conocimiento disponible en la literatura sobre la especiación del arsénico en la calcita proviene en gran medida de estudios sobre muestras preparadas en condiciones de laboratorio. Por tanto, las implicaciones para los sistemas naturales resultan de la extrapolación de estos experimentos y no de la evidencia directa (Di Benedetto *et al.*, 2006).

El arsénico a menudo se asocia con pirita y otros minerales de sulfuro y se encuentra con oro en depósitos de mineral o en carbón y lignito, como se describe a continuación. Las minas de oro en Nevada, EE. UU., muestran entre 700 y 1500 ppm de As y contienen entre un 4 y un 9% de calcita y entre un 18 y un 31% de dolomita en la roca total. Allí, el proceso de formación del mineral implica la disolución de la calcita, creando un espacio poroso donde se precipitaron las fases de oro y arsénico. El oro y el arsénico fueron asociados principalmente con pirita en los minerales no oxidados, y en menor medida con arsenopirita (Renard *et al.*, 2015; Wells & Mullens, 1973). En los carbones del Pérmico de la cuenca de Gunnedah, Nueva Gales del Sur, Australia, se han reportado concentraciones de As de 40 ppm

y hasta un 5% de contenido de calcita. En los depósitos de lignito de la cuenca de Ioannina, Grecia, se miden concentraciones de As entre 2 y 46 ppm, con concentraciones de calcita entre 0% y 17%. El arsénico en la mina Jáchymov, República Checa, está presente en asociación con calcio en varios minerales secundarios. En todos estos tipos de rocas, carbones y lignito, el arsénico está relacionado principalmente con sulfuros, y también podría haber interactuado con minerales de carbonato cercanos (Renard *et al.*, 2015). Para más información, consulte el siguiente enlace: [Relación de As y calcita](#).

Los datos de la literatura sobre la capacidad del carbonato para adsorber especies de arsénico indican consistentemente que los oxianiones de As se pueden adsorber en la calcita, debido a su superficie cargada positivamente a un pH bajo. Hay estudios que sugieren que, a un pH entre 7 y 9, el carbonato puede desempeñar un papel importante en la adsorción de As en los suelos (Sadiq, 1997). Existen autores que determinaron una fuerte adsorción del arsenato en la calcita, alcanzando un nivel de pH relativamente alto (alrededor de 10.5) (Goldberg & Glaubig, 1988), posiblemente en respuesta al comportamiento débilmente ácido del ácido arsénico (H_3AsO_4) (Di Benedetto *et al.*, 2006). Por otro lado, estudios recientes, realizados a un pH comparativamente más bajo (6.0 a 9.5), señalan que, en condiciones de laboratorio que simulan la interacción natural agua-roca, la calcita se comporta como un adsorbente menor para los arsenatos (Di Benedetto *et al.*, 2006).

En lo que respecta al arsenito, los experimentos de laboratorio que reproducen la interacción entre el arsenito y la superficie de calcita recién escindida/dividida utilizando una solución de H_3AsO_3 con un pH inicial de aproximadamente 9.8, indican que la calcita puede incorporar As mediante la sustitución de CO_3^{2-} por grupos AsO_3^{3-} . Esto ocurre a pesar de que el ion arsenito presenta una geometría molecular piramidal trigonal, que difiere de la geometría molecular trigonal plana del ion carbonato, debido al par de electrones no enlazados (Di Benedetto *et al.*, 2006). En la Figura 2 se ilustran las geometrías moleculares de los iones carbonato y arsenito, resaltando las diferencias clave que intervienen en su interacción con la calcita.

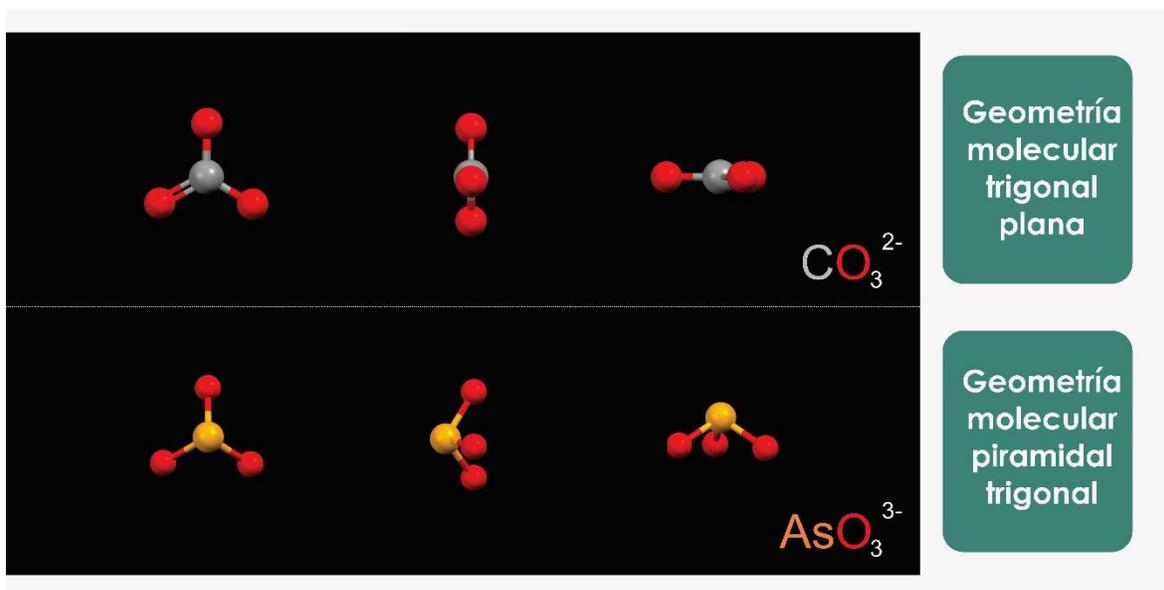


Figura 2. Geometrías moleculares de los iones carbonato y arsenito (Representación modificada de Bardelli *et al.*, 2011; Dickerson *et al.*, 1993) realizadas con *Mercury 3.8 Crystallographic software*.

Di Benedetto y colaboradores (2006) destacaron la sustitución de átomos de carbono por arsénico en la red cristalina de la calcita como una estrategia prometedora para la mitigación de la contaminación por arsénico, ya que la calcita puede incorporar grandes cantidades de As (hasta 8% en peso). Estos resultados sugieren que la incorporación de arsénico en la red de la calcita es un proceso que también podría ocurrir en entornos naturales. Este comportamiento tiene algunas consecuencias relevantes sobre la movilidad del As en sistemas superficiales naturales, ya que la inmovilización del As en fases sólidas ocurre mayoritariamente en condiciones oxidantes y pH neutro a levemente ácido, por interacción con óxidos de Fe (y Mn), mediante procesos de coprecipitación/adsorción. Por otro lado, el arsénico puede permanecer relativamente móvil bajo una amplia gama de potenciales redox, particularmente en los valores de pH neutros a ligeramente alcalinos que se encuentran típicamente en aguas superficiales y subterráneas. Dado que la calcita es generalmente estable bajo pH alcalino, los carbonatos de Ca pueden ser responsables de la inmovilización de As donde los óxidos de Fe (y Mn)

pierden su eficacia de adsorción (Di Benedetto *et al.*, 2006). Para más información, consulte el siguiente enlace: [Un caso particular de As\(III\) y As\(V\)](#).

Estudios de captación de iones mediante calcita

La captación de contaminantes por fases sólidas es relevante para muchos temas en la ciencia ambiental, ya que este proceso puede eliminarlos de las soluciones y retardar su transporte a la hidrosfera (Fernández-Martínez *et al.*, 2006).

Una cantidad considerable de investigaciones ha estudiado la captación de As por parte de varios minerales comunes utilizando una variedad de técnicas macroscópicas y espectroscópicas. Se encuentra que el arsenato es fuertemente retenido a través de la formación de complejos de adsorción de esfera interna en superficies de (hidróxido de Al(III)-, Mn(III, IV)- y Fe(III)-, en un rango de condiciones ambientales de pH, fuerza iónica y tiempo de reacción. El arsenito forma estrictamente complejos de esfera interna en las superficies de minerales de óxido de Fe(III), pero se mantiene con menos fuerza en los minerales de óxido de Al(III), donde se forma una combinación de complejos de esfera interna y externa (Alexandratos *et al.*, 2007).

El carbonato de calcio, uno de los componentes principales de las rocas en la corteza superior de la Tierra, tiene la capacidad de atrapar varios tipos de iones en su estructura; entre ellos, cationes y aniones podrían incorporarse o interactuar con la superficie mineral, haciendo de la calcita un sumidero potencial de estos elementos a escala global. Varios estudios han caracterizado cómo se podrían incorporar oxianiones de arsénico, fósforo o selenio durante el crecimiento de cristales de calcita en condiciones cercanas a la superficie (Renard *et al.*, 2015).

La lista de aniones que se ha informado que se incorporan a la calcita incluye los siguientes ejemplos: cromato, Cr(VI)O_4^{2-} (Se utilizaron las técnicas de microfluorescencia de rayos X, $\mu\text{-XRF}$, y espectroscopía de absorción de rayos X, XAS, para el estudio; y se encontró que la concentración de Cr incorporado en la calcita aumenta al incrementar la concentración de Cr en solución) (Tang *et al.*, 2007);

arsenito, As(III)O_3^{3-} ; (mediante la técnica de onda estacionaria de rayos X, XSW, *X-ray standing wave*) (Cheng *et al.*, 1999); arsenato, As(V)O_4^{3-} ; (se utilizó microscopía de contraste de interferencia diferencial, *DIC-microscopy*, espectroscopía de absorción de rayos X, XAS, y mapeo de micro-fluorescencia de rayos X con sincrotrón, $\mu\text{-XRF}$; y, se observó una tasa de sorción que disminuye gradualmente con el tiempo a medida que se van ocupando los sitios de sorción disponibles) (Alexandratos *et al.*, 2007); selenito, Se(IV)O_3^{2-} ; (con espectroscopía de absorción de rayos X, XAS) (Montes-Hernandez *et al.*, 2011); selenato, Se(VI)O_4^{2-} , y sulfato, S(VI)O_4^{2-} (con microsonda de fluorescencia de rayos X, *X-ray Fluorescence Microprobe, XFM*) (Staudt *et al.*, 1994) (Heberling *et al.*, 2014).

Los aniones arsenito y arsenato parecen tener una afinidad relativamente alta por la adsorción y la incorporación en la calcita. Los aniones de fósforo, fosfato (PO_4^{3-}) y fosfito (PO_3^{3-}), se suelen comportar de manera similar a los aniones de arsénico. Parece ser una tendencia general que los aniones tetraédricos (As(V)O_4^{3-} , Cr(VI)O_4^{2-} , Se(VI)O_4^{2-} y S(VI)O_4^{2-}) causan una distorsión considerable en la estructura cristalina tras la incorporación (Alexandratos *et al.*, 2007; Aurelio *et al.*, 2010; Fernández-Martínez *et al.*, 2006; Heberling *et al.*, 2014; Staudt *et al.*, 1994). Para el arsenito y el selenito, que presentan una geometría molecular piramidal trigonal, que es más compatible con la geometría molecular trigonal plana del carbonato, las reacciones de sustitución son más favorables (Heberling *et al.*, 2014).

Estudios de captación de As(III) mediante calcita

A pesar de la abundancia y la diversidad de los minerales de carbonato, como la calcita, en los sistemas naturales, se sabe relativamente poco sobre su interacción con el arsénico. Se ha demostrado que la calcita es un eliminador eficaz de una variedad de elementos traza, incluidos metales pesados, elementos de tierras raras, actínidos y oxianiones como el selenato y el fosfato, y también es capaz de retener dichos elementos traza a través de reacciones de adsorción (de superficie) como a través de reacciones de coprecipitación. Cheng y colaboradores (1999) utilizaron métodos de onda estacionaria de rayos X para examinar la interacción del As(III) con la superficie de la calcita ($10\bar{1}4$), mostrando que los grupos de arsenito se

intercambian predominantemente en los sitios de carbonato de la superficie (véase Figura 3). Roman-Ross y colaboradores (2006) examinaron la sorción de arsenito por la calcita, mostrando una transición en el comportamiento de captación, de adsorción a coprecipitación, con una concentración creciente de arsenito (Alexandratos *et al.*, 2007).

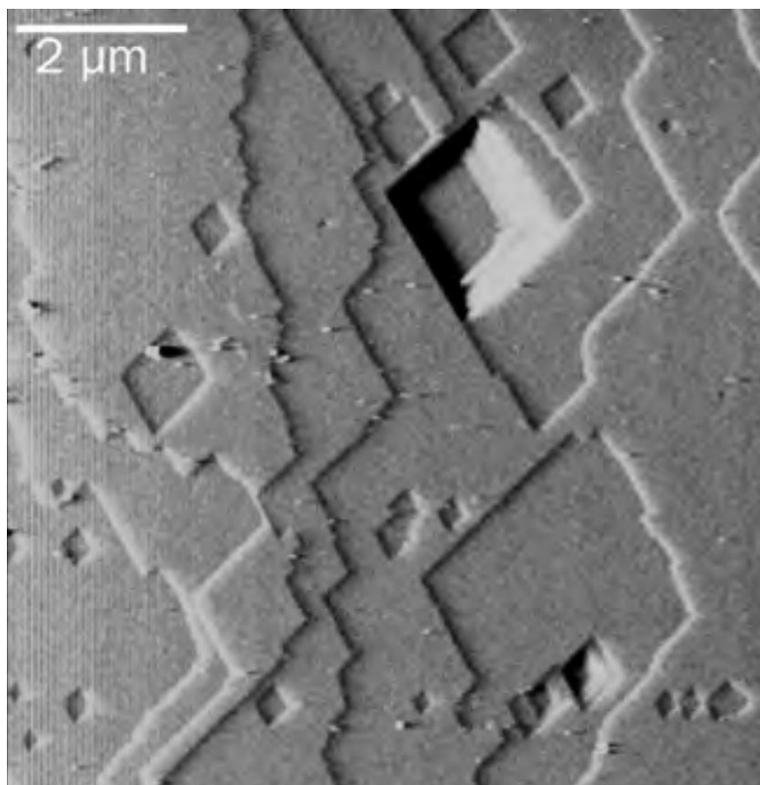


Figura 3. Superficie de $(10\bar{1}4)$ de calcita en contacto con agua (Tomada de García-Monge *et al.*, 2008).

Fernández-Martínez y colaboradores (2006) realizaron un estudio estructural utilizando datos de difracción de neutrones (D20-ILL) y rayos-X (ID11-ESRF) y EXAFS (BM8-ESRF). El objetivo de este estudio fue determinar si el As(III) se introduce en la mayor parte de la estructura de la calcita, y en qué medida, o si simplemente se adsorbe en la superficie. Para probar los posibles mecanismos de inmovilización del As(III) por la calcita sintetizaron muestras de este mineral en

presencia de As(III). La precipitación de calcita se realizó a pH=7.5 mediante la adición de soluciones de CaCl_2 y Na_2CO_3 . Las concentraciones de As incorporadas en los sólidos variaron entre 30 y 1200 mM/kg (Fernández-Martínez *et al.*, 2006). De acuerdo con sus resultados demostraron una expansión/aumento del volumen de la celda unitaria proporcional a la concentración de As(III) dentro de las muestras (esto debido a la incorporación del As en los cristales de calcita) y proporcional a la cantidad de grupos carbonato sustituidos (véase Figura 4).

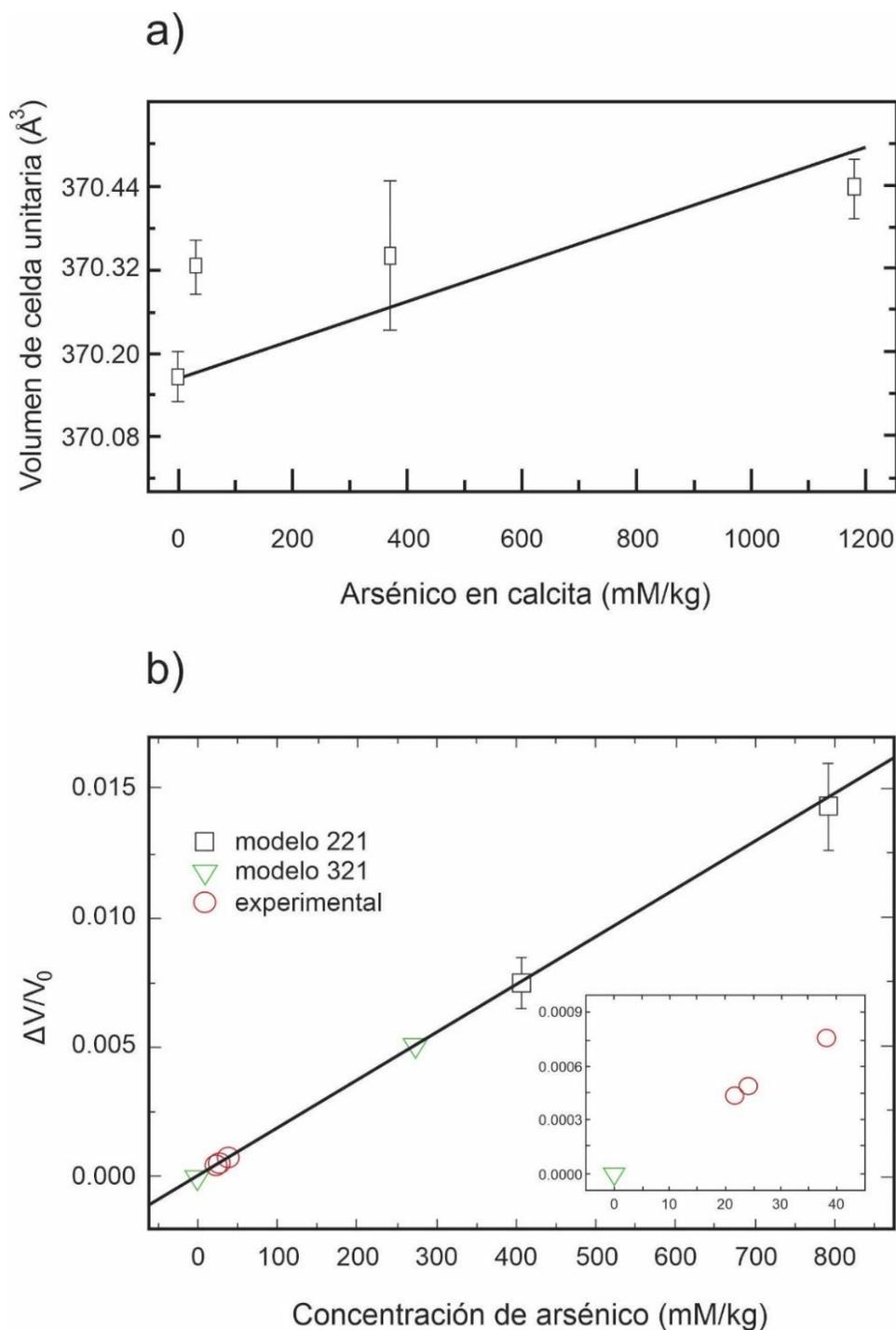


Figura 4. a) Volumen de celda unitaria experimental de muestras de calcita dopadas con As en función de la concentración de As y b) Expansión relativa simulada del volumen de celda unitaria de calcita. Los recuadros muestran un detalle de la interpolación de los datos experimentales utilizando la expansión simulada (Representación modificada de Fernández-Martínez *et al.*, 2006).

Los resultados obtenidos mediante el análisis EXAFS de las muestras de calcita mostraron un buen acuerdo con la hipótesis de sustitución del As en el sitio cristalográfico del C, lo que indica que el átomo de As reemplaza al átomo de C en las moléculas de carbonato de la calcita y la geometría del grupo carbonato no se conserva (Fernández-Martínez *et al.*, 2006). Los resultados de esta investigación apoyaron la hipótesis de la inmovilización de As mediante la incorporación a la mayor parte de la calcita. Esta investigación ayudó en el conocimiento sobre la estabilidad a largo plazo de los lodos contaminados y otros residuos industriales, teniendo aportes importantes para las acciones de remediación (Fernández-Martínez *et al.*, 2006).

Las interacciones entre arsénico y calcita siguen siendo controvertidas, especialmente para el As(III), que se propuso incorporar como tal o como As(V) después de la oxidación (Renard *et al.*, 2015).

El estudio realizado por Renard y colaboradores (2015) documentó por primera vez de manera *in situ* la evolución de la morfología de la superficie de clivaje de la calcita ($10\bar{1}4$) durante los procesos de disolución y crecimiento. Este análisis se efectuó con soluciones de distintas concentraciones de As(III), utilizando una celda de flujo continuo conectada a un microscopio de fuerza atómica (AFM, *Atomic Force Microscope*), bajo condiciones de temperatura ambiente y un rango de pH de 6 a 11. Los productos generados fueron caracterizados mediante espectroscopía Raman. Además, se llevaron a cabo experimentos de coprecipitación con As(III) en reactores por lotes, en los que se estudió la especiación del arsénico en los sólidos mediante espectroscopía de absorción de rayos X (XAS). Los resultados mostraron una baja incorporación. Las mediciones de XANES mostraron que el As(III) puede incorporarse durante el crecimiento de la calcita y oxidarse parcialmente, dando lugar a partículas de nanocalcita que contienen un 36% de As(III) y un 64% de As(V) con una concentración inicial de arsénico en solución de 50 mg de As L⁻¹ y una concentración final de As en la calcita de 600 mg de As kg⁻¹. Sus resultados experimentales confirmaron que el As(V) tiene una interacción mucho más fuerte

con la calcita que el As(III), y que la calcita puede representar un importante reservorio de As en varios ambientes geológicos. Además, concluyeron que durante el crecimiento, el efecto del As(III) es mucho menor porque se incorpora débilmente y cambia la morfología de los pasos sólo a altas concentraciones (500 ppm) (Renard *et al.*, 2015).

Estudios de captación de As(V) mediante calcita

Un estudio de Romero y colaboradores (2004) demostró que la eliminación de arsenato por el material del acuífero rico en carbonatos se atribuía en parte a la adsorción sobre calcita. La calcita ha sido considerada como un sorbente para su uso en procesos de tratamiento de aguas en los que la eliminación de arsenato es un objetivo. Además, es probable que haya una fuerte interacción entre el arsenato y la calcita en vista de los numerosos estudios que muestran que el fosfato, a menudo considerado un análogo químico del arsenato, actúa como un fuerte inhibidor de la cristalización de la calcita, interactuando mediante adsorción y coprecipitación en la superficie de la calcita. La disponibilidad y la reactividad de los sitios superficiales están controladas en parte por la estructura cristalina. La estructura de la calcita se basa en la distribución de las esquinas de los grupos triangulares de CO_3 con los octaedros de CaO_6 (véase Figura 5). Es esta topología de esquinas compartidas la que le da a la estructura de la calcita su flexibilidad que permite acomodar una amplia variedad de sustituyentes diferentes (Alexandratos *et al.*, 2007; Romero *et al.*, 2004).

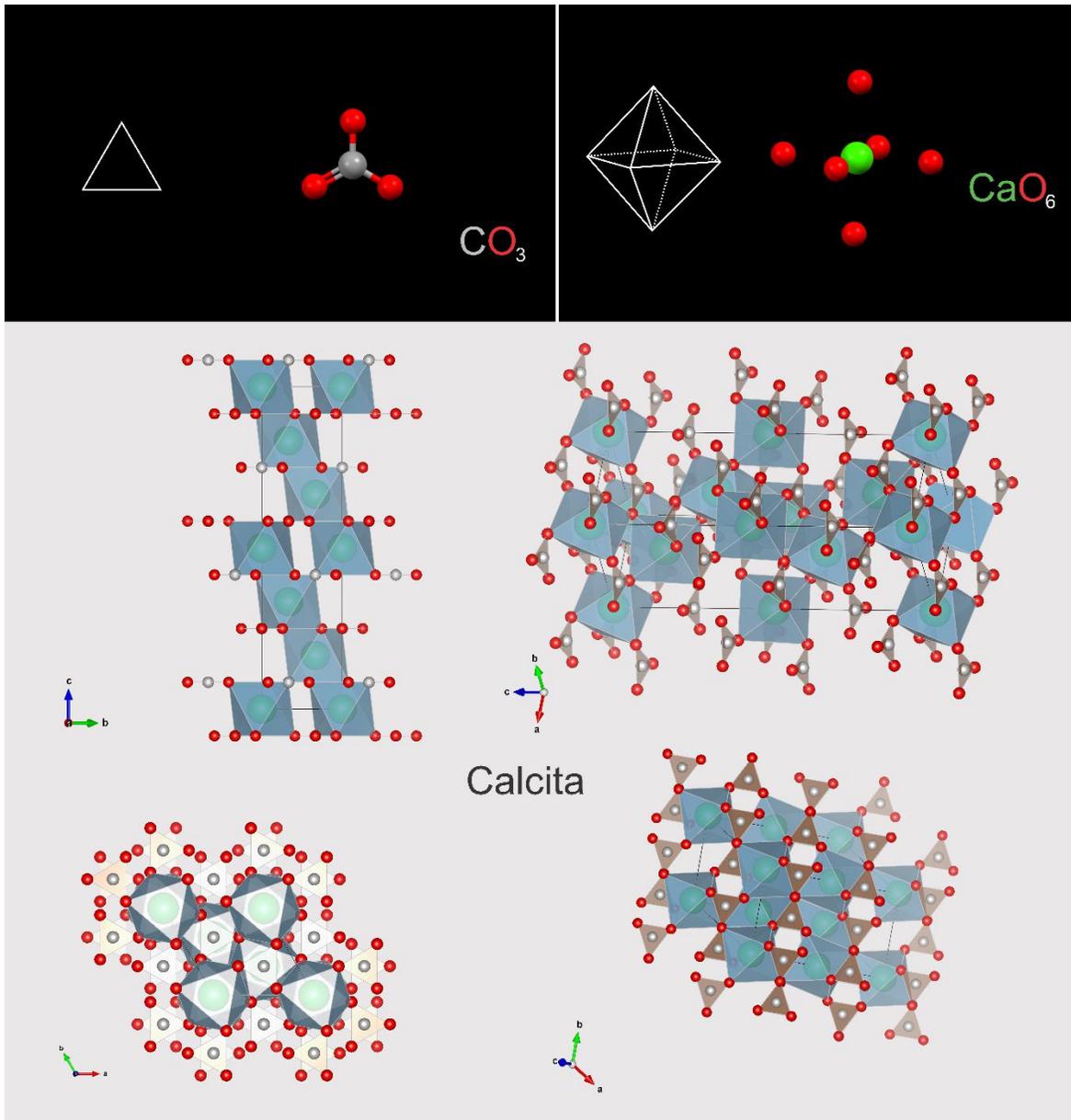


Figura 5. Estructura de la calcita, constituida por los grupos triangulares de CO_3 con los octaedros de CaO_6 , realizada con *Mercury 3.8 Crystallographic software* y *Vesta software Version 3*.

La superficie más común de la calcita que se forma durante el crecimiento de un solo cristal es la $(10\bar{1}4)$. Esta superficie suele crecer por el mecanismo de espiral, como lo demuestra la presencia de montículos de crecimiento poligonizados. Las

espirales de crecimiento poligonizadas sobre la superficie de la calcita ($10\bar{1}4$) típicamente tienen cuatro flancos (caras vecinas), que se distinguen por la orientación de sus pasos de crecimiento y su dirección de avance durante el crecimiento. Los pasos $[\bar{4}41]_+$ y $[48\bar{1}]_+$ son estructuralmente equivalentes y se denominan colectivamente como "+" o pasos obtusos. Los pasos $[\bar{4}41]_-$ y $[48\bar{1}]_-$ también son estructuralmente equivalentes, y se denotan como "-" o agudos (Alexandratos *et al.*, 2007). Sin embargo, los pasos + y - no son estructuralmente equivalentes (existen autores, como Dove & Hochella, 1993; Gratz *et al.*, 1993; Paquette & Reeder, 1990; Paquette & Reeder, 1995, y Teng *et al.*, 1998, que presentan información detallada sobre la geometría de estos montículos de crecimiento y la diferencia estructural entre los pasos + y -). Se ha demostrado que la presencia de pasos de crecimiento no equivalentes en los montículos de crecimiento de calcita $\{10\bar{1}4\}$ da como resultado la incorporación diferencial de impurezas de cationes y aniones, por lo que se produce una incorporación preferencial en las caras vecinales + o -, lo que conduce a un enriquecimiento de las especies de impurezas en un conjunto de caras vecinales en relación con la otra. Esta selectividad para diferentes pasos de crecimiento demuestra que los aspectos estructurales de los pasos de crecimiento influyen en el proceso de incorporación. Uno de los ejemplos mejor estudiados de incorporación de impurezas selectivas de sitio en la calcita ($10\bar{1}4$) implica la partición diferencial de metales divalentes durante el crecimiento de monocristales. Se ha demostrado que los metales Sr^{2+} , Pb^{2+} , Ba^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} y Zn^{2+} se incorporan preferencialmente en los sitios de la superficie del Ca en diferentes pasos. Elzinga y Reeder (2002) propusieron que el factor clave que controla las preferencias de incorporación de estos metales divalentes para los diferentes pasos de crecimiento en la superficie de la calcita ($10\bar{1}4$) es la geometría del complejo de adsorción. En este contexto, se cree que la adsorción es fundamental para comprender las preferencias de incorporación (es decir, coprecipitación). También se ha observado la incorporación selectiva de sitio en la calcita ($10\bar{1}4$) para SeO_4^{2-} , SO_4^{2-} , $\text{B}(\text{OH})_4^-$ y CrO_4^{2-} , pero no

se ha propuesto una explicación general para el comportamiento de partición selectiva del sitio de estos oxianiones (Alexandratos *et al.*, 2007).

Investigaciones en el 2007

Alexandratos y colaboradores (2007) utilizaron experimentos de captación por lotes, y mediante técnicas espectroscópicas y de mapeo elemental de rayos X investigaron los mecanismos de retención de As(V) (arsenato) por la calcita, incluyendo la adsorción y la coprecipitación. Los experimentos de sorción por lotes en suspensiones equilibradas con calcita (pH 8.3; $PCO_2 = 10^{-3.5}$ atm) revelaron una rápida sorción inicial en la calcita, con una tasa de sorción que disminuye gradualmente con el tiempo a medida que disminuyen los sitios de sorción disponibles (Alexandratos *et al.*, 2007). Los iones de arsenato muestran una gran afinidad por los sitios superficiales de la calcita a un pH de 8.3. La captación inicial es rápida y la mayor parte del arsenato se adsorbe en la primera hora. Con el tiempo, la tasa de captación disminuye con la saturación aparente de los sitios a concentraciones más altas de As(V) en solución. Sus resultados fueron similares a los de la adsorción de arsenato en otros minerales y la adsorción de fosfato en calcita (Alexandratos *et al.*, 2007).

Una isoterma de sorción de As(V) en calcita determinada después de 24 horas de equilibrio mostró un comportamiento similar al de Langmuir hasta concentraciones de As de 300 μM . Los valores máximos del coeficiente de distribución (K_d), derivados del mejor ajuste a un modelo de Langmuir, son de 190 L kg^{-1} (Alexandratos *et al.*, 2007). La isoterma, similar al modelo de Langmuir, sugiere que la sorción estaría limitada por la disponibilidad de los sitios superficiales de la calcita. Los coeficientes de distribución de adsorción máximos (190 L kg^{-1}) disminuyen a medida que aumenta la concentración de As en la solución. Esto se atribuye al aumento de la cobertura de la superficie, que disminuye el número de sitios de sorción disponibles en la superficie de la calcita (Alexandratos *et al.*, 2007).

Los monocristales de calcita crecidos en presencia de As(V) mostraron una morfología romboédrica bien desarrollada con montículos de crecimiento

característicos en las superficies ($10\bar{1}4$) a bajas concentraciones de As(V) ($\leq 5\ \mu\text{M}$). A concentraciones de As(V) $\geq 30\ \mu\text{M}$, se observó una modificación del hábito en forma de desarrollo de macropasos (*macrostep*), preferentemente en las superficies vicinales de los montículos de crecimiento. El mapeo elemental de fluorescencia de micro-rayos X de las superficies ($10\bar{1}4$) mostró una incorporación preferencial de As en las caras -vicinales en relación con las +vicinales (Alexandratos *et al.*, 2007). El mapeo de micro fluorescencia de rayos X de las superficies de crecimiento ($10\bar{1}4$) demostró la incorporación preferencial del As en las **caras vicinales -**, lo que demuestra que la incorporación está parcialmente influenciada por las características estructurales de los pasos de crecimiento en avance. Las superficies de crecimiento ($10\bar{1}4$) experimentan cambios morfológicos con el aumento de la concentración de la solución de As(V), a través de una mayor formación de macropasos (*macrosteps*) preferentemente en las **caras vicinales -**. La preferencia del arsenato por las **caras vicinales -** es similar a la observada para el cromato y el borato, pero opuesta a la preferencia observada para el selenato y el sulfato. Esta diversidad de preferencias de sitios superficiales entre los oxianiones tetraédricos sugiere que otros factores, además del tamaño y la carga, influyen en las interacciones específicas de los sitios en la superficie de la calcita (Alexandratos *et al.*, 2007).

Los resultados del ajuste EXAFS para las muestras de adsorción y coprecipitación confirmaron que el As se presenta en el estado de oxidación 5+ en coordinación tetraédrica con el oxígeno, es decir, como arsenato (Alexandratos *et al.*, 2007). Los resultados indicaron que el As(V) interactúa fuertemente con la superficie de la calcita, de forma similar al fosfato análogo citado a menudo, y la captación puede producirse mediante reacciones de adsorción y coprecipitación. Por lo tanto, concluyeron que la calcita puede ser eficaz para la remoción parcial del arsenato disuelto en los sistemas acuáticos y del suelo (Alexandratos *et al.*, 2007).

Adsorción

De acuerdo con Alexandratos y colaboradores (2007), los resultados del ajuste EXAFS *borde-K* de arsénico para muestras de adsorción de As(V)-calcita son consistentes con la formación de un complejo de esfera interna (*inner-sphere complex*) en la superficie de la calcita, en el que las unidades de AsO_4 se enlazan a través de las esquinas compartidas (*corner-sharing*) con los octaedros de Ca. La presencia de una capa de Ca dividida indica la coexistencia de más de un modo de unión del As(V) o una coordinación dominante en los sitios de paso o torsión (*step or kink sites*) donde la posición de As no es equidistante a los átomos de Ca cercanos. La última coordinación se satisface en los sitios de **paso** - en la superficie de crecimiento ($10\bar{1}4$).

Coprecipitación

Durante la coprecipitación, el arsenato se incorpora con moderación a la calcita sin cambios perceptibles en su geometría tetraédrica o en su estado de oxidación, como se verifica mediante los resultados de ajuste EXAFS *borde-K* de As. La presencia de dos capas de Ca indica que la unidad AsO_4 sustituye en el sitio del carbonato, aunque su coordinación con los átomos de Ca y su conformación con la estructura siguen sin estar claras. Se espera una distorsión local significativa debido a la incompatibilidad geométrica del tetraedro de arsenato con respecto a la unidad de carbonato (véase Figura 6) (Alexandratos *et al.*, 2007).

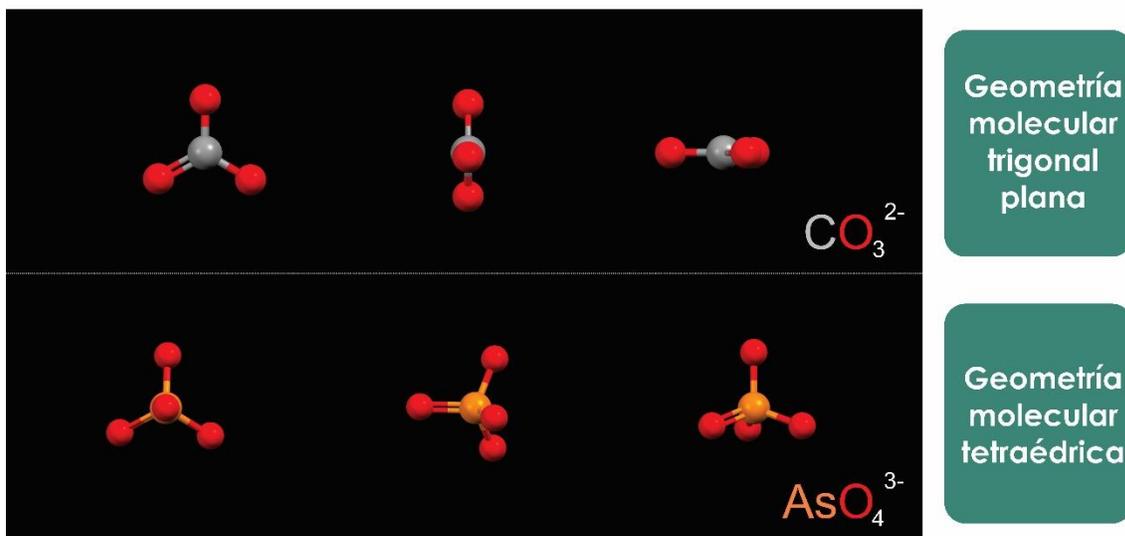


Figura 6. Geometrías moleculares de los iones carbonato y arsenato (Representación modificada de Bardelli *et al.*, 2011; Dickerson *et al.*, 1993) realizadas con Mercury 3.8 Crystallographic software.

Investigaciones en el 2015

Renard y colaboradores (2015) proporcionaron el primer estudio *in situ* en un lapso de tiempo de la evolución de la morfología de la superficie de clivaje de la calcita ($10\bar{1}4$) durante la disolución, coprecipitación y el crecimiento en presencia de soluciones con diversas cantidades de As(V) a temperatura ambiente y en un rango de pH de 6 a 11 utilizando una celda de flujo continuo conectada a un microscopio de fuerza atómica. Los productos de reacción fueron caracterizados mediante espectroscopía Raman. En paralelo, realizaron experimentos de coprecipitación con As(V) en reactores por lotes, y estudiaron la especiación de As en los sólidos resultantes mediante espectroscopía de absorción de rayos X (XAS, *X-ray Absorption Spectroscopy*). Los resultados mostraron que el As(V) interactúa fuertemente con la superficie de la calcita, y los resultados de XAS mostraron que el As(V) se incorporó principalmente en la estructura de la calcita (Renard *et al.*, 2015).

Adsorción y Coprecipitación

Las mediciones de microscopía de fuerza atómica *in situ* de las interacciones entre la calcita y las soluciones que contenían As en el rango de pH 6-11, complementadas con la caracterización *ex situ* XAS de nanocalcita crecida en presencia de oxianiones de As en el rango de pH 6-11, llevaron a Renard y colaboradores (2015) a las siguientes conclusiones:

1.- Los resultados de AFM, apoyados por mediciones de EXAFS, mostraron que el As(V) es **(i)** parcialmente adsorbido durante el crecimiento, lo que provoca los efectos observados en la morfología escalonada, y **(ii)** parcialmente incorporado, lo que posiblemente provoque un cambio en el crecimiento de romboédrico a espirales de crecimiento en forma de lágrima.

2.- Durante la disolución, el As se adsorbe en la superficie de la calcita, cambiando la morfología de las picaduras de grabado (*etch pits*) y haciendo rugosa toda la superficie, y aumentando la cinética de disolución. A la concentración más alta (500 ppm de As(V)), la disolución de la calcita se acopla a la precipitación de una fase de arsenato de calcio.

3.- Son necesarios más estudios para caracterizar la proporción relativa de concentraciones de As adsorbido versus incorporado en la calcita (Renard *et al.*, 2015).

Remoción de As(V) mediante calcita (roca caliza)

Para lograr concentraciones por debajo del límite establecido para arsénico en agua potable se pueden utilizar distintos medios filtrantes. Un buen material adsorbente debe poseer una gran capacidad de adsorción del elemento y una mínima lixiviación del metaloide en posterior contacto con fases acuosas (Mohapatra *et al.*, 2007; Saada *et al.*, 2003; US EPA, 2001). El posible papel de la calcita en el secuestro de arsénico (As) se ha considerado en varios estudios (Alexandratos *et al.*, 2007; Bardelli *et al.*, 2011; Di Benedetto *et al.*, 2006; Fernández-Martínez *et al.*, 2006; Juárez, 2024; Renard *et al.*, 2015; Sørensen *et al.*, 2008; Wang and Zhu, 2019). La

retención de este metaloide mediante calcita cobra relevancia en los sistemas naturales debido a su omnipresencia en la corteza terrestre (Bardelli *et al.*, 2011).

Se ha demostrado que la remoción del ion arsenato mediante calcita puede deberse a distintos mecanismos: 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 AsO_4 se enlazan a través de esquina compartida a los octaedros de calcio (Ca).

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 ~ 1.3 Å, forma plana) y oxianiones de As (As–O ~ 1.8 Å en arsenito, y ~ 1.7 Å en arsenato) (véase Figura 2 y Figura 6), debido a la flexibilidad conocida de la estructura de la calcita (Bardelli *et al.*, 2011). De acuerdo con Alexandratos *et al.* (2007), durante la coprecipitación el arsenato 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 arsenato (AsO_4^{3-}) reemplaza al carbonato en la calcita y registran dos distancias distintas de As–Ca, que fueron de ~ 3.4 y ~ 3.6 Å (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 combina con la precipitación de una fase de arsenato de calcio.

Debido a sus propiedades químicas, la roca caliza perteneciente a la Formación Soyatal del Cretácico Superior ha sido evaluada como tratamiento de origen natural, en sistemas batch y por columnas, para la remoción de As en disoluciones acuosas, dando resultados prometedores (Manzo, 2019; Micete, 2005; Moreno, 2022; Romero, 2000; Romero *et al.*, 2004; Sosa, 2019; Sosa *et al.*, 2020).

Se han reportado resultados de adsorción de As en dependencia del pH (véase Romero, 2000). En la Figura 7 se presentan los resultados.

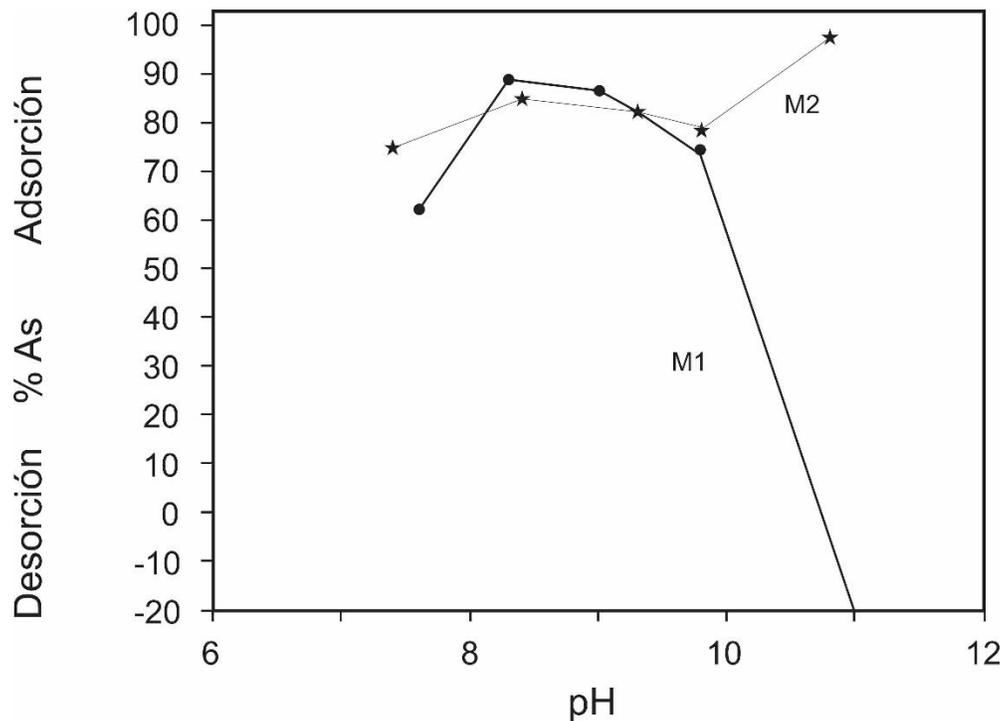


Figura 7. Gráficas de adsorción de As en dependencia del pH (modificada de Romero, 2000).

En la Figura 7, la muestra M2 presenta un contenido de calcita de 90.58%. La calcita tiene un punto de carga cero (PZC) alto, entre 9 y 9.5. Las condiciones bajo las cuales se llevó a cabo este experimento presentan un índice de saturación negativo para la única especie de arsenato de calcio reportado en la base de datos del programa *MINTEQA*: $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$ (Romero, 2000). La adsorción de As (99%) en la Muestra M2 a un pH=11, por encima del PZC, podría ser una prueba experimental de la adsorción de complejos superficiales de esfera interna.

Potencial Zeta

Los coloides en un medio acuoso se cargan de forma natural para formar una doble capa eléctrica. La capacidad de protonación/desprotonación de la superficie del coloide es un parámetro clave para la transferencia de carga entre el disolvente y la partícula. En este caso, la carga neta de la superficie se ve afectada por el pH del medio. De particular importancia es el valor de pH en el que la superficie es eléctricamente neutra, ya que la repulsión eléctrica entre coloides es mínima. Dependiendo de cómo y qué se mida, este pH se denomina punto isoeléctrico (IEP, *Isoelectric Point*), punto de carga cero (PZC, *Point of Zero Charge*) o punto isoiónico (IIP, *Isoionic Point*). Sin embargo, estos 3 términos a menudo se confunden y se utilizan incorrectamente en muchos artículos, a pesar de que son muy diferentes (Hutin, 2022). El punto de carga cero (PZC) es el pH en el que la carga superficial neta (potencial superficial) de la superficie total de la partícula es igual a cero. El punto de carga cero (PZC) se puede determinar mediante titulación potenciométrica de dispersiones coloidales. Una vez que se obtienen gráficos satisfactorios (cantidad de ácido/base—pH, y pH—potencial zeta), el punto de carga cero (PZC) se establece como el punto de intersección común (cip, *common intersection point*) de las líneas. Por lo tanto, a veces también se hace referencia al PZC como cip (Hutin, 2022).

Desorción de As(V) en calcita

De acuerdo con Sørensen *et al.* (2008), la desorción de arsenato de la calcita es rápida y completa en pocas horas, lo que indica que el arsenato 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).

Clasificación de residuos

De acuerdo con el *Tratamiento de residuos de arsénico de procesos de remoción de agua potable* publicado por la Agencia de Protección Ambiental (*Environmental*

Protection Agency, EPA), el límite de arsénico del procedimiento de lixiviación característica de toxicidad (*Toxicity Characteristic Leaching Procedure, TCLP*) es 5.0 mg/L (US EPA, 2001). Un sólido se clasifica como no tóxico para niveles de arsénico en el filtrado por debajo de 5 mg/L (*TCLP Test*); de lo contrario, el sólido se clasifica como tóxico (Mohapatra *et al.*, 2007).

De acuerdo con la Norma Oficial Mexicana NOM-052-SEMARNAT-2005, que establece las características, el procedimiento de identificación, clasificación y los listados de los residuos peligrosos, se indica que el Límite Máximo Permissible (LMP) de arsénico en el extracto del Procedimiento de Extracción de Constituyentes Tóxicos (PECT) es de 5.0 mg/L. En esta Norma se indica que este límite máximo permisible para este constituyente tóxico en el extracto PECT, es la concentración máxima de arsénico en el lixiviado a partir del cual se determina si el residuo es peligroso, o no, por su toxicidad al ambiente. Un residuo peligroso es aquel que posee alguna de las características de (1) Corrosividad, (2) Reactividad, (3) Explosividad, (4) Toxicidad, (5) Inflamabilidad, o que contenga algún agente Biológico infeccioso que le confiera peligrosidad (CRETIB); al igual que envases/recipientes/embalajes/suelos que hayan sido contaminados. El extracto PECT es obtenido mediante el procedimiento establecido en la NOM-053-SEMARNAT-1993. En esta Norma, en el apartado 5.1.4, se indica que si al efectuarse un análisis físico-químico completo del residuo en cuestión no se encuentran en el mismo los constituyentes regulados en la NOM-052-ECOL-1993 (que también se conoce como NOM-052-SEMARNAT-1993, y cuya actualización es la NOM-052-SEMARNAT-2005), o están presentes a bajas concentraciones de modo que no rebasen los límites máximos permisibles, no es necesario llevar a cabo la prueba de extracción.

Siguiendo las indicaciones de la NOM-053-SEMARNAT-1993, el residuo se somete a un proceso de lixiviación donde la muestra se mezcla con un agente extractante en proporción 1:20 (una parte de muestra sólida y 20 partes de solución extractante), siempre y cuando el tamaño de partícula del residuo pase por un tamiz de 9.5 mm. Para el procedimiento se utiliza una solución de ácido acético diluido

(para simular las condiciones bajo las cuales el arsénico podría lixiviarse del residuo hacia el medio ambiente) y agitación de manera continua a 30 ± 2 rpm durante 18 ± 2 horas a temperatura ambiente. Esta metodología es de suma importancia para poder evaluar si nuestros residuos de roca caliza pueden clasificarse como peligrosos bajo los parámetros establecidos por esta Normativa (NOM-052-SEMARNAT-2005), y determinar si éstos pueden generar lixiviados que contaminen el suelo o las aguas subterráneas.

Remoción de As(V) mediante arcillas

Entre las ventajas de la arcilla se encuentran su excelente capacidad para intercambiar cationes y aniones, que se derivan de su alta superficie específica y su tendencia a adsorber agua en los sitios de las capas intermedias (cabe mencionar que esto no es válido para todos los grupos de arcilla). Estructuralmente, la arcilla está formada por una capa común de silicatos con diferentes combinaciones de dos unidades estructurales simples, a saber, tetraedro de silicio y octaedro de aluminio o magnesio. En minerales de arcilla, algunos de los cationes intercambiables comunes son Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , K^+ y Na^+ , mientras que los aniones comunes son SO_4^{2-} , Cl^- , PO_4^{3-} y NO_3^- . Generalmente, la superficie de la arcilla está cargada negativamente. Por lo tanto, la información sobre su capacidad para adsorber diferentes cationes de una variedad de sistemas está ampliamente disponible. Desafortunadamente, hay poca información disponible sobre la adsorción de arsénico en arcilla; dado que el aluminio coordinado octaédricamente es un componente principal de la arcilla, se esperan fuertes complejos superficiales con As. El As también se puede adsorber fuertemente en hidróxidos electropositivos como Fe, Al y Ca que a menudo recubren las partículas de arcilla (Mohapatra *et al.*, 2007).

Mohapatra y colaboradores (2007), investigaron la eficiencia de remoción de As(V) de diferentes minerales arcillosos naturales recolectados en la parte oriental de la India, como una función del pH de la solución, el tiempo, la concentración de As(V) y la temperatura. Se observó que la cinética de adsorción era rápida y alcanzaba el

equilibrio en 3h. La adsorción de As(V) en las arcillas estudiadas fue dependiente del pH y la adsorción máxima se logró a pH 5.0. La capacidad máxima de adsorción se calculó ajustando la ecuación de Langmuir a las isothermas de adsorción y se encontró que eran 0.86, 0.64 y 0.52 mg de As(V)/g de caolinita, montmorillonita e illita, respectivamente. Con base en los resultados, se encontró que, entre los minerales arcillosos estudiados, la caolinita fue el mejor adsorbente de As(V) y la montmorillonita tuvo una fuerte capacidad de retención. El comportamiento electrocinético de la caolinita y la montmorillonita se modificó en presencia de As(V), lo que indica que la adsorción involucra la complejación superficial de esfera interna y una fuerte adsorción de iones específicos (Mohapatra *et al.*, 2007). Sin embargo, cabe mencionar que otros autores han reportado isothermas de adsorción de As en caolinita que se ajustan a la ecuación de Freundlich (Saada *et al.*, 2003).

Para más información, consulte el siguiente enlace: [Resultados de Mohapatra y colaboradores \(2007\)](#).

Espectroscopía de absorción de rayos X (XAS)

En un experimento de absorción de rayos X, una muestra de interés es bombardeada con rayos X de energía definida. Algunos de estos rayos X son absorbidos por los átomos en la muestra, causando la excitación o expulsión de un electrón de capa interna. Esta absorción se puede cuantificar comparando la intensidad del haz incidente con la del haz transmitido, midiendo la fluorescencia emitida por los átomos excitados a medida que un electrón llena el orbital de la capa interna ahora vacante (el agujero de capa), o midiendo los electrones expulsados cuando se llena la vacante de capa interna (electrones Auger). Una vez que se determina la absorción para una energía de rayos X incidentes, la energía se modifica ligeramente y se repite el proceso. Al recorrer un rango de energías de esta manera, se crea un espectro (Calvin, 2013). La toma de datos en la espectroscopía de absorción de rayos X (XAS) se realiza habitualmente de dos maneras distintas: en modo transmisión o en modo fluorescencia. Uno de los factores que determinan

la elección de uno u otro tipo de medida es la concentración del elemento a medirse en la muestra y la posibilidad de obtener películas (films) de la misma. La medida en transmisión es más utilizada para muestras concentradas, mientras que la de fluorescencia en muestras diluidas o extremadamente delgadas (Alejandro-Figueroa, 2009).

La espectroscopía de absorción de rayos X (XAS) es conocida desde 1920 cuando Fricke y Hertz, de manera independiente, realizaron los primeros experimentos de XAS, aun cuando no hayan presentado una explicación satisfactoria del fenómeno. En 1930, Kronig desarrolló correctamente las ideas fundamentales, pero la interpretación se mantuvo confusa hasta mediados de 1970, cuando Sayers, Stern y Lytle formularon la teoría que hoy es aceptada. A estos autores se sucedieron otros, describiendo los conceptos teóricos aplicados en la espectroscopía de absorción de rayos X, que comprende dos técnicas: XANES y EXAFS, que conllevan principios físicos y tratamientos matemáticos distintos, además de darnos diferentes informaciones (Alejandro-Figueroa, 2009).

1.- Estructura de absorción de rayos X cerca del borde (*X-Ray Absorption Near-Edge Structure, XANES*): Los picos, aristas y otras características cerca o en el borde se conocen como estructura de absorción de rayos X cerca del borde (XANES) (Calvin, 2013).

2.- Estructura fina de absorción de rayos X extendida (*Extended X-Ray Absorption Fine Structure, EXAFS*): Las oscilaciones graduales por encima del borde se conocen como estructura fina de absorción de rayos X extendida (EXAFS) (Calvin, 2013).

Para más información, consulte el siguiente enlace: [Espectroscopía de estructura fina por absorción de rayos X \(XAFS\)](#).

Para más información, consulte el siguiente enlace: [Compilación bibliográfica de resultados de estructura fina de absorción de rayos X extendida \(*Extended X-Ray Absorption Fine Structure, EXAFS*\) para As\(V\) y calcita](#).

Extracción Secuencial

Yolcubal & Akyol (2008) investigaron la adsorción y el transporte del arsenato en suelos ricos en carbonato en condiciones alcalinas con múltiples enfoques que combinaban experimentos por lotes, de extracción secuencial y de columna, así como estudios de modelos de transporte. Los experimentos por lotes indicaron que la isoterma de sorción no era lineal en un amplio rango de concentraciones examinadas ($0.1\text{--}200\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$). La adsorción de As(V) en el suelo calcáreo fue inicialmente rápida, pero luego continuó a un ritmo más lento, lo que indica el efecto potencial de la sorción de velocidad limitada en el transporte. Los experimentos en columna ilustraron que el transporte de As(V) se retrasó significativamente en comparación con un trazador no reactivo. El grado de retardo disminuyó con el aumento de la concentración de As(V). Las curvas de avance de As(V) exhibieron un comportamiento de transporte no ideal debido a los efectos acoplados de la sorción no lineal y de velocidad limitada en el transporte de arsenato, lo cual es consistente con los resultados de los estudios de modelado. La contribución de la sorción no lineal al retardo del arsenato fue insignificante a baja concentración, pero aumentó al aumentar la concentración de As(V). Los resultados de la extracción secuencial mostraron que la fracción de arsenato sorbida no específicamente (complejos de esfera externa, fácilmente intercambiables) es dominante con respecto a los complejos de arsenato unidos a la superficie de esfera interna en la fracción del suelo carbonatado, lo que indica una alta biodisponibilidad y transporte de arsenato en los suelos ricos en carbonato, de los cuales las fracciones de oxihidróxidos de Fe y Al están limitadas (Yolcubal & Akyol, 2008).

Capítulo 3. METODOLOGÍA

Columnas de percolación para disoluciones preparadas en laboratorio

Las disoluciones de entrada fueron preparadas con $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, NaHCO_3 grado reactivo y agua desionizada.

Las columnas, cuyas dimensiones son 50 cm de altura y 9 cm de diámetro interno, se rellenaron con 2.6 kg de roca caliza perteneciente a la Formación Soyatal (se obtuvo de 3 puntos de muestreo: (1) coordenadas N 20°46.355' y WO 99°24.995', (2) coordenadas N 20°46.356' y WO 99°25.019' y (3) coordenadas N 20°46.318' y WO 99°25.047'), previamente triturada y tamizada para obtener un tamaño de partícula de 0.5 a 1.41 mm. Las condiciones de operación se siguieron basándose en Sosa, 2019, inundando y drenando las columnas continuamente. Las muestras de los lixiviados fueron colectadas semanalmente para su posterior análisis.

Las concentraciones de alcalinidad fueron determinadas mediante volumetría y para las concentraciones de As total se empleó un espectrofotómetro de absorción atómica *Perkin Elmer. Analyst 200* acoplado a un sistema *Perkin Elmer. Flow Injection System. FIAS 100*.

Columnas de percolación para agua subterránea

Análisis fisicoquímico de agua subterránea en Zimapán, Hgo.

A continuación (véase Tabla 1 y Tabla 2), se presentan los resultados de los análisis fisicoquímicos de las muestras de agua provenientes de dos pozos situados en el municipio de Zimapán, Hidalgo: pozo *Muhi* y pozo *Pb18*. Los análisis fueron realizados en el Instituto de Geofísica, UNAM, y reportados el 18 de junio del 2018.

Pozo	pH	<i>k</i> ($\mu\text{S}/\text{cm}$)
Muhi	7.41	585
Pb18	6.81	522
NOM-127 SSA1-2000	6.5 - 8.5	

Tabla 1. Análisis fisicoquímico de agua de pozo.

Pozo	CO ₃ ²⁻	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	F ⁻	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	SiO ₂	As _{TOTAL}	Fe	Pb	Balance iónico
	mg/l	mg/l	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	mg/l	mg/l	ppm	ppm	ppm	ppb	
Muhi	n.d.	289.97	66.5	6.44	2.26	49.25	4.37	55.15	19.11	15.8	1.2966	0.43	1.58	2.07
Pb18	n.d.	267.57	62.15	8.96	0.647	10.55	1.6	84.3	16.24	14.7	0.4	0.29	0.97	0.95
NOM-127 SSA1-2000	500*	500*	400	250	1.5	200		500*	500*		0.025	0.3	10	

Tabla 2. Concentraciones y parámetros fisicoquímicos de agua de pozo. (n.d.= no detectable) En la tabla se incluyen los valores permisibles de acuerdo a la NOM-127-SSA1-2000. *Valores permisibles de acuerdo a la NOM-127-SSA1-2000 para dureza total (como mg/l de CaCO₃).

De acuerdo con la Tabla 2, es posible deducir que la fuerza iónica para ambas muestras es similar: 0.0094.

Lixiviados con agua desionizada

Se empacaron dos columnas de percolación, cada una con 2.6 kg de roca caliza con un tamaño de partícula de 0.5 a 1.41 mm, únicamente por fuerza de gravedad. 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 tomó muestra de la parte inferior de cada columna (quinta válvula de salida) (Véase Figura 8). Únicamente se realizó una vez el experimento.

Tratamiento de agua de pozo

Las mismas columnas de percolación, después de haber sido lixiviadas con agua desionizada, se ocuparon para el tratamiento de agua de pozo. Una columna para el tratamiento de agua del pozo *Muhi* y otra para el agua del pozo *Pb18*. Por medio de una bomba peristáltica, se hizo pasar el agua de pozo con un flujo de 0.5 litros/día hasta que éstas se inundaran. Se tomaron muestras de la parte superior (primera válvula de salida), de la parte intermedia (tercera válvula de salida) y de la parte inferior (quinta válvula de salida) de cada columna (Véase Figura 8). Se drenaron las columnas y se repitió el experimento 5 veces, de forma pausada. Se obtuvieron los parámetros fisicoquímicos y las concentraciones de 5 muestreos para cada

columna (Véase Tabla 3); un sexto muestreo fue realizado, pero únicamente alcanzó la muestra para la lectura de arsénico, sodio y potasio, de la parte inferior de cada columna (quinta válvula de salida).

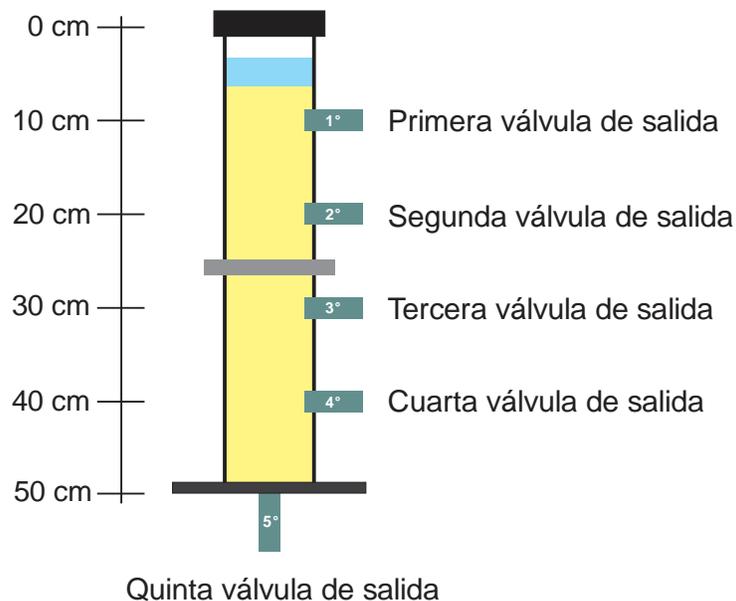


Figura 8. Esquema de la columna de percolación.

Nomenclatura	
1	Primer muestreo
2	Segundo muestreo
3	Tercer muestreo
4	Cuarto muestreo
5	Quinto muestreo
6	Sexto muestreo
P	Primera llave
T	Tercera llave
F	Quinta llave (Final)

Tabla 3. Nomenclatura de muestras de los lixiviados con agua de pozo en columnas de percolación.

Experimentos en lote con carbonato de calcio

Se prepararon disoluciones con agua desionizada y $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (grado reactivo), como se muestra en la Tabla 4. Las concentraciones de arsénico (5, 50, 300 y 12,000 ppm) fueron seleccionadas por el autor de la presente tesis con el objetivo de obtener un gradiente de concentraciones que (1) favorezca el proceso de sorción a bajas concentraciones de arsénico y (2) propicie el fenómeno de precipitación a altas concentraciones de arsénico.

Muestra	Concentración de As	$\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (g)	Vol. de aforo (ml)
1	5 ppm	0.0021	100
2	50 ppm	0.0208	100
3	300 ppm	0.1249	100
4	12000 ppm	4.9973	100

Tabla 4. Disoluciones para pruebas batch.

En cuatro matraces Erlenmeyer de 250 mL se pesaron 20 g de CaCO_3 (grado reactivo, previamente molido en mortero de ágata) y se agregaron 100 mL de cada una de las disoluciones indicadas en la Tabla 4. La relación masa-volumen de 1:5 se mantuvo conforme a las sugerencias de Sørensen *et al.* (2008), quienes utilizaron 4 g de calcita y 20 mL de solución. Las pruebas en lote se agitaron a 300 rpm durante 24 horas. Posteriormente, las muestras fueron centrifugadas y los residuos sólidos se secaron a temperatura ambiente durante 72 horas.

Determinación de parámetros fisicoquímicos y concentraciones

En la determinación del pH y la conductividad se utilizó un equipo *OAKTON pH/CON 510*, y para la determinación del Eh de las muestras se empleó un equipo *YSI Professional Series. Professional Plus*. Para la determinación de sulfatos se empleó la técnica de turbidimetría, utilizando 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; 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*. Las concentraciones de sodio y potasio fueron determinadas por espectrometría de absorción atómica. Para más información, consulte el siguiente enlace: [Calibración, límites de detección, precisión y exactitud de los métodos](#).

Difracción de rayos X (DRX)

La roca caliza original (perteneciente a la Formación Soyatal) fue homogenizada y cuarteada (cantidad de muestra: 500 g). De igual manera se trataron la roca caliza de la parte superior de cada columna, posterior a los experimentos de remoción (20 g aproximadamente), y los residuos sólidos del carbonato de calcio, posterior a los experimentos en lote. Las muestras fueron secadas a temperatura ambiente.

Con la ayuda de un mortero de ágata, se obtuvo un polvo fino (tamizado a un tamaño menor de 75 micras) de cada muestra y fue enviado al *Laboratorio de Difracción de Rayos X* del *LANGEM* (Laboratorio Nacional de Geoquímica y Mineralogía). Las mediciones se realizaron utilizando un porta-muestras de aluminio (fracciones no orientadas) de doble carga. La medición se realizó en el intervalo angular 2θ de 4° a 80° en escaneo por pasos con un “step scan” de 0.003° (2 Theta) y un tiempo de integración de 40s por paso. Los difractogramas se obtuvieron en un *Diffractómetro EMPYREAN* equipado con tubo de cobre de foco fino y detector *PIXcel3D*. La identificación se realizó mediante el software *HighScore (PANalytical)* y las bases de datos *ICSD (Inorganic Crystal Structure database)* y *ICDD (International Center for Diffraction Data)*. La cuantificación se realizó utilizando el método de Rietveld (Rietveld, 1969) implementado en el software *HighScore*.

Fluorescencia de rayos X (FRX)

La roca caliza original (perteneciente a la Formación Soyatal) fue homogeneizada y cuarteada. De igual manera, la roca caliza de la parte superior de cada columna

(posterior a los experimentos de remoción y una cantidad de 20 g aproximadamente) y los residuos sólidos del carbonato de calcio (posterior a los experimentos en lote). Las muestras se secaron bajo las mismas condiciones que en DRX.

Mediante un mortero de ágata, se obtuvo un polvo fino de cada muestra y fue enviado al *Laboratorio de Fluorescencia de Rayos X del LANGEM*. Para más información, consulte el siguiente enlace: [Preparación de muestras, equipo de fluorescencia de rayos X, límites de detección e incertidumbre](#).

Determinación de Potencial Zeta de la roca caliza de la Formación Soyatal

Se colocaron aproximadamente 100 mg de muestra en 500 mL de agua destilada (para evitar posibles contaminaciones) en un vaso de precipitados de 600 mL, se puso en agitación y se midió el pH. Esta suspensión se dividió en 9 porciones de muestra de aproximadamente 50 mL, a cada porción se le ajustó el pH en el intervalo deseado, utilizando disoluciones de HCl o NaOH (según corresponda). La determinación se realizó sin ajuste de fuerza iónica (para obtener una medida directa de la muestra y no alterar sus condiciones). Las mediciones de Potencial Zeta se realizaron en un equipo *ZETA-METER* modelo 3.0+, aplicando una diferencia de potencial de 100 V.

Espectroscopía de absorción de rayos X (XAS)

Selección de muestras

Las muestras que fueron analizadas mediante espectroscopía de absorción de rayos X (XAS) se presentan en la Tabla 5. Para más información, consulte el siguiente enlace: [Selección de las concentraciones](#).

Muestra			
Clave	(analito - concentración en mg/L)	Tipo	Identificación
A	Caliza original	Original	Roca Caliza
C	As/F ⁻ 1.2/2.6	Columna	Roca Caliza
D	As/F ⁻ 1.2/5.2	Columna	Roca Caliza
E	As/Cl ⁻ 1.2/10	Columna	Roca Caliza
F	As/Cl ⁻ 1.2/100	Columna	Roca Caliza
I	As/SO ₄ ²⁻ 1.2/80	Columna	Roca Caliza
J	As/SO ₄ ²⁻ 1.2/240	Columna	Roca Caliza
K	As/HCO ₃ ⁻ 1.2/30	Columna	Roca Caliza
O	As 100	Columna	Roca Caliza
P	As/HCO ₃ ⁻ 100/300	Columna	Roca Caliza
Q	As 5 ppm (CaCO ₃)	Batch	Carbonato de Calcio
R	As 50 ppm (CaCO ₃)	Batch	Carbonato de Calcio
S	As 300 ppm (CaCO ₃)	Batch	Carbonato de Calcio
T	As 12,000 ppm (CaCO ₃)	Batch	Carbonato de Calcio
U	Na ₂ HAsO ₄ •7H ₂ O	Reactivo	Reactivo puro
W	NaAsO ₂	Reactivo	Reactivo puro
X	As ₂ O ₃	Reactivo	Reactivo puro
Z	CaCO ₃	Reactivo	Reactivo puro

	Roca caliza original
	Residuos de columnas de percolación
	Residuos de CaCO ₃ (pruebas en lote)
	Sustancias (grado reactivo)

Tabla 5. Muestras analizadas mediante espectroscopía de estructura fina por absorción de rayos X.

Las muestras fueron seleccionadas con base en dos criterios: (1) los tres elementos a ser analizados, que fueron: azufre (S), arsénico (As) y calcio (Ca), y (2) la concentración presente en cada muestra, determinada previamente por Fluorescencia de Rayos X (FRX), para ordenarlas de mayor a menor con base en su concentración. Cabe mencionar que algunas muestras no fue posible analizarlas, por su baja concentración de arsénico.

Preparación de muestras

Las muestras sólidas fueron sometidas al proceso de molienda. Se agregó polivinilpirrolidona (PVP) y se homogenizaron en un mortero de ágata con pistilo. Posteriormente, se realizó el proceso de prensado para la elaboración de pastillas y éstas fueron colocadas en un portamuestras para su análisis. En el Anexo X se presentan las cantidades exactas.

Condiciones experimentales

Las muestras fueron analizadas en el *Sincrotrón Elettra*, Trieste, Italia, con el número de propuesta: 20190336. Los análisis se realizaron del 04 de octubre de 2019 al 10 de octubre de 2019 (véase Figura 9).

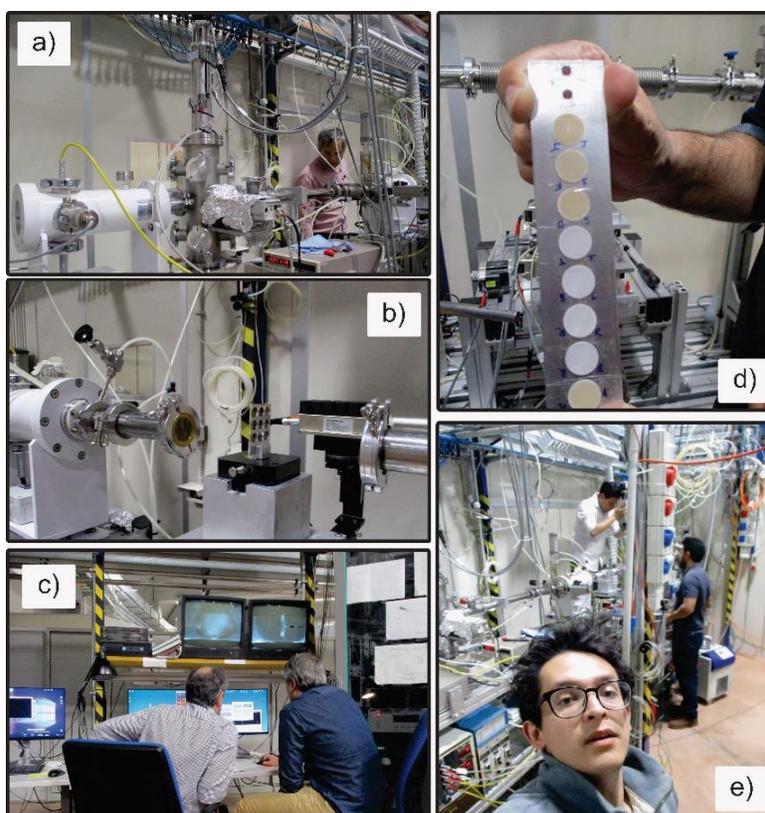


Figura 9. a) XAFS beamline b) Estación experimental c) Estación de control d) Soporte para muestras y e) cambio de muestras.

La calibración para el análisis de arsénico fue mediante una placa de Galio-Arsénico con una energía de 11865 eV.

Para los espectros de arsénico se utilizó una energía del anillo (*Ring energy*) de 2.0 GeV y una corriente del anillo (*Ring current*) de ≈ 279 mA. Se utilizó un cristal monocromador Si (111) con una energía de ≈ 12251 eV.

El rango de energía de los espectros obtenidos fue de 11771 a 12251 eV.

Se realizaron cuatro lecturas (repeticiones) para la muestra C, muestra D, muestra E, muestra F, muestra I, muestra O, muestra P y muestra S. Estas muestras se analizaron mediante el Modo de Fluorescencia por su baja concentración de As.

Se realizaron cinco lecturas (repeticiones) para la muestra J, muestra K, muestra R y muestra T. Estas muestras se midieron mediante el Modo de Fluorescencia por su baja concentración de As.

Se intentó realizar la lectura de la muestra Q por Fluorescencia sin obtener resultados positivos, debido a su baja concentración de As.

Se realizaron tres lecturas (repeticiones) para la muestra U, muestra W y muestra X. Estas muestras se analizaron mediante el Modo de Absorción por ser sustancias grado reactivo.

La calibración para el análisis de calcio fue con la energía característica del borde- L_3 del estaño (Sn): 3929 eV. Para los espectros de calcio se utilizó una energía del anillo (*Ring energy*) de 2.0 GeV y una corriente del anillo (*Ring current*) de ≈ 279 mA. Se utilizó un cristal monocromador Si (111) con una energía de ≈ 5275 eV. El rango de energía de los espectros obtenidos fue de 3843 a 5275 eV. Se realizaron tres repeticiones de las lecturas mediante el modo de transmisión, de todas las muestras, de los compuestos modelo y de la sustancia química (grado reactivo) utilizada como estándar: CaCO_3 .

Análisis de datos EXAFS

El ajuste de los espectros de estructura fina de absorción de rayos X extendida (EXAFS) se realizó mediante el programa de cómputo: *Artemis: EXAFS Data Analysis* que utiliza *Feff* con *Iffit* (Ravel & Newville, 2005). La fase teórica utilizada fue la del mineral Johnbaumita ($\text{Ca}_5(\text{AsO}_4)_3\text{OH}$), y los datos se obtuvieron de la *American Mineralogist Crystal Structure Database* de acuerdo con el reporte presentado por Biagioni, C. y Pasero, M. en el año 2013 (1580-1584): *The crystal structure of johnbaumite, $\text{Ca}_5(\text{AsO}_4)_3\text{OH}$, the arsenate analogue of hydroxylapatite. Locality: Harstigen mine, Varmland, Sweden*. Para más información, consulte el siguiente enlace: [Datos estructurales Johnbaumita](#). Se seleccionó el mineral johnbaumita, el análogo de arsenato de la hidroxiapatita, como compuesto de referencia para la espectroscopía de absorción de rayos X de acuerdo con las recomendaciones sugeridas por Alexandratos y colaboradores (2007). Se utilizó un tamaño de clúster de 5.0 y únicamente se consideraron trayectorias (*scattering path*) de dispersión simple (*single scattering*), las demás fueron descartadas. Los valores para r_{min} : 0.5 Å y r_{max} : 3.7 Å. El rango de valores para k fue de 3.0–7.950 Å⁻¹. No se impusieron restricciones a los parámetros de ajuste específicos de las capas y se asignaron los siguientes valores para las iteraciones de acuerdo con la Tabla 6.

Parámetro	1er asignación	2da asignación	3ra asignación
N	mediante la ecuación $\text{CN} = \text{So}^2/\text{amp}$ y asignando el número 1	asignando un valor de forma manual	
So^2	con un valor inicial de 0.7	mediante la ecuación $\text{So}^2 = \text{amp} \cdot \text{CN}$	fijándolo (set) de forma manual
ΔE_0	con un valor inicial de 3.0		
ΔR	con un valor inicial de 0.002		
σ^2	con un valor inicial de 0.002		

Tabla 6. Asignación de valores a los parámetros de ajuste.

Se redujo el número de parámetros libres dependiendo la prioridad de cada ajuste, de tal modo que la cantidad de parámetros permitidos para variar nunca excedió el límite de Nyquist.

Arcillas

Experimentos en lote

Arcillas grado reactivo

Se utilizaron las siguientes arcillas de grado reactivo: caolinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) (marca SIGMA-ALDRICH kaolinite, masa molar: 258.16 g/mol, CAS: 1318-74-7) y montmorillonita ($(\text{Na,Ca})_{0,3}(\text{Al,Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) (marca SIGMA-ALDRICH montmorillonite K 10, de 1 kg, con un área superficial, que es propia del producto comercial, de 220-270 m^2/g , CAS: 1318-93-0). Las pruebas en lote fueron realizadas con 20 g de cada una de las arcillas (grado reactivo) y con 100 mL de disolución para tener una proporción sólido:líquido de 1:5. Los matraces Erlenmeyer fueron agitados durante 24 horas a 300 rpm. Las cantidades exactas de preparación para cada arcilla y concentración de As se presentan en la Tabla 7.

Caolinita (g)	As (ppm)	$\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (g)	Agua Desionizada (mL)
20	300	0.1249	100
20	12000	4.9976	100
20	50000	20.8217	100
Montmorillonita (g)	As (ppm)	$\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (g)	Agua Desionizada (mL)
20	300	0.1249	100
20	12000	4.9976	100
20	50000	20.8217	100

Tabla 7. Cantidades de preparación para cada una de las pruebas en lote.

Muestras naturales

Se trabajó con dos muestras naturales, identificadas como: RC1701 y RC1704. De acuerdo con resultados previos de análisis de difracción de rayos X, la muestra RC1704 tiene una composición de 70% caolinita y 30% montmorillonita tipo esmectita. La muestra RC1701 tiene un porcentaje similar.

Las pruebas en lote fueron realizadas con 20 g de cada una de las muestras sólidas y con 100 mL de disolución para tener una proporción sólido:líquido de 1:5. Los

matraces de Erlenmeyer fueron agitados durante 24 horas a 300 rpm. Las cantidades exactas de preparación se presentan en la Tabla 8.

RC1701 (g)	As (ppm)	Na ₂ HAsO ₄ *7H ₂ O (g)	Agua Desionizada (mL)
20	300	0.1249	100
20	12000	4.9976	100
RC1704 (g)	As (ppm)	Na ₂ HAsO ₄ *7H ₂ O (g)	Agua Desionizada (mL)
20	300	0.1249	100
20	12000	4.9976	100

Tabla 8. Cantidades de preparación para cada una de las pruebas en lote.

Identificación de fases mediante difracción de rayos X

Los análisis de difracción de rayos X fueron realizados en el Laboratorio Nacional de Geoquímica y Mineralogía (LANGEM), del Instituto de Geología, UNAM.

Las muestras se molturaron con un mortero de porcelana, conservando así las propiedades estructurales de las arcillas. Los difractogramas se obtuvieron en un *Difractómetro EMPYREAN* equipado con filtro de Ni, tubo de cobre de foco fino y detector PIXcel3D. Se utilizó un portamuestras de aluminio (fracciones no orientadas). La medición se realizó en el intervalo angular 2θ de 4° a 80° en escaneo por pasos con un “*step scan*” de 0.003° (2 Theta) y un tiempo de integración de 40s por paso. La cuantificación se realizó utilizando el método de RIR (*Reference Intensity Ratio*) implementado en el software *HIGHScore v4.5* y las bases de datos del ICDD (*International Center for Diffraction DATA*) e ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*). El método RIR se utilizó para identificar (se compararon las intensidades de los picos de las muestras con los valores de referencia de fases conocidas en las bases de datos) y cuantificar las fases minerales (cabe mencionar que es un método semicuantitativo) mediante el software *HIGHScore v4.5* ya que es una forma rápida y eficiente de analizar las fases presentes en materiales sólidos.

Separación e identificación de arcillas presentes en roca caliza de la Formación Soyatal del Cretácico Superior

La roca caliza original (perteneciente a la Formación Soyatal) fue homogenizada y cuarteada. Con la ayuda de un mortero de ágata, se obtuvo un polvo fino de la muestra y fue enviado al *Laboratorio de Difracción de Rayos X* en el Departamento de Procesos litosféricos del *LANGEM*.

Procedimiento de separación e identificación de la fracción arcilla

Los minerales de arcilla (como la montmorillonita, la illita y la caolinita) pueden presentar problemas en su identificación si no están concentrados. Además, en la roca caliza, minerales como la calcita pueden dificultar la identificación de picos de baja intensidad. Por tal motivo, separar la fracción $<2 \mu\text{m}$ (fracción arcillosa), donde estos minerales se encuentran predominantemente, mejora la sensibilidad y precisión del análisis por DRX, lo cual facilita su identificación en la muestra.

A. Separación fracción arcilla (< 2 micras)

1. La muestra, previamente disgregada y tratada con ácido acético para eliminar carbonato, se dispersó en agua destilada durante 24h.
2. Se centrifugó la fracción fina a 6000 rpm. Posteriormente, ésta fue recuperada (<2 micras).

B. Preparación de agregados orientados

Para la preparación de las muestras orientadas se pesó 0.5 g de la muestra de arcilla previamente separada y se colocó en un vaso de precipitados pequeño con 0.50 mL de agua destilada. Se agitó la mezcla manualmente y mediante ultrasonidos de baja potencia. A continuación, se pipeteó la solución en un vidrio redondo etiquetado con el código de la muestra en la parte trasera, mediante una pipeta automática. Se prepararon tres alícuotas que se dejaron secar a temperatura ambiente por 24 horas.

Se comprobó por pesada que los agregados orientados tenían el espesor necesario para medición ($> 2.5\text{mg}/\text{cm}^2$).

C. Tratamientos de las muestras de arcilla

1. Un agregado orientado de la muestra se analizó sin tratamiento de 4 a 80° (2θ).
2. El segundo agregado se trató con etilenglicol a 80°C durante 24h y se midió de 4 a 80° (2θ).
3. El tercer agregado se calentó a 550°C y se midió de 4 a 80° (2θ)

D. Medición

Los difractogramas se obtuvieron en un *Difractómetro EMPYREAN* equipado con filtro de Ni, tubo de cobre de foco fino y detector PIXcel3D. Las muestras se midieron utilizando un portamuestras de vidrio en fracción orientada, glicolada y calentada. La medición se realizó en el intervalo angular 2θ de 5° a 70° en escaneo por pasos con un “step scan” de 0.003° (2θ) y un tiempo de integración de 40s por paso.

E. Identificación

La identificación de las fases se realizó mediante el software *HIGHScore v4.5* y las bases de datos del ICDD (*International Center for Diffraction DATA*) y ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*).

Extracción Secuencial

Selección de muestras

Las extracciones secuenciales se aplicaron a roca caliza que sirvió como material filtrante en columnas de percolación para el tratamiento de distintas soluciones de arsénico en coexistencia con otro anión: fluoruro, cloruro, sulfato y bicarbonato (véase Sosa 2019 y Sosa *et al.*, 2020). Para la preparación de las soluciones en el laboratorio, se utilizó agua desionizada y las siguientes sustancias químicas: NaF, NaCl, Na_2SO_4 , NaHCO_3 y $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (grado reactivo). Las claves para

identificar cada columna de percolación, así como las especies y su concentración presentes en las soluciones, se expresan en la Tabla 9.

Clave	Especie - Concentración	Tipo	Identificación
C	As/F 1.2/2.6	Columna	Roca Caliza
D	As/F 1.2/5.2	Columna	Roca Caliza
E	As/Cl 1.2/10	Columna	Roca Caliza
F	As/Cl 1.2/100	Columna	Roca Caliza
I	As/SO ₄ ²⁻ 1.2/80	Columna	Roca Caliza
J	As/SO ₄ ²⁻ 1.2/240	Columna	Roca Caliza
K	As/HCO ₃ ⁻ 1.2/30	Columna	Roca Caliza
L	As/HCO ₃ ⁻ 1.2/300	Columna	Roca Caliza

Iones no interferentes
 Iones interferentes

Tabla 9. Selección de muestras que fueron sometidas al procedimiento de extracción secuencial.

Al término de los experimentos de percolación, se seleccionó la roca caliza de la parte superior de cada columna, debido a que es la zona de mayor contacto con las soluciones tratadas, para ser sometida al procedimiento de extracción secuencial.

Método de extracción secuencial

Siguiendo las modificaciones menores que hace Yolcubal & Hakan-Akyol (2008) del procedimiento de extracción secuencial establecido por Wenzel *et al.* (2001) para estudiar la adsorción y el transporte del arsenato en suelos ricos en carbonato, utilizamos las siguientes fases extractantes (sulfato de amonio: (NH₄)₂SO₄, fosfato monoamónico: NH₄H₂PO₄, acetato de sodio: C₂H₃NaO₂ (NaAc), ácido acético: CH₃COOH (HAc), hidroxilamina: H₃NO (NH₂OH), acetato de amonio: C₂H₇NO₂

(NH₄OAc), oxalato de amonio: (NH₄)₂C₂O₄ (NH₄-oxalato), ácido oxálico: C₂H₂O₄) como se expresa en la Tabla 10.

Fracción	Extractante	Condiciones de extracción
F1 - No específicamente unido Fácilmente intercambiable	(NH ₄) ₂ SO ₄ (50 mM)	4 h de agitación, 20 °C
F2 - Complejos de esfera interna Fuertemente unidos	(NH ₄)H ₂ PO ₄ (50 mM)	16 h de agitación, 20 °C
F3 - Ligado a carbonatos	NaAc/HAc buffer (1 M, pH 5)	6 h de agitación, 20 °C
F4 - Ligado a oxihidróxidos de Mn	NH ₂ OH.HCl (100 mM) + NH ₄ OAc (1 M), pH 6	30 min agitando, 20 °C
F5 - Unido a oxihidróxidos de Fe y Al amorfos	NH ₄ -oxalato/ácido oxálico buffer (200 mM), pH 3.25	4 h agitando en la oscuridad, 20 °C
F6 - Unido a sulfuros y a materia orgánica	15 mL 30% H ₂ O ₂ and 3 mL 20 mM HNO ₃ 5 mL 3.2 M NaOAc	2 h agitando, 85 °C 3 h agitando, 85 °C
F7 - Total	Agua regia	Digestión por microondas

Tabla 10. Fases extractantes para el procedimiento de extracción secuencial.

Se utilizó 1 g de cada muestra sólida, y fueron colocadas en matraces de Erlenmeyer de 250 mL a las que se agregaron secuencialmente 25 mL de los reactivos de extracción (excepto la fracción 6, cuyo volumen final fue de 23 mL). Se mantuvo una agitación continua de 300 rpm durante los intervalos de tiempo apropiados. Entre cada paso de extracción sucesivo, la solución se separó de la fase sólida por centrifugación (6000 rpm, 30 min) y luego se filtró a través de papel filtro de acetato de celulosa de 0.45 µm. Los extractos se almacenaron en refrigeración a 4 °C hasta su análisis. La Fase 7 (Fase total) se llevó a cabo por medio de una digestión ácida total. En primer lugar, se agregó al residuo sólido de cada muestra: 3 mL de H₂O₂ y, posteriormente, se agregaron 20 mL de agua regia (HCl:HNO₃ 3:1 v/v), todo en un vessel para digestión. La digestión se llevó a cabo en un horno de microondas marca CEM modelo MARSXpress, bajo las siguientes condiciones: 1600 watts, 90% de poder y rampa de temperatura que incrementa hasta alcanzar los 180 °C en 20 minutos, manteniéndose constante durante 15 minutos más. El residuo obtenido se filtró a través de papel Whatman No. 40 y el líquido filtrado se aforó a 50 mL con agua desionizada. Se almacenó a 4 °C en un recipiente de polietileno hasta su análisis.

Las concentraciones de arsénico se determinaron por generación de hidruros con un espectrofotómetro *Perkin Elmer AAnalyst 200* acoplado con un sistema de inyección de flujo *FIAS 100* y mediante ICP-OES (*Inductively coupled plasma optical emission spectrometry* - Espectrometría de Emisión Óptica de Plasma de acoplamiento inductivo) con un equipo *Thermo Scientific iCAP 7000 Series*.

Control de calidad

Para la extracción secuencial se llevó a cabo un control de calidad tomando en cuenta los porcentajes de recuperación: se comparó la concentración de arsénico sumado de todas las fases de la extracción secuencial respecto a las reportadas por fluorescencia de rayos X en la roca caliza. En el Anexo XXVI se presentan los resultados.

Para la digestión total (Fase 7) se llevó a cabo un control de calidad, empleando como material estándar de referencia el patrón *Montana II Soil* (clase NIST. No. 2711a), el cual fue sometido al mismo proceso que las muestras. En el Anexo XXVII se presentan los resultados.

Capítulo 4. RESULTADOS Y DISCUSIONES

Roca caliza nativa (Formación Soyatal)

En la Figura 10 y Tabla 11, se presentan los resultados obtenidos del análisis por DRX para la roca caliza previa a los experimentos en columna.

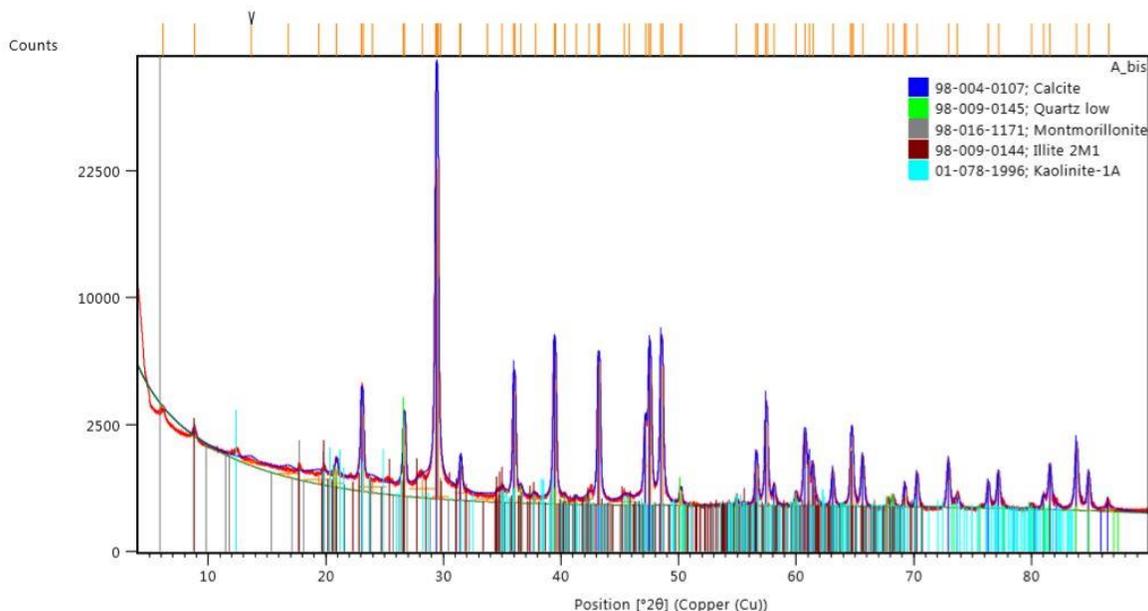


Figura 10. Difractograma de roca caliza original (Formación Soyatal).

Muestra	Fases identificadas	Fichas PDF	Semicuant (RIR)
Roca caliza (original)	Calcita: CaCO ₃	ICSD 98 015 8258	90.5
	Cuarzo: SiO ₂	ICSD 98 015 4289	4.6
	Filosilicatos a ~14Å pbb de tipo esmectita	ICSD 98 016 1171	1.6
	Filosilicatos a ~10Å pbb de tipo mica-ilita	ICSD 98 009 0144	2.4
	Filosilicatos a ~7Å pbb de tipo caolinita	ICDD 01 078 1996	0.9

Tabla 11. [Resultados de los análisis de identificación de fases de la roca caliza original por difracción de rayos X.](#)

Con base en la Figura 10 y la Tabla 11, se sabe que la roca caliza perteneciente a la Formación Soyatal presenta las siguientes fases: calcita (90.5%), cuarzo (4.6%),

y tres tipos de arcillas que son: la esmectita (1.6%), la illita (2.4%) y la caolinita (0.9%).

En la Tabla 12 y la Tabla 13, se presentan los datos obtenidos del análisis por FRX para la roca caliza previa a los tratamientos en columna (Formación Soyatal).

	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	SO ₃	LOI	Suma
Muestra	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
Caliza	7.69	0.18	1.51	0.55	0.01	0.51	49.31	0.09	0.35	0.05	0.18	39.58	100.01

Tabla 12. Análisis químico cuantitativo por FRX de roca caliza (elementos mayores).

	Rb	Sr	Ba	Y	Zr	V	Co	Ni	Cu	Zn	Th	Pb	As
Muestra	ppm												
Caliza	12	586	221	6	17	30	3	9	11	27	3	6	14

Tabla 13. Análisis químico cuantitativo por FRX de roca caliza (elementos traza).

La Tabla 12 corrobora los resultados por DRX, donde se expresa el calcio, propio de la calcita, y el silicio, propio del cuarzo, como elementos mayoritarios; en tercer lugar, se encuentra el aluminio, propio de las arcillas. Es posible, mediante la Tabla 13, reconocer la presencia de As en la roca caliza previa a los experimentos de remoción.

Determinación de Potencial Zeta de la roca caliza de la Formación Soyatal

A continuación, se presentan los resultados obtenidos para la muestra de roca caliza, así como su gráfica correspondiente.

pH	Conductividad (mS/cm)	Potencial Zeta		
		Lecturas	(mV)	Desv. Std. (mV)
5.5	215	7	-30.1	3.968
6.4	100	10	-35	4.656
6.9	98	9	-38.5	2.953
8.05	43.2	10	-46.3	4.249
8.8	40.4	11	-46.3	3.312
9.1	62.8	9	-52.4	2.203
9.5	82.2	10	-53.8	5.781
9.8	127	10	-54.5	3.39
10.2	201	10	-61.3	3.624

Tabla 14. Resultados de determinación de Potencial Zeta.

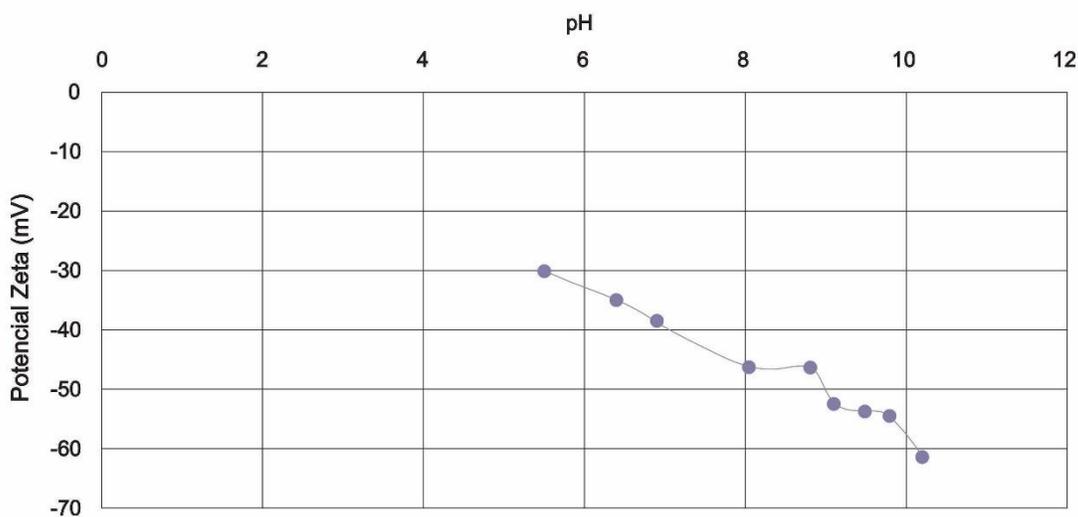


Figura 11. Gráfica de resultados de determinación de Potencial Zeta respecto al pH.

De acuerdo con los resultados presentados en la Figura 11 y Tabla 14 (pH— potencial zeta), se puede observar que no se pudo determinar el punto de carga cero (PZC) para el material geológico (roca caliza de la Formación Soyatal), al no establecer el punto de intersección común (*cip, common intersection point*) de las líneas, ya que todos los valores de Potencial Zeta reportados fueron negativos.

Si bien, Romero (2000) indica que la calcita tiene un punto de carga cero (PZC) entre 9 y 9.5, y Bardelli y colaboradores (2011) indican que ocurre a valores de pH en el rango de 9-10, esto no contradice la hipótesis de la formación de complejos superficiales de esfera interna, debido a la persistencia de adsorción de arsenato (véase Romero, 2000) a valores de pH encima del punto de carga cero (PZC) reportado para la calcita.

Columnas de percolación para disoluciones preparadas en laboratorio

Soluciones de entrada

A continuación (véase Tabla 15), se presentan las concentraciones teóricas y sus concentraciones determinadas experimentalmente.

	Columna A		Columna B		Columna C		Columna D	
Inicial	As	5 ppm	As	5 ppm	As	100 ppm	As	100 ppm
Inicial			HCO ₃ ⁻	300 ppm			HCO ₃ ⁻	300 ppm
Determinada	As	5.025 ppm	As	5.102 ppm	As	100.01 ppm	As	102.80 ppm
Determinada	HCO ₃ ⁻	5.5 ppm	HCO ₃ ⁻	306.5 ppm	HCO ₃ ⁻	4.2 ppm	HCO ₃ ⁻	312.3 ppm
Determinada	CO ₃ ²⁻	0 ppm	CO ₃ ²⁻	30.3 ppm	CO ₃ ²⁻	0 ppm	CO ₃ ²⁻	21.5 ppm

Tabla 15. Concentración de las soluciones preparadas en laboratorio.

De acuerdo con la Tabla 15, se enlistan las cuatro columnas de percolación con las que se trabajó: (1) la Columna A con 5 ppm de As, (2) la columna B con 5 ppm de As y 300 de HCO₃⁻, (3) la columna C con 100 ppm de As y (4) la columna D con 100 ppm de As y 300 de HCO₃⁻.

Lixiviados

En la Tabla 16, se presentan las concentraciones de As total (en ppm) de los lixiviados obtenidos semanalmente en la parte inferior de las columnas.

Semana	Columnas			
	A (5)	B (5/300)	C (100)	D (100/300)
1	0.015	0.166	28.715	69.525
2	0.016	0.129	39.414	75.655
3	0.007	0.014	45.788	86.050
4	0.007	0.018	41.725	71.300
5	0.011	0.022	73.350	97.225
6	0.016	0.115	84.375	91.625
7	0.013	0.830	96.025	100.000
8	0.022	3.723	103.100	105.250
9	0.023	2.898	99.725	105.413
10	0.039	1.986	125.900	110.800
11	0.075	3.148	164.475	99.725
12	0.174	3.273	105.725	107.525

Tabla 16. Concentraciones de As en ppm de los lixiviados. En color rojo se expresan las concentraciones que sobrepasan el límite permisible (0.025 mg/L de As) de acuerdo con la NOM-127-SSA1-2021.

La gráfica que representa los resultados para las columnas con 5 ppm de As, con/sin HCO₃⁻, se presenta a continuación (véase Figura 12).

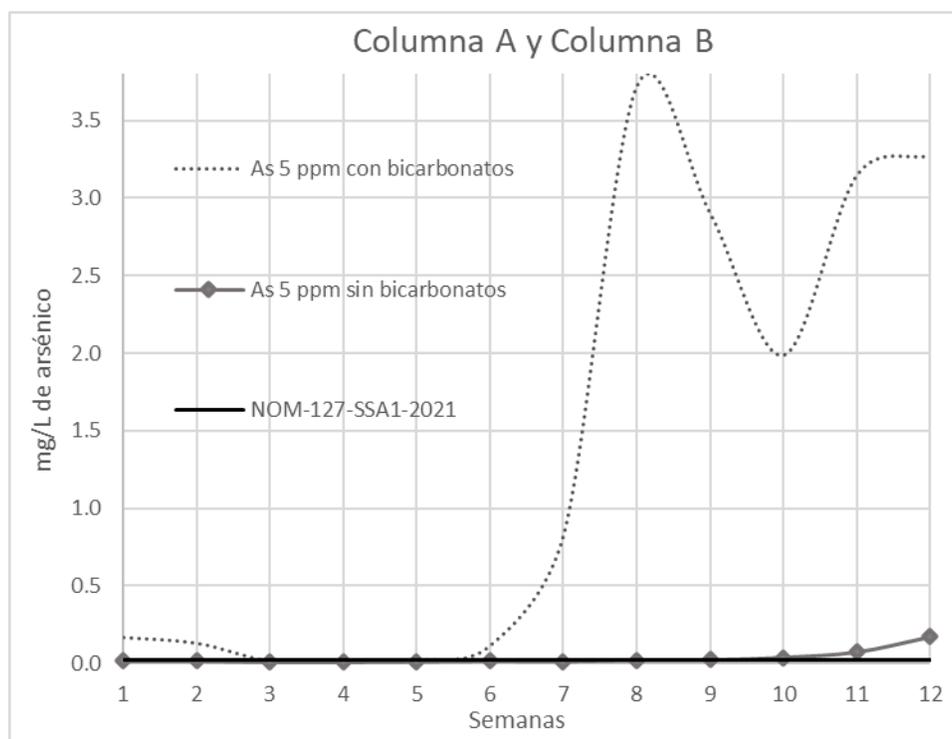


Figura 12. Concentraciones de As de los lixiviados pertenecientes a la Columna A y Columna B.

En la Figura 12, se puede corroborar que el ion bicarbonato resulta ser un ion interferente en la remoción de arsénico mediante roca caliza.

La gráfica que representa los resultados para las columnas con 100 ppm de As, con/sin HCO_3^- , se presenta a continuación (véase Figura 13).

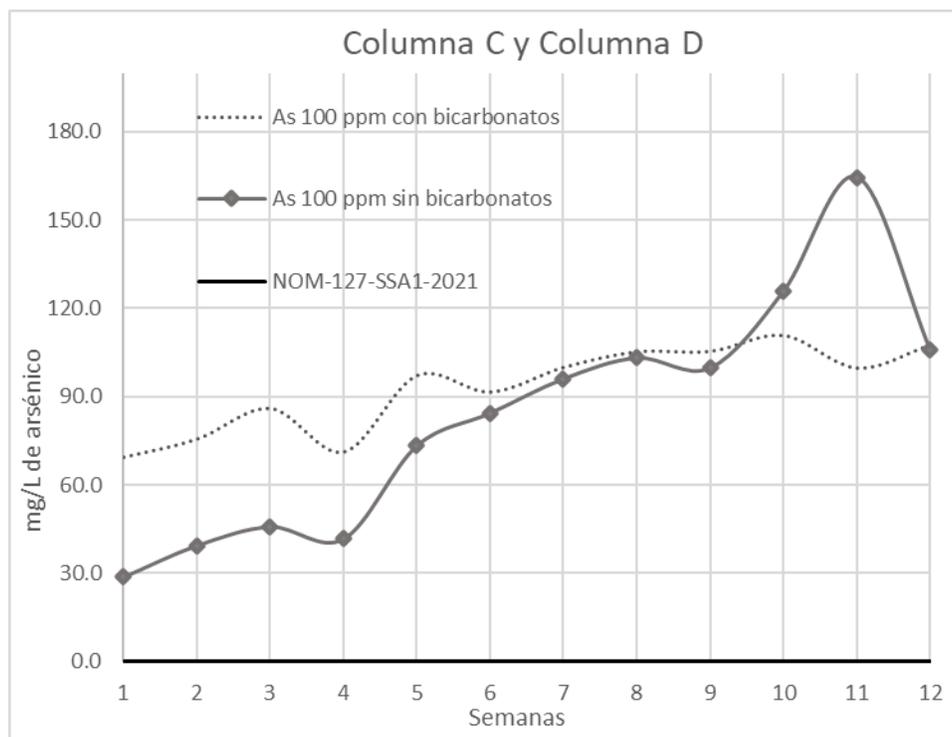


Figura 13. Concentraciones de As de los lixiviados pertenecientes a la Columna C y Columna D.

De acuerdo con la Figura 13, podría pensarse en una liberación de As para la Columna C (sin bicarbonatos), debido a que en la semana 10 y 11 se supera la concentración de As por más de 20 ppm respecto a la solución de entrada; sin embargo, por ahora esto es sólo una hipótesis. Es preciso corroborar dicha hipótesis mediante una extracción secuencial y mediante el análisis de la roca caliza posterior a los experimentos de remoción.

DRX de los residuos sólidos

Los residuos sólidos de la parte superior de la Columna C se analizaron por medio de DRX. En la Figura 14 y Tabla 17 se presentan los resultados.

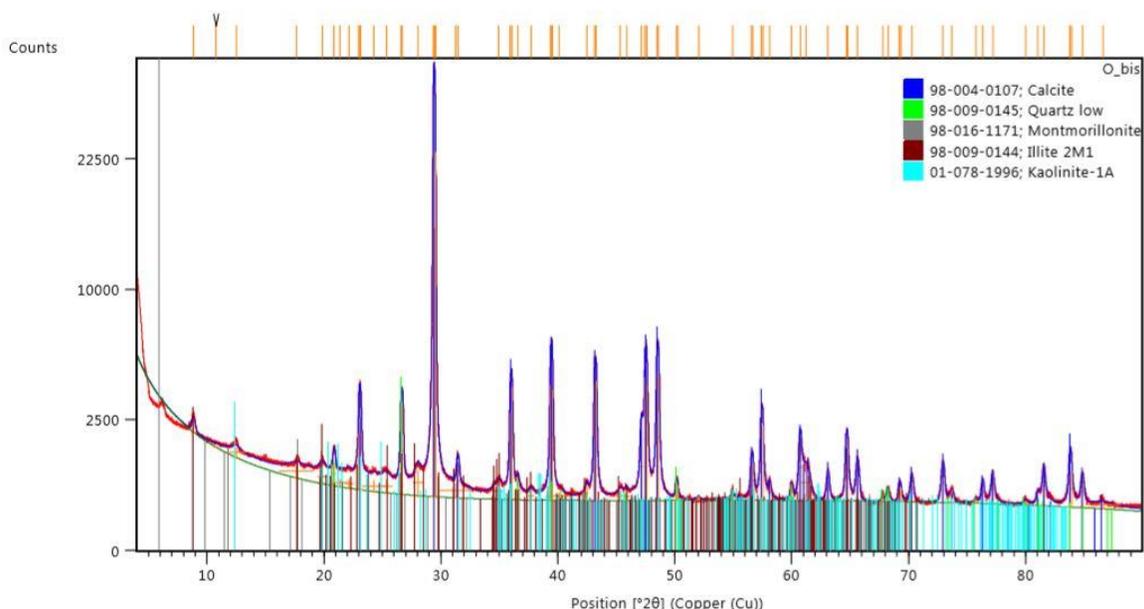


Figura 14. Difractograma de Columna C con cada una de las fases identificadas.

Muestra	Fases identificadas	Fichas PDF	Semicuant (RIR)
Columna C (100 ppm As)	Calcita: CaCO ₃	ICSD 98 015 8258	90.5
	Cuarzo: SiO ₂	ICSD 98 015 4289	4.6
	Filosilicatos a ~14Å pbb de tipo esmectita	ICSD 98 016 1171	1.6
	Filosilicatos a ~10Å pbb de tipo mica-ilita	ICSD 98 009 0144	2.4
	Filosilicatos a ~7Å pbb de tipo caolinita	ICDD 01 078 1996	0.9

Tabla 17. [Resultados de los análisis de identificación de fases de la Columna C mediante difracción de rayos X.](#)

De acuerdo con la Figura 14 y Tabla 17, la roca caliza perteneciente a la Columna C (As 100 ppm) no sufrió ninguna modificación respecto a la roca caliza original, y no se detectó ninguna fase de arsénico.

Los residuos sólidos de la parte superior la Columna D se analizaron por medio de DRX. En la Figura 15, Tabla 18 y Tabla 19 se presentan los resultados.

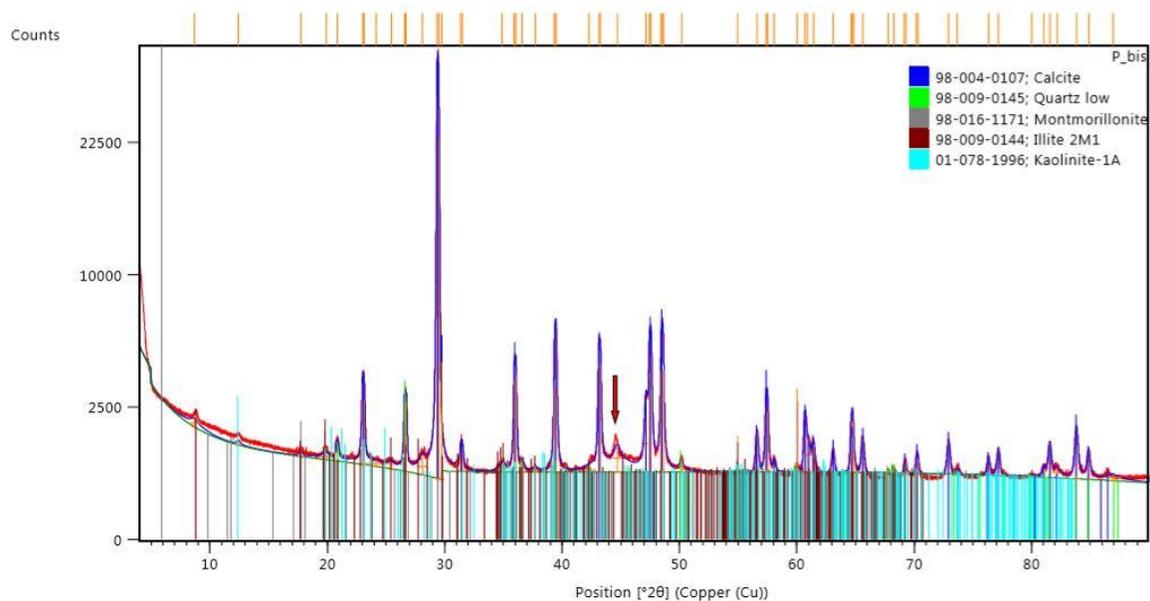


Figura 15. Difractograma de Columna D con cada una de las fases identificadas.

Muestra	Fases identificadas	Fichas PDF	Semicuant (RIR)
Columna D (As 100 ppm y HCO ₃ ⁻ 300 ppm)	Calcita: CaCO ₃	ICSD 98 015 8258	91.8
	Cuarzo: SiO ₂	ICSD 98 015 4289	4.7
	Filosilicatos a ~14Å pbb de tipo esmectita	ICSD 98 016 1171	0
	Filosilicatos a ~10Å pbb de tipo mica-ilita	ICSD 98 009 0144	2.5
	Filosilicatos a ~7Å pbb de tipo caolinita	ICDD 01 078 1996	1

Tabla 18. [Resultados de los análisis de identificación de fases de la Columna D mediante difracción de rayos X.](#)

Código de referencia	Fórmula Química
ICDD 01-080-4741	$\text{Ca}_4(\text{AsO}_4)_2(\text{AsO}_3(\text{OH}))(\text{H}_2\text{O})_4$
ICDD 00-017-0163	$\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
ICDD 00-030-1171	NaCaAsO_4
ICDD 00-035-0569	$\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
ICDD 00-039-0010	$\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$
ICDD 01-076-1635	$\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$
ICDD 01-076-1636	$\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
ICDD 01-080-4741	$\text{Ca}_4(\text{AsO}_4)_2(\text{AsO}_3(\text{OH}))(\text{H}_2\text{O})_4$

Tabla 19. [Posibles arsenatos de calcio de la Columna D.](#)

De acuerdo con la Figura 15, Tabla 18 y Tabla 19, es posible determinar ciertos cambios de la Columna D respecto a la roca caliza original: primero, ya no aparece el filosilicato de tipo esmectita (montmorillonita); segundo, se detecta una posible fase amorfa; y tercero, la aparición de algún(nos) arsenato(s) de calcio hidratado(s), como puede ser vladimirita ($\text{Ca}_4(\text{AsO}_4)_2(\text{AsO}_3\text{OH}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), rauenthalita ($\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), phaunouxita ($\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$) o johnbaumita ($\text{Ca}_5(\text{AsO}_4)_3\text{OH}$).

Cabe mencionar que, en el caso de la redefinición de la vladimirita, se ha demostrado que si bien la fórmula química ideal de este mineral fue informada correctamente como $\text{Ca}_4(\text{AsO}_4)_2(\text{AsO}_3\text{OH}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, los estudios posteriores la han modificado incorrectamente como $\text{Ca}_5\text{H}_2(\text{AsO}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Armbruster & Danisi, 2016).

La roca caliza de la parte superior de cada columna, posterior a los experimentos de remoción, se analizó por medio de FRX. En la Tabla 20 se presentan los resultados.

	As ₂ O ₃	As	As
Columna	%	%	mg/kg
A	0.0033	0.0025	25
B	0.0082	0.0062	62
C	0.0830	0.0629	629
D	0.0885	0.0670	670

Tabla 20. Resultados del análisis químico semi-cuantitativo por Fluorescencia de Rayos X, con pérdida por calcinación, para cada columna de percolación.

Sería lógico pensar que en una comparación entre la Columna A (5 ppm As) y la Columna B (5 ppm de As y 300 ppm de HCO₃⁻), la roca caliza con mayor contenido de As, posterior a los experimentos de remoción, fuese la Columna A (debido a que los iones (bi)carbonato son interferentes en el proceso de remoción de As); sin embargo, la Tabla 20 demuestra lo contrario. Una diferencia con los experimentos en columna para As y HCO₃⁻ reportados por Sosa 2019 (aparte de la concentración inicial de As que es 1.2 ppm), es que la concentración de los lixiviados no iguala/supera la concentración de la solución de entrada para la columna con bicarbonatos (véase Tabla 16, columna B, donde se aprecia que los lixiviados no tienen más de 5 ppm de As), lo que haría menos evidente la saturación de As por parte de la columna (conforme avanza el tiempo se vería reflejada una mayor acumulación de As, hasta tener la concentración inicial en los lixiviados). Además, hay que tener en cuenta el As propio de la roca caliza.

Respecto a la Columna C (As 100 ppm) y la Columna D (As 100 ppm y HCO₃⁻ 300 ppm), se tiene una mayor cantidad de As en esta última (véase Tabla 20), a pesar de que el ion bicarbonato es un ion interferente en la remoción de As por parte de la roca caliza, y es posible observarlo en la Figura 13 desde la 3^o hasta la 9^o semana. Se observa también una liberación de As por parte de la roca caliza en la semana 10 y en la semana 11 (véase Figura 13). Probablemente, la diferencia de ~40 mg/kg de As entre ambas columnas (véase Tabla 20) se deba a esta razón. Estos resultados de FRX corroboran los resultados obtenidos en DRX, que de acuerdo con la Figura 14 y Tabla 17, la roca caliza perteneciente a la Columna C no sufrió

ninguna modificación respecto a la roca caliza original, y no se detectó ninguna fase de arsénico.

Columnas de percolación para agua subterránea

Lixiviados con agua desionizada

Se determinaron las concentraciones y los parámetros fisicoquímicos de los lixiviados para conocer el aporte por parte del material geológico al medio acuoso. En la Tabla 21, Tabla 22 y Tabla 23 se presentan los resultados obtenidos.

	pH	k (μS/cm)	Eh (mV)	Temperatura [°C]
Columna 1	7.1	1620	242.2	24.5
Columna 2	7.2	1203	156.2	24.1
NOM-127 SSA1-2021	6.5 - 8.5			

Tabla 21. Análisis fisicoquímico de los lixiviados con agua desionizada en columnas de percolación.

	Dureza total (mg/l de CaCO ₃)	Ca ²⁺ (mg/l)	Mg ²⁺ (mg/l)	CO ₃ ²⁻ (mg/l)	HCO ₃ ⁻ (mg/l)	Balance iónico
Columna 1	755	276.55	15.80	14.5	289.4	17%
Columna 2	535	190.38	14.58	17.9	236.5	9%
NOM-127 SSA1-2021	500					

Tabla 22. Dureza y alcalinidad de los lixiviados con agua desionizada en columnas de percolación, y balance iónico de las muestras. En color rojo se expresan las concentraciones que sobrepasan el límite permisible de acuerdo con la NOM-127-SSA1-2021.

	As (ppm)	F ⁻ (ppm)	Cl ⁻ (ppm)	Na ⁺ (ppm)	K ⁺ (ppm)	SO ₄ ²⁻ (ppm)	I (mol/l)
Columna 1	0.350	1.3	120	41.6	7.5	170.2	0.024
Columna 2	0.051	1.6	123	26.7	5.2	93.6	0.018
NOM-127 SSA1-2021	0.025	1.5	250	200		400	

Tabla 23. Concentraciones de lixiviados de roca caliza con agua desionizada en columnas de percolación y cálculo de fuerza iónica. En color rojo se expresan las concentraciones que sobrepasan el límite permisible de acuerdo con la NOM-127-SSA1-2021.

De acuerdo con las Tablas 22 y 23, se puede deducir que el aporte de la roca caliza al medio acuoso de dureza total, arsénico y fluoruro, supera los límites permisibles de la norma oficial mexicana de agua para uso y consumo humano. Cabe recordar que este primer lixiviado de la roca caliza es el que muestra un mayor aporte al medio acuoso (Véase Sosa 2019), debido a que es el primer contacto de la roca caliza en agua posterior al proceso de trituración.

En el Anexo I se presentan los diagramas de Pourbaix para ambas columnas; se observan las siguientes especies:

Para la Columna 1: NaAs₃O₈ (para arsénico y sodio), HS₂O₈⁻ (a) (para azufre), Ca(HCO₃)₂ (para calcio y carbono), Cl⁻ (a) (para cloro), MgF₂ (a) (para flúor y magnesio).

Para la Columna 2: NaAs₃O₈ (para arsénico y sodio), SO₄²⁻ (a) (para azufre), Ca(HCO₃)₂ (para calcio y carbono), Cl⁻ (a) (para cloro), MgF₂ (a) (para flúor y magnesio).

En el Anexo IV se presentan los índices de saturación para ambas columnas, con los siguientes resultados:

Para la Columna 1: sobresaturación para aragonito y calcita.

Para la Columna 2: sobresaturación para aragonito y calcita.

Tratamiento de agua de pozo

Pozo Muhi

En la Tabla 24, Tabla 25 y Tabla 26 se presentan los resultados de los parámetros fisicoquímicos y las concentraciones de los lixiviados obtenidos de la columna de percolación para el tratamiento de agua del pozo Muhi.

Muestra	pH	k ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	Eh (mV)	Temperatura [$^{\circ}\text{C}$]
1P	7.3	505	405.5	26.6
1T	7.0	606	307.9	26.7
1F	6.8	837	277.5	26.8
2P	7.3	536	309.7	24.1
2T	7.0	613	295.2	23.9
2F	6.8	751	280.5	23.9
3P	7.6	540	349.4	23.4
3T	7.2	588	327.3	23.2
3F	6.9	723	301.8	23.2
4P	7.4	540	361.4	22.6
4T	7.1	568	351.0	22.7
4F	6.9	725	162.9	22.6
5P	7.7	545	402.4	23.4
5T	7.2	609	382.0	23.7
5F	7.1	696	126.1	23.6
NOM-127 SSA1-2021	6.5 - 8.5			

Tabla 24. Parámetros fisicoquímicos de los lixiviados con agua del pozo Muhi en la columna de percolación.

Muestra	Dureza total (mg/l de CaCO ₃)	Ca ²⁺ (mg/l)	Mg ²⁺ (mg/l)	CO ₃ ²⁻ (mg/l)	HCO ₃ ⁻ (mg/l)	Balance iónico
1P	3040	805.6	250.3	19.2	269.8	79%
1T	2370	785.6	99.7	19.2	595.3	57%
1F	465	160.3	15.8	24.0	287.4	6%
2P	300	84.2	21.9	14.4	237.5	10%
2T	525	200.4	6.1	14.4	393.0	16%
2F	420	150.3	10.9	9.6	296.2	6%
3P	395	126.3	19.4	24.1	234.9	19%
3T	1275	489.0	13.4	19.3	387.6	49%
3F	405	138.3	14.6	0.0	302.4	9%
4P	225	50.1	24.3	14.4	246.6	1%
4T	290	82.2	20.7	14.4	308.3	1%
4F	350	124.2	9.7	0.0	270.1	6%
5P	255	64.1	23.1	28.9	211.4	1%
5T	1255	497.0	3.6	0.0	311.2	56%
5F	330	118.2	8.5	0.0	284.8	1%
NOM-127 SSA1-2021	500					

Tabla 25. Alcalinidad, dureza y error del balance de cargas de los lixiviados con agua del pozo Muhi en la columna de percolación. En color rojo se expresan las concentraciones que sobrepasan el límite permisible de acuerdo con la NOM-127-SSA1-2021.

Muestra	As (ppm)	F ⁻ (ppm)	Cl ⁻ (ppm)	Na ⁺ (ppm)	K ⁺ (ppm)	SO ₄ ²⁻ (ppm)	I (mol/l)
1P	0.354	2.5	16.8	44.1	3.2	75	0.067
1T	0.029	2.1	12.9	15.1	5.4	114	0.056
1F	0.258	2.1	26.1	23.6	6.2	139	0.016
2P	0.458	2.9	17.7	44.3	3.7	76	0.011
2T	0.024	2.4	16.0	43.6	3.9	77	0.017
2F	0.233	2.2	14.8	15.5	5.8	119	0.014
3P	0.030	3.2	17.7	46.3	3.0	71	0.013
3T	0.081	2.5	15.6	45.5	3.5	87	0.032
3F	0.164	2.3	16.0	23.5	5.3	106	0.014
4P	0.781	3.2	14.4	45.7	3.7	63	0.010
4T	0.023	2.6	14.8	46.3	3.2	83	0.012
4F	0.206	2.6	18.8	30.0	5.1	111	0.013
5P	0.889	2.9	54.6	46.4	3.9	60	0.011
5T	0.025	2.9	37.5	45.7	3.1	68	0.031
5F	0.248	2.4	55.3	36.6	4.7	98	0.013
6F	0.240	-	-	44.3	4.6	-	
NOM-127 SSA1-2021	0.025	1.5	250	200		400	

Tabla 26. Concentraciones de los lixiviados con agua del pozo Muhi en la columna de percolación y cálculo de fuerza iónica. En color rojo se expresan las concentraciones que sobrepasan el límite permisible de acuerdo con la NOM-127-SSA1-2021.

De acuerdo con la Tabla 25 y Tabla 26, la dureza total, el arsénico y el fluoruro, registran valores que superan la NOM-127-SSA1-2021 (resaltados en rojo).

Con los valores registrados en la Tabla 24, Tabla 25 y Tabla 26, se elaboraron los diagramas Eh-pH para cada uno de los lixiviados. Las especies químicas obtenidas son las siguientes (Véase Anexo II):

Para arsénico y sodio: NaAs₃O₈

Para azufre: HS₂O₈⁻ (a) y SO₄²⁻ (a) (únicamente para la muestra 4F y la muestra 5F)

Para calcio y carbono: Ca(HCO₃)₂

Para cloro: Cl⁻ (a)

Para flúor y magnesio: MgF₂ (a)

De igual manera, con los valores registrados en la Tabla 24, Tabla 25 y Tabla 26, se calcularon los índices de saturación para cada una de las muestras (Véase Anexo V). Los resultados se presentan en la Tabla 27.

Muestra	Resultados de índices de saturación
1P	sobresaturación para aragonito, calcita, dolomita (ordenada y desordenada), fluorita y vaterita
1T	sobresaturación para aragonito, calcita, dolomita (ordenada y desordenada), fluorita y vaterita
1F	ninguna fase mineral presenta sobresaturación
2P	sobresaturación para calcita
2T	sobresaturación para aragonito y calcita
2F	ninguna fase mineral presenta sobresaturación
3P	sobresaturación para aragonito, calcita, dolomita (ordenada) y fluorita
3T	sobresaturación para aragonito, calcita, dolomita (ordenada), fluorita y vaterita
3F	ninguna fase mineral presenta sobresaturación
4P	ninguna fase mineral presenta sobresaturación
4T	ninguna fase mineral presenta sobresaturación
4F	ninguna fase mineral presenta sobresaturación
5P	sobresaturación para aragonito, calcita y dolomita (ordenada)
5T	sobresaturación para aragonito, calcita y fluorita
5F	sobresaturación para calcita

Tabla 27. Resultados de los índices de saturación de los lixiviados de la columna de percolación para tratar agua del pozo Muhi.

Con estos resultados (véase Tabla 27) se puede observar que los lixiviados finales (Muestra 1F, 2F, 3F, 4F y 5F), con excepción de la muestra 5F en el caso de la calcita, no presentan sobresaturación (esto se debe a que en la parte inferior de la columna se puso un papel filtro, a diferencia de las válvulas transversales: P y T). Sin embargo, a lo largo de la columna, se estarían precipitando diversas fases, como lo es la calcita (la forma más estable del carbonato de calcio), fluorita (como resultado de las altas concentraciones de fluoruros) y dolomita (por el contenido de magnesio).

Porcentajes de remoción

Se determinó la concentración de arsénico para el agua del pozo Muhi, registrando un valor de 1.452 ppm. Con esta concentración se calcularon los porcentajes de

remoción para todas las muestras tomadas en la quinta válvula de salida, las cuales presentan un error del balance de cargas igual o menor que 9% (Véase Tabla 25). Los resultados se expresan en la Figura 16.

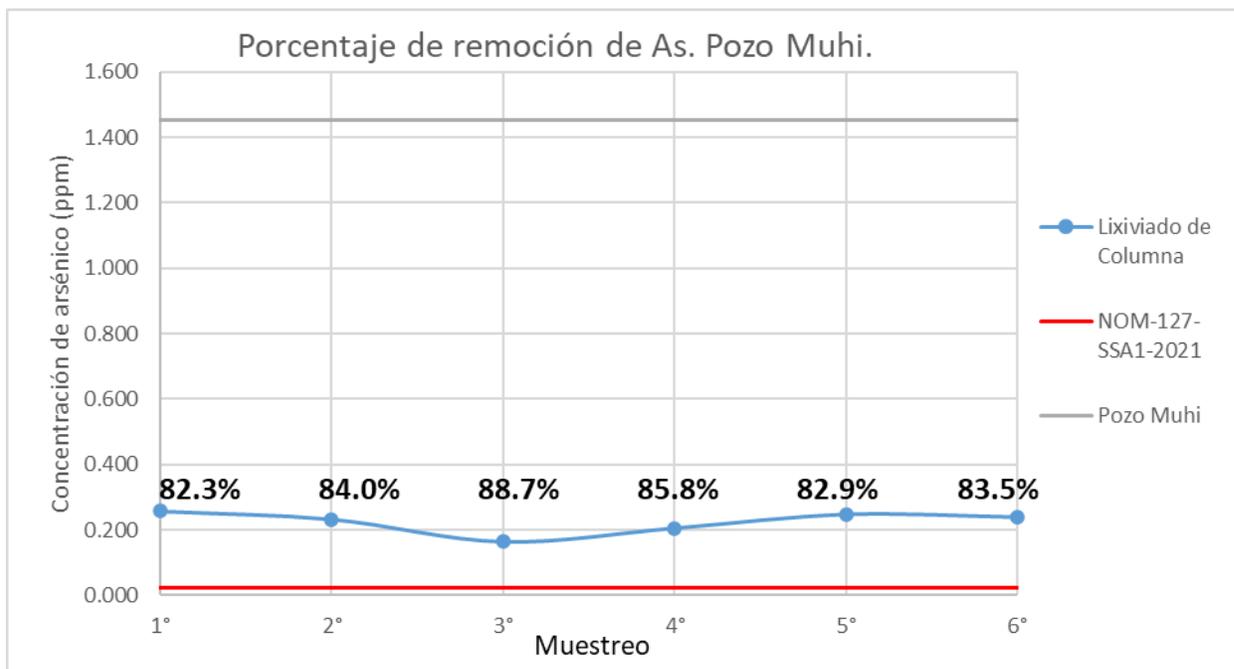


Figura 16. Concentraciones de As de los lixiviados pertenecientes a la columna de percolación para el tratamiento de agua del pozo Muhi. Se incluyen los porcentajes de remoción de As para cada muestreo.

De acuerdo con la Figura 16, es posible deducir que, aunque no se logra reducir la concentración de As por debajo de la norma oficial mexicana, la efectividad de la columna de percolación resulta significativa. Todas las muestras de la parte inferior de la columna presentan porcentajes de remoción mayores al 80% de As (1.162 ppm).

Pozo Pb18

En la Tabla 28, Tabla 29 y Tabla 30 se presentan los resultados de los parámetros fisicoquímicos y las concentraciones de los lixiviados obtenidos de la columna de percolación para el tratamiento de agua del pozo Pb18.

Muestra	pH	<i>k</i> (μS/cm)	Eh (mV)	Temperatura [°C]
1P	7.3	440	233.0	26.8
1T	7.0	578	215.3	26.8
1F	6.9	703	196.3	26.8
2P	7.1	476	250.4	23.9
2T	6.9	554	246.7	23.7
2F	6.7	669	230.9	23.8
3P	7.4	470	270.5	23.2
3T	7.1	518	272.8	23.2
3F	6.9	640	263.8	23.2
4P	7.3	474	205.8	22.8
4T	7.1	512	226.9	22.9
4F	7.0	609	244.3	22.7
5P	7.4	489	206.7	23.6
5T	7.1	528	224.7	23.5
5F	7.1	592	228.1	23.4
NOM-127 SSA1-2021	6.5 - 8.5			

Tabla 28. Parámetros fisicoquímicos de los lixiviados con agua del pozo Pb18 en la columna de percolación.

Muestra	Dureza total (mg/l CaCO ₃)	Ca ²⁺ (mg/l)	Mg ²⁺ (mg/l)	CO ₃ ²⁻ (mg/l)	HCO ₃ ⁻ (mg/l)	Balance iónico
1P	530	204.4	4.9	0.0	170.1	30%
1T	1565	589.2	23.1	19.2	481.0	42%
1F	390	132.3	14.6	144.2	105.6	14%
2P	965	206.4	109.4	14.4	220.0	47%
2T	910	350.7	8.5	19.2	316.7	26%
2F	370	126.3	13.4	19.2	266.9	6%
3P	335	100.2	20.7	19.3	190.9	1%
3T	1205	444.9	23.1	9.6	281.9	51%
3F	370	132.3	9.7	4.8	293.6	0%
4P	265	74.1	19.4	19.3	182.0	30%
4T	300	108.2	7.3	9.6	211.4	4%
4F	335	120.2	8.5	9.6	220.2	7%
5P	440	130.3	28.0	9.6	214.3	23%
5T	740	262.5	20.7	0.0	305.4	36%
5F	350	120.2	12.2	9.6	264.3	4%
NOM-127 SSA1-2021	500					

Tabla 29. Alcalinidad, dureza y error del balance de cargas de los lixiviados con agua del pozo Pb18 en la columna de percolación. En color rojo se expresan las concentraciones que sobrepasan el límite permisible de acuerdo con la NOM-127-SSA1-2021.

Muestra	As (ppm)	F ⁻ (ppm)	Cl ⁻ (ppm)	Na ⁺ (ppm)	K ⁺ (ppm)	SO ₄ ²⁻ (ppm)	I (mol/l)
1P	0.091	1.9	22.5	9.7	1.71	114	0.015
1T	0.022	2.0	19.4	7.5	3.86	187	0.040
1F	0.062	2.2	18.4	17.4	4.49	213	0.019
2P	0.021	2.6	19.0	9.9	1.45	114	0.025
2T	0.018	2.3	18.4	9.2	3.53	211	0.026
2F	0.193	2.5	17.9	11.9	4.34	165	0.014
3P	0.054	2.5	19.8	9.6	2.21	134	0.012
3T	0.018	2.2	24.6	9.6	3.05	108	0.030
3F	0.226	2.4	21.0	9.1	4.16	108	0.013
4P	0.089	2.5	24.3	9.5	1.29	302	0.014
4T	0.021	2.3	16.5	9.7	2.86	79	0.010
4F	0.272	2.7	20.3	8.8	3.89	76	0.011
5P	0.209	2.2	17.7	9.6	1.28	66	0.013
5T	0.017	2.9	18.4	9.2	2.31	74	0.019
5F	0.141	2.6	18.2	9.0	3.81	79	0.012
6F	0.131	-	-	9.3	3.82	-	
NOM-127 SSA1-2021	0.025	1.5	250	200		400	

Tabla 30. Concentraciones de los lixiviados con agua del pozo Pb18 en la columna de percolación y cálculo de fuerza iónica. En color rojo se expresan las concentraciones que sobrepasan el límite permisible de acuerdo con la NOM-127-SSA1-2021.

De acuerdo con la Tabla 29 y Tabla 30, la dureza total, el arsénico y el fluoruro, registran valores que superan la NOM-127-SSA1-2021 (resaltados en rojo).

Con los valores registrados en la Tabla 28, Tabla 29 y Tabla 30, se elaboraron los diagramas Eh-pH para cada uno de los lixiviados. Las especies químicas obtenidas son las siguientes (Véase Anexo III):

Para arsénico y sodio: NaAs_3O_8

Para azufre: HS_2O_8^- (a)

Para calcio y carbono: $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$

Para cloro: Cl^- (a)

Para flúor y magnesio: MgF_2 (a)

De igual manera, con los valores registrados en la Tabla 28, Tabla 29 y Tabla 30, se calcularon los índices de saturación para cada una de las muestras (Véase Anexo VI). Los resultados se presentan en la Tabla 31.

Muestra	Resultados de índices de saturación
1P	sobresaturación para aragonito y calcita
1T	sobresaturación para aragonito, calcita, dolomita (ordenada), fluorita y vaterita
1F	ninguna fase mineral presenta sobresaturación
2P	sobresaturación para calcita y dolomita (ordenada)
2T	sobresaturación para aragonito, calcita y fluorita
2F	ninguna fase mineral presenta sobresaturación
3P	sobresaturación para calcita
3T	sobresaturación para aragonito, calcita, dolomita (ordenada) y fluorita
3F	ninguna fase mineral presenta sobresaturación
4P	ninguna fase mineral presenta sobresaturación
4T	ninguna fase mineral presenta sobresaturación
4F	ninguna fase mineral presenta sobresaturación
5P	sobresaturación para aragonito, calcita y dolomita (ordenada)
5T	sobresaturación para aragonito, calcita, dolomita (ordenada) y fluorita
5F	sobresaturación para calcita

Tabla 31. Resultados de los índices de saturación de los lixiviados de la columna de percolación para tratar agua del pozo Pb18.

Con estos resultados (véase Tabla 31) se puede observar que los lixiviados finales (Muestra 1F, 2F, 3F, 4F y 5F), con excepción de la muestra 5F en el caso de la calcita, no presentan sobresaturación (esto se debe a que en la parte inferior de la columna se puso un papel filtro, a diferencia de las válvulas transversales: P y T). Sin embargo, a lo largo de la columna, se estarían precipitando diversas fases, como es el caso de la calcita (la forma más estable del carbonato de calcio), la fluorita (como resultado de las altas concentraciones de fluoruros) y la dolomita (por el contenido de magnesio).

Porcentajes de remoción

Se determinó la concentración de arsénico para el agua del pozo Pb18, registrando un valor de 0.504 ppm. Con esta concentración se calcularon los porcentajes de

remoción para todas las muestras tomadas en la quinta válvula de salida, las cuales presentan un error del balance de cargas igual o menor que 14% (Véase Tabla 29). Los resultados se expresan en la Figura 17.

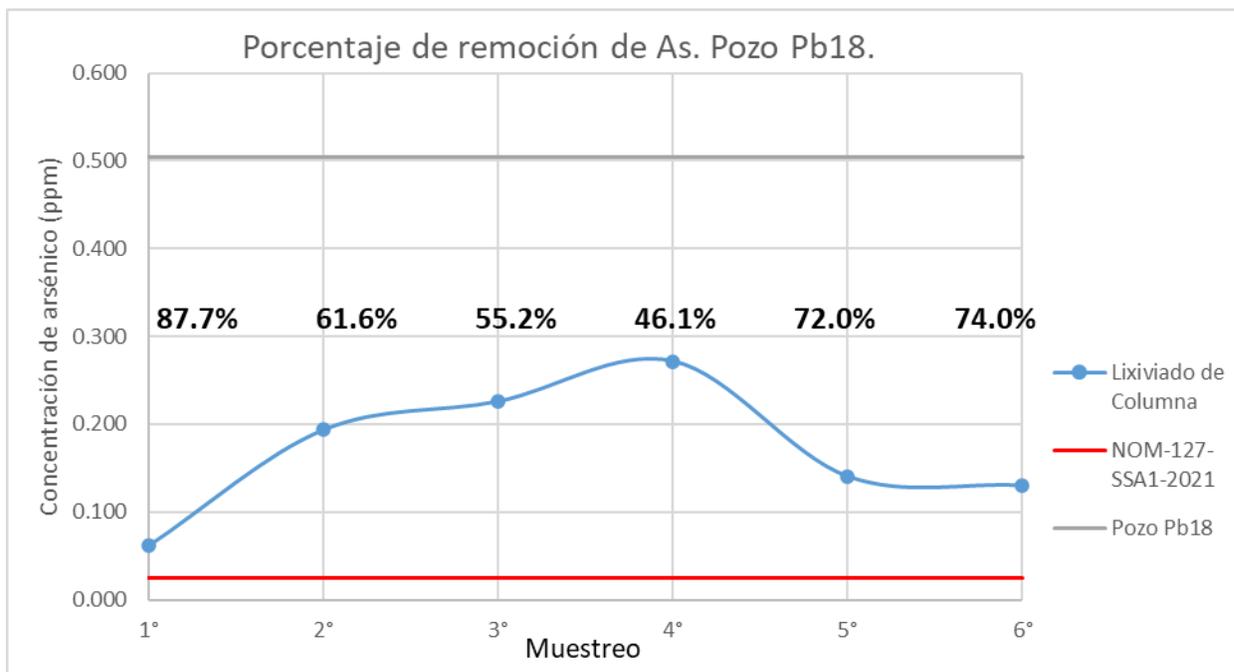


Figura 17. Concentraciones de As de los lixiviados pertenecientes a la columna de percolación para el tratamiento de agua del pozo Pb18. Se incluyen los porcentajes de remoción de As para cada muestreo.

De acuerdo con la Figura 17, es posible deducir que, aunque no se logra reducir la concentración de As por debajo de la norma oficial mexicana, la efectividad de la columna de percolación se refleja en porcentajes de remoción mayores al 46% de As (0.232 ppm) en todas las muestras.

Experimentos en lote con carbonato de calcio

Sobrenadantes

Los sobrenadantes obtenidos de los experimentos en lote, después de 24 h de interacción solución-carbonato de calcio, fueron analizados. Los resultados de los parámetros fisicoquímicos se expresan en la Tabla 32. De igual manera, se determinaron las concentraciones de los sobrenadantes y se obtuvo el cálculo de fuerza iónica; los resultados son reportados en la Tabla 33.

Muestra	pH	<i>k</i> (μS/cm)	Eh (mV)
5 ppm	7.34	128.1	272.1
50 ppm	7.52	230	296.1
300 ppm	7.94	829	322.4
12,000 ppm	9.05	19700	275.8
NOM-127 SSA1-2021	6.5 - 8.5		

Tabla 32. Parámetros fisicoquímicos para cada una de las pruebas en lote. En color rojo se expresan los parámetros que sobrepasan el límite permisible de acuerdo con la NOM-127-SSA1-2021.

Muestra	CO ₃ ²⁻	HCO ₃ ⁻	Na ⁺	Ca ²⁺	As _{TOTAL}	HAsO ₄ ²⁻	Balance iónico	I (mol/l)
	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	ppm	mg/l		
5 ppm	0	73	4.1	23	1.3	2.43	4%	0.002
50 ppm	24	49	34.1	23	37.5	70.04	1%	0.004
300 ppm	30	275	198.7	49	292.3	545.92	9%	0.018
12,000 ppm	570	9028	7490	72	11700	21851.92	20%	0.583
NOM-127 SSA1-2021	500*	500*	200	500*	0.025			

Tabla 33. Concentraciones para cada uno de los sobrenadantes de las pruebas en lote, balance iónico y cálculo de fuerza iónica. En color rojo se expresan las concentraciones que sobrepasan el límite permisible de acuerdo con la NOM-127-SSA1-2021. *Valores permisibles de acuerdo con la NOM-127-SSA1-2021 para dureza total (como mg/L de CaCO₃).

Con base en los resultados de la Tabla 32 podemos ver que la conductividad eléctrica es congruente con el aumento de la concentración de As, que también se refleja en los resultados de la fuerza iónica expresados en la Tabla 33.

De acuerdo con las concentraciones de As de los sobrenadantes, podemos calcular el porcentaje de remoción para cada una de las muestras. Los porcentajes se muestran en la Tabla 34.

As (ppm)	As _{Final} (ppm)	% de remoción
5	1.3	74
50	37.5	25
300	292.3	2.6
12000	11700	2.5

Tabla 34. Porcentajes de remoción de arsénico para pruebas en lote.

La Tabla 34 muestra los porcentajes de remoción de arsénico. Para la muestra con 5 ppm iniciales, se obtiene un 74% de remoción; la muestra con 50 ppm, tiene un 25%; y, la muestra con 300 ppm, tiene un 2.6% de remoción. La muestra con 12,000 ppm presenta un porcentaje de remoción 2.5%.

Modelación

Con base en los resultados de la Tabla 32 y la Tabla 33 se realizaron los *Diagramas de Pourbaix* con el programa *HSC Chemistry 9.3.0*. Los *Diagramas Eh vs pH* se presentan en el Anexo VII. Los resultados obtenidos son:

Para la muestra con 5 ppm de As, las especies presentes son: HAsO_4^{2-} , Ca^{2+} , HCO_3^- y NaAsO_4^{2-} .

Para la muestra con 50 ppm de As, las especies presentes son: HAsO_4^{2-} , $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, y NaAsO_4^{2-} .

Para la muestra con 300 ppm de As, las especies presentes son: HAsO_4^{2-} , $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, y NaAsO_4^{2-} .

Para la muestra con 12000 ppm de As, las especies presentes son: NaAs_3O_8 , $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ y CaAsO_4^- .

Basándose en los resultados presentados en la Tabla 32 y la Tabla 33, se calcularon los índices de saturación con el programa *PHREEQC* 3.7.3, utilizando la base de datos *wateq4f*. Los resultados de la modelación se presentan en el Anexo VIII. Las especies con sobresaturación son:

Para la muestra con 5 ppm de As, no hay especies con índices de saturación mayores a cero.

Para la muestra con 50 ppm de As, no hay especies con índices de saturación mayores a cero.

Para la muestra con 300 ppm de As, las especies son: aragonito y calcita.

Para la muestra con 12,000 ppm de As, las especies son: aragonito, calcita y $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Tomando en cuenta los mismos resultados presentados en la Tabla 32 y la Tabla 33, se calcularon los índices de saturación ahora con el programa *Visual MINTEQ* 3.1. Los resultados de la modelación se presentan en el Anexo IX. Las especies con sobresaturación son:

Para la muestra con 5 ppm de As, no hay especies con índices de saturación mayores a cero.

Para la muestra con 50 ppm de As, no hay especies con índices de saturación mayores a cero.

Para la muestra con 300 ppm de As, no hay especies con índices de saturación mayores a cero.

Para la muestra con 12,000 ppm de As, las especies son: aragonito, calcita, $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}(\text{s})$, $\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{s})$ y vaterita. Se ajustó la concentración de As a 11,000 mg/L para no generar error en la modelación.

Residuos sólidos (DRX) y (FRX)

A continuación, Figura 18, Tabla 35 y Tabla 36, se presentan los resultados de DRX de los residuos de la Muestra 4 (12,000 ppm de As).

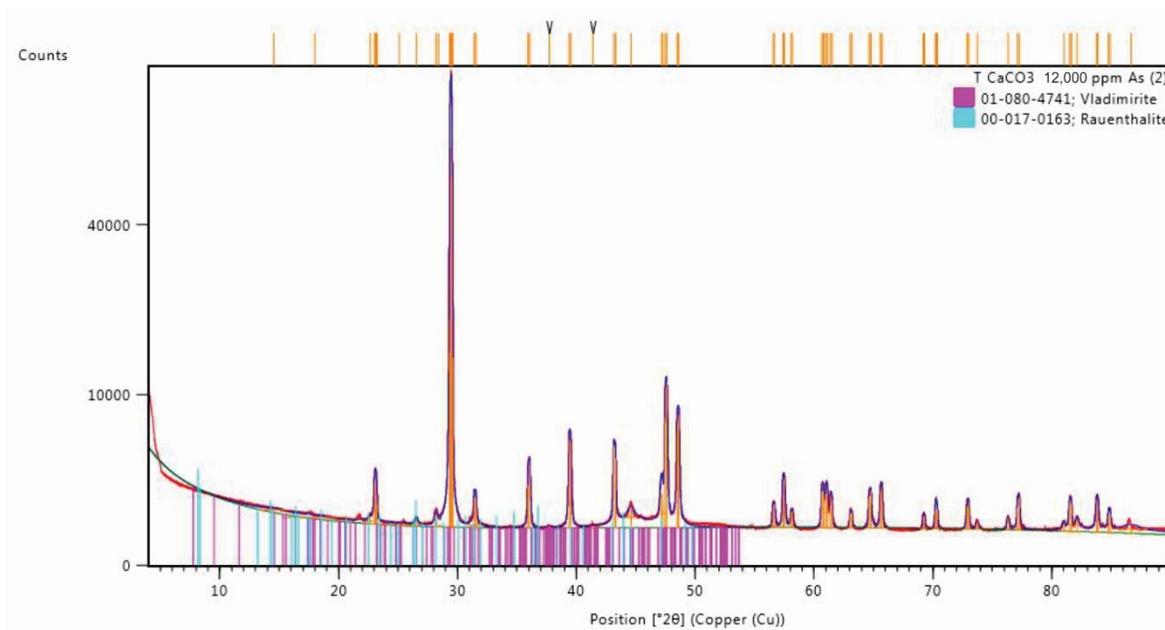


Figura 18. Difractograma de Muestra 4.

Muestra	Fases identificadas	Fichas PDF	Semicuant (RIR)
Muestra 4 (12,000 ppm de As)	Calcita: CaCO_3	ICSD 98 004 0548	96
	Vladimirita: $\text{Ca}_5(\text{AsO}_3\text{OH})_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot 5(\text{H}_2\text{O})$	ICDD 01 080 4741	4
	o Rauenthalita: $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 10(\text{H}_2\text{O})$	ICDD 00 017 0165	

Tabla 35. [Resultados de los análisis de identificación de fases de la Muestra 4 por difracción de rayos X.](#)

Código de referencia	Fórmula Química
ICDD 01-080-4741	$\text{Ca}_4(\text{AsO}_4)_2(\text{AsO}_3(\text{OH}))(\text{H}_2\text{O})_4$
ICDD 00-017-0163	$\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
ICDD 00-030-1171	NaCaAsO_4
ICDD 00-035-0569	$\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
ICDD 00-039-0010	$\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$
ICDD 01-076-1635	$\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$
ICDD 01-076-1636	$\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
ICDD 01-080-4741	$\text{Ca}_4(\text{AsO}_4)_2(\text{AsO}_3(\text{OH}))(\text{H}_2\text{O})_4$

Tabla 36. Posibles arsenatos de calcio de la Muestra 4.

De acuerdo con la Figura 18, Tabla 35 y Tabla 36, la Muestra 4 (12,000 ppm As) presenta como fase mayoritaria la calcita (CaCO_3) como era de esperarse; sin embargo, se presenta una segunda fase que no es posible de identificar mediante esta técnica. Se podría tratar de vladimirita ($\text{Ca}_4(\text{AsO}_4)_2(\text{AsO}_3\text{OH}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), rauenthalita ($\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), johnbaumita ($\text{Ca}_5(\text{AsO}_4)_3\text{OH}$) o phaunouxita ($\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$), entre otros.

En la Tabla 37 se presentan los resultados de FRX obtenidos para los cuatro residuos sólidos: Muestra 1 (5 ppm de As), Muestra 2 (50 ppm de As), Muestra 3 (300 ppm de As) y Muestra 4 (12,000 ppm de As).

	SiO_2	Al_2O_3	MnO	MgO	CaO	Na_2O	P_2O_5	SO_3	As_2O_3	Suma
Muestra	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
1	0.0411	0.0151	0.1014	0.0227	99.7807	<0.03	0.0111	0.0183	0.0092	99.9996
2	0.0323	0.011	0.1133	0.0281	99.6161	<0.03	0.0113	0.0193	0.0392	99.8706
3	0.0382	0.0092	0.1005	<0.01	99.7402	<0.03	0.0107	0.0163	0.0538	99.9689
4	0.0333	0.0076	0.1056	<0.01	98.414	0.5153	0.0119	0.0194	0.893	100.0001

Tabla 37. Resultados del análisis químico semi-cuantitativo por Fluorescencia de Rayos X, considerando sin pérdida por calcinación, para cada muestra.

De acuerdo con los resultados de $\% \text{As}_2\text{O}_3$ reportados de los residuos sólidos (véase Tabla 37), se calculan los mg/kg de As; posteriormente, se considera la pérdida por calcinación, y este valor se multiplica por la masa inicial de carbonato de calcio (20 g) para obtener los mg de As presentes en los residuos sólidos. Para calcular el

porcentaje de remoción, se comparan los mg de As presentes en los residuos sólidos respecto a los mg de As presentes en cada disolución. En la Tabla 38 se presentan los resultados.

	Disoluciones		Carbonato de Calcio						Remoción
	Na ₂ HAsO ₄ •7H ₂ O	As	As ₂ O ₃	As	As	As*	CaCO ₃	As	
Muestra	mg	mg	%	%	mg/kg	mg/kg	kg	mg	%
1	2.1	0.5	0.0092	0.0070	70	34	0.02	0.6769	134
2	20.8	5.0	0.0392	0.0297	297	144	0.02	2.8841	58
3	124.9	30.0	0.0538	0.0407	407	198	0.02	3.9583	13
4	4997.3	1200.0	0.893	0.6764	6764	3285	0.02	65.7014	5

Tabla 38. Porcentajes de remoción basados en el análisis químico semi-cuantitativo por Fluorescencia de Rayos X. *Valores que incluyen pérdida por calcinación.

Con base en la Tabla 38, podemos observar que la Muestra 1 (5 ppm de As) presenta un porcentaje de remoción mayor al 100% (en color rojo), el cual estaría asociado a un error, propio de esta técnica analítica, que es inversamente proporcional a la concentración de As.

Comparación de difractogramas

Columna de sulfatos 240 ppm y As 1.2 ppm (Sosa, 2019)

De acuerdo con Sosa, 2019, se trabajó una columna de percolación, nombrada Columna J, para una solución de entrada con 1.2 ppm de As y 240 ppm de SO₄²⁻. Se tomaron 10 g aproximadamente de la parte superior de la columna posterior a los experimentos de remoción (18 semanas) y se analizaron mediante DRX. En la Figura 19, Tabla 39 y Tabla 40 se presentan los resultados.

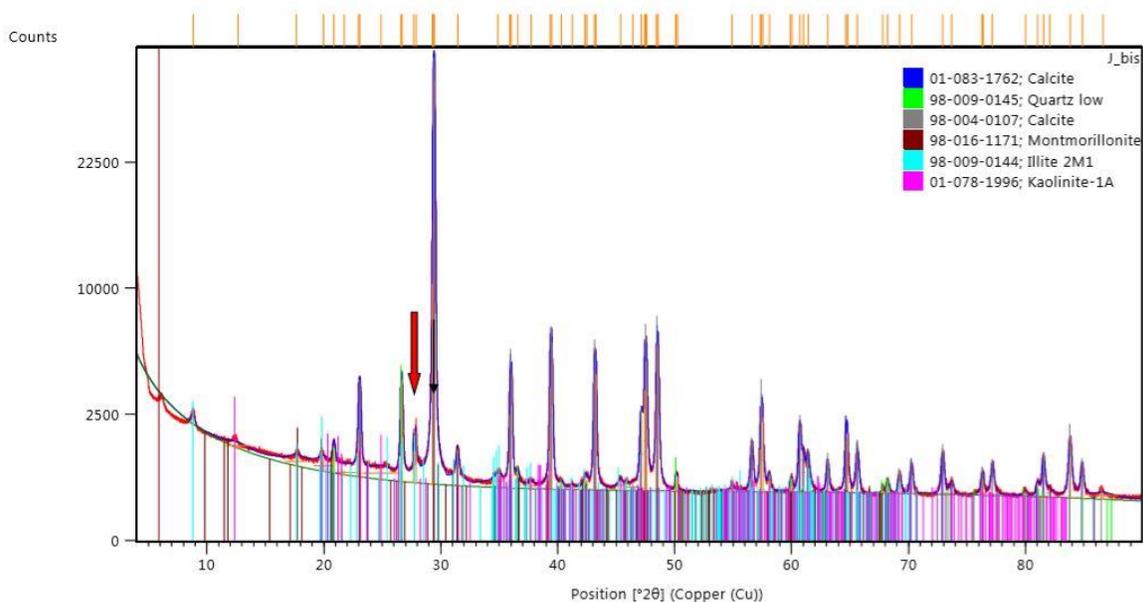


Figura 19. Difractograma de Columna J (As 1.2 ppm y SO₄²⁻ 240 ppm). La flecha roja apunta a un posible arsenato hidratado de calcio, en proporción inferior al 3%, que no se ha podido cuantificar y que no estaba presente en la roca caliza original.

Muestra	Fases identificadas	Fichas PDF	Semicuant (RIR)
Columna J (1.2 ppm As y 240 ppm SO ₄ ²⁻)	Calcita: CaCO ₃	ICSD 98 015 8258	90.5
	Cuarzo: SiO ₂	ICSD 98 015 4289	4.6
	Filosilicatos a ~14Å pbb de tipo esmectita	ICSD 98 016 1171	1.6
	Filosilicatos a ~10Å pbb de tipo mica-ilita	ICSD 98 009 0144	2.4
	Filosilicatos a ~7Å pbb de tipo caolinita	ICDD 01 078 1996	0.9

Tabla 39. [Resultados de los análisis de identificación de fases de la Columna J por difracción de rayos X.](#)

Código de referencia	Fórmula Química
ICDD 00-017-0163	$\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
ICDD 00-027-0664	NaCaAsO_4
ICDD 00-030-1172	$\text{NaCaAsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
ICDD 00-033-0265	$\text{Ca}_5(\text{AsO}_4)_3(\text{OH})$
ICDD 00-041-0581	$\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$
ICDD 01-073-1298	$\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$
ICDD 01-080-4740	$\text{Ca}_4(\text{AsO}_4)_2(\text{AsO}_3(\text{OH}))(\text{H}_2\text{O})_4$
ICDD 01-080-7974	$\text{NaCa}(\text{AsO}_4)$
ICSD 98-026-2123	$\text{As}_7\text{Ca}_1\text{Na}_1\text{O}_4$
ICDD 00-017-0163	$\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
ICDD 00-035-0569	$\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
ICDD 01-076-1636	$\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_{10}$
ICSD 98-003-6047	$\text{H}_2\text{OAs}_2\text{Ca}_3\text{O}_{18}$

Tabla 40. [Posibles fases de arsénico de la Columna J.](#)

Basándose en la Figura 19, Tabla 39 y Tabla 40, se pueden corroborar las mismas fases minerales principales para la roca caliza de la Columna J y para la roca caliza original (calcita, cuarzo, montmorillonita, illita y caolinita); sin embargo, aparecen unas fases que contienen arsénico y que no ha sido posible identificarlas. Cabe mencionar que no se ha detectado yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$), y que no se descarta una fase como rejalgar (As_4S_4).

Roca caliza original vs rocas calizas de columnas de percolación

A continuación (véase Figura 20 y Figura 21), se presenta la comparación de los difractogramas para las muestras A (roca caliza original), J (roca caliza de columna de percolación para solución de As 1.2 ppm y SO_4^{2-} 240 ppm), O (roca caliza de columna de percolación para solución de As 100 ppm) y P (roca caliza de columna de percolación para solución de As 100 ppm y HCO_3^- 300 ppm).

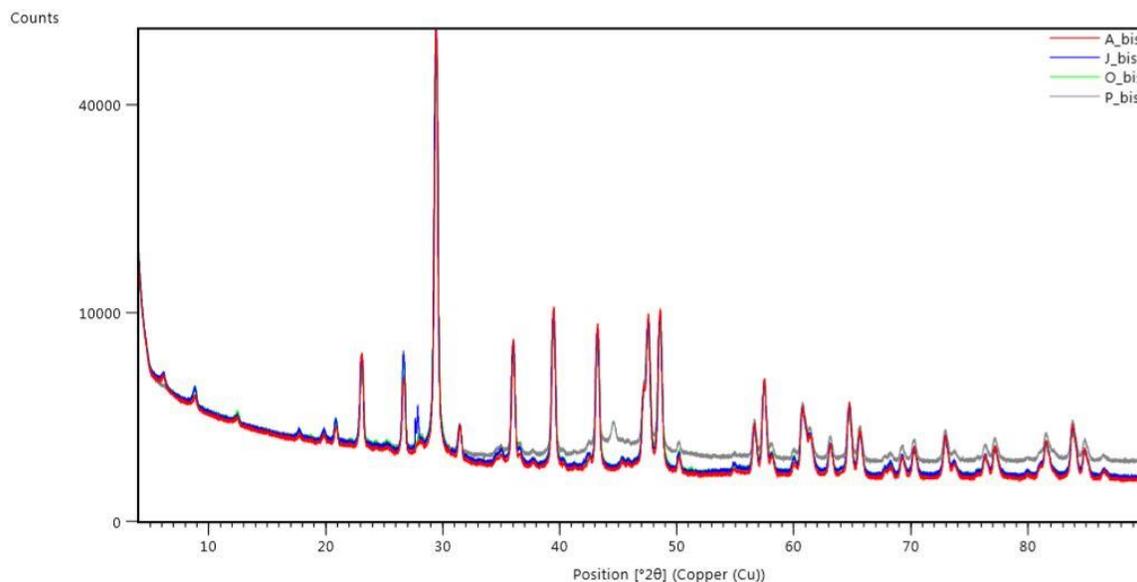


Figura 20. Comparación de difractogramas para Muestra A, J, O y P.

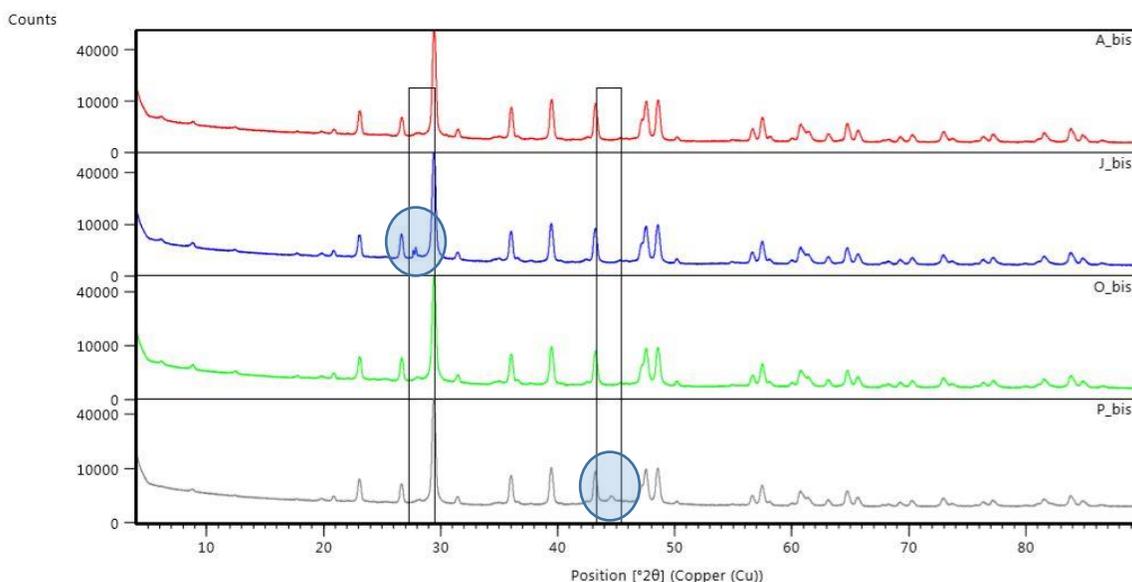


Figura 21. Comparación de difractogramas alineados para Muestra A, J, O y P. Nótese que las muestras J (primer rectángulo, de izquierda a derecha) y P (segundo rectángulo, de izquierda a derecha) presentan una fase, a diferencia de las demás muestras.

En el primer rectángulo de la Figura 21, de izquierda a derecha, se pueden distinguir fases presentes únicamente en la Muestra J y que no han podido ser identificadas. En el segundo rectángulo, se observa una fase que se encuentra únicamente en la Muestra P, la cual podría corresponder a ciertos arsenatos de calcio.

Roca caliza de columna de percolación vs residuo sólido de experimento en lote

A continuación (Figura 22), se presenta la comparación de los difractogramas para las muestras P (roca caliza de columna de percolación para solución de As 100 ppm y HCO_3^- 300 ppm) y T (residuo sólido de carbonato de calcio utilizado en proceso batch/en lote para solución de As 12,000 ppm).

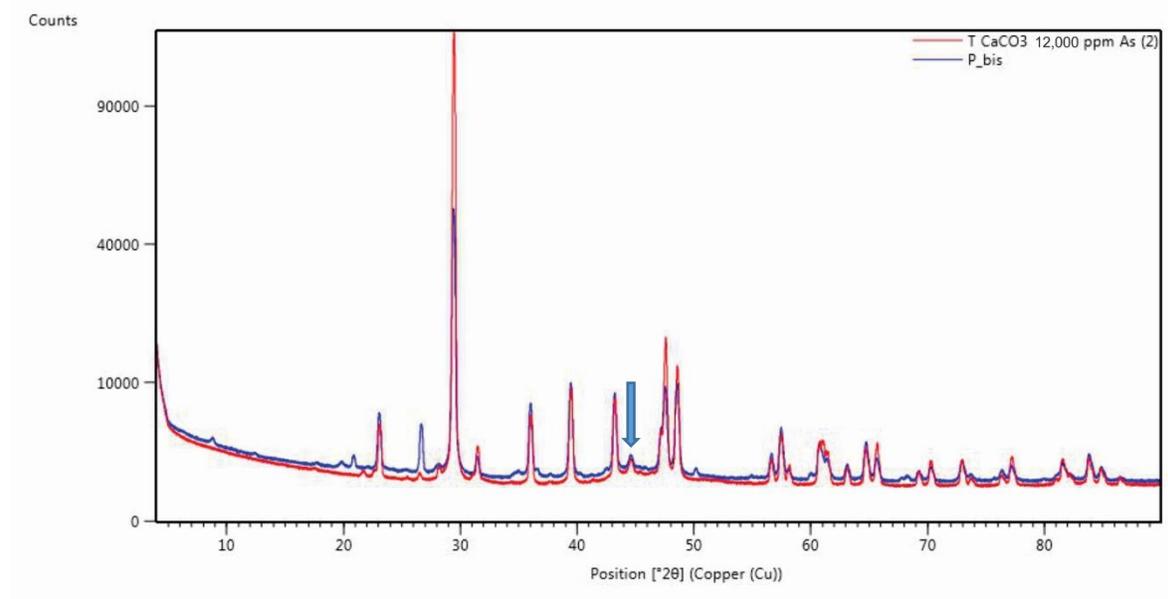


Figura 22. Comparación de difractogramas para Muestra P y T.

Resulta interesante la comparación entre la Muestra P y la Muestra T (véase Figura 22, flecha azul), ya que, con la salvedad del cuarzo y las arcillas presentes en la muestra natural (Muestra P: montmorillonita, illita y caolinita), la fase que precipita en ambas muestras parece ser la misma. No fue posible identificarla con esta técnica analítica.

Espectroscopía de absorción de rayos X (XAS)

Análisis de componentes principales (*Principal Component Analysis, PCA*)

Este análisis permite conocer cuáles y cuántos estándares están presentes en la(s) muestra(s) problema, y el porcentaje composicional de cada uno de ellos. Este estudio se realizó mediante el programa de cómputo *ATHENA: XAS Data Processing*.

Para conocer los componentes presentes en los residuos pertenecientes a las columnas de percolación se dividieron las muestras en grupos de acuerdo a los iones presentes en el proceso de filtración. En la Tabla 41 se muestra la conformación de los grupos para el análisis.

		Tratamiento			
Grupo	Muestra	Elemento	Concentración (ppm)	Ion	Concentración (ppm)
1	C	As	1.2	F ⁻	2.6
1	D	As	1.2	F ⁻	5.2
1	E	As	1.2	Cl ⁻	10
1	F	As	1.2	Cl ⁻	100
1	O	As	100	-	-
Grupo 2					
2	I	As	1.2	SO ₄ ²⁻	80
2	J	As	1.2	SO ₄ ²⁻	240
Grupo 3					
3	K	As	1.2	HCO ₃ ⁻	30
3	P	As	100	HCO ₃ ⁻	300

Tabla 41. Conformación de grupos para el análisis de componentes principales.

Grupo 1 (sin iones interferentes)

Con la finalidad de conocer la especiación del Grupo 1, es preciso realizar en primer lugar el análisis de componentes principales para determinar el número de espectros de referencia necesarios para simular los espectros experimentales.

Como se puede observar en la Tabla 41, el Grupo 1 está conformado por muestras cuyos iones no son interferentes al proceso de remoción de arsénico por parte de la roca caliza: fluoruro, cloruro o ningún anión coexistente.

En la Tabla 42 se presenta el número de componentes que describen este primer grupo de muestras y su respectiva varianza de cada uno de ellos.

Performed PCA using normalized $\mu(E)$			
Number of components:		5 spectra	
Number of observations:		159 data points	
	Eigenevalues	Variance	Cumulative V
1	4.956452	0.991290	0.991290
2	0.043042	0.008608	0.999898
3	0.000239	0.000048	0.999946
4	0.000141	0.000028	0.999974
5	0.000127	0.000025	0.999999

Tabla 42. Componentes principales (Grupo 1).

La Tabla 42 nos indica que con un solo componente significativo se logra explicar el conjunto de los datos experimentales, ya que su varianza relativa es 4.96 (El número máximo de componentes es igual al número de espectros). Este componente mayoritario explica el 99.1% de las muestras. El segundo componente describe los datos experimentales en un 0.9%. Dicho esto, con dos componentes significativos es posible explicar el conjunto de muestras que conforman el Grupo 1.

Grupo 2 (con ion sulfato)

Para conocer la especiación del Grupo 2, se realizó el análisis de componentes principales para determinar el número de espectros de referencia necesarios para simular los espectros experimentales.

Como se puede observar en la Tabla 41, el Grupo 2 está conformado por muestras cuyo ion interferente al proceso de remoción de arsénico por parte de la roca caliza es el sulfato (SO_4^{2-}).

En la Tabla 43 se presenta el número de componentes que describen este segundo grupo de muestras y su respectiva varianza.

Performed PCA using normalized mu(E)			
Number of components:		4 spectra	
Number of observations:		159 data points	
	Eignevalues	Variance	Cumulative V
1	3.998885	0.999721	0.999721
2	0.001115	0.000279	1.000000
3	-0.000000	-0.000000	1.000000
4	-0.000000	-0.000000	1.000000

Tabla 43. Componentes principales (Grupo 2).

La Tabla 43 nos indica que un solo componente significativo logra explicar el conjunto de los datos experimentales, ya que su varianza relativa es 3.99. Cabe señalar que el número de componentes es cuatro debido a que se analizaron los espectros por duplicado. Este componente mayoritario alcanza a explicar el 99.97% de las muestras. Existe un segundo componente que describe los datos experimentales en un porcentaje de 0.03%. Únicamente con dos componentes significativos es posible explicar el conjunto de muestras que conforman el Grupo 2.

Grupo 3 (con ion bicarbonato)

Para conocer la especiación del Grupo 3, se realizó el análisis de componentes principales, de tal modo se determinó el número de espectros de referencia necesarios para simular los espectros experimentales de las muestras del Grupo 3.

Como se puede observar en la Tabla 41, el Grupo 3 está conformado por muestras cuyo ion interferente al proceso de remoción de arsénico por parte de la roca caliza: es el ion bicarbonato (HCO_3^-).

En la Tabla 44 se presenta el número de componentes que describen este tercer grupo de muestras.

Performed PCA using normalized mu(E)			
Number of components:		4 spectra	
Number of observations:		159 data points	
	Eigenevalues	Variance	Cumulative V
1	3.999640	0.999910	0.999910
2	0.000360	0.000090	1.000000
3	0.000000	0.000000	1.000000
4	0.000000	0.000000	1.000000

Tabla 44. Componentes principales (Grupo 3).

La Tabla 44 nos indica que un solo componente significativo logra explicar el conjunto de los datos experimentales ya que su varianza relativa es 3.99 (El número de componentes es cuatro debido a que se analizaron los espectros por duplicado). Este componente mayoritario alcanza a explicar el 99.99% de las muestras. Existe un segundo componente, que describe los datos experimentales en un porcentaje de 0.01%. Únicamente con dos componentes significativos es posible explicar el conjunto de muestras que conforman el Grupo 3.

Transformación de objetivos (*Target Transformation, TT*)

Después de obtener el resultado del análisis de componentes principales, es posible realizar la transformación de objetivos que permite relacionar los componentes principales con los estándares disponibles. A continuación, se enlistan los estándares con los que se trabajó:

1.- Minerales de arsénico, tales como: escorodita $[\text{Fe}^{3+}\text{AsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$, arseniosiderita $[\text{Ca}_2\text{Fe}^{3+}_3(\text{AsO}_4)_3\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$, farmacosiderita $[\text{K}(\text{Fe}^{3+})_4(\text{AsO}_4)_3(\text{OH})_4 \cdot 6-7\text{H}_2\text{O}]$, beudantita $[\text{Pb}(\text{Fe}^{3+})_3(\text{AsO}_4)(\text{SO}_4)(\text{OH})_6]$, kankita $[\text{FeAsO}_4 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}]$, arsenolita $[\text{As}_2\text{O}_3]$, adamita $[\text{Zn}_2\text{AsO}_4\text{OH}]$, austinita $[\text{CaZnAsO}_4(\text{OH})]$, clinoclasa $[\text{Cu}_3\text{AsO}_4(\text{OH})_3]$, olivenita $[\text{Cu}_2\text{AsO}_4(\text{OH})]$, bukovskyita $[\text{Fe}^{2+}_2(\text{AsO}_4)(\text{SO}_4)(\text{OH}) \cdot 7(\text{H}_2\text{O})]$, rejalgar $[\text{As}_4\text{S}_4]$ y oropimente $[\text{As}_2\text{S}_3]$.

2.- Compuestos modelo, generados en laboratorio utilizando CaCO_3 (grado reactivo), a saber: residuos sólidos de pruebas en lote con soluciones de arsénico de 50, 300 y 12,000 ppm de As (muestra R, S y T (véase Tabla 32)). La única muestra que no se incluyó fue con 5 ppm de As (muestra Q (véase Tabla 32)) por su baja concentración.

3.- Arsenato de sodio heptahidratado, sustancia química utilizada en columnas de percolación y pruebas en lote: $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

4.- Un oxihidróxido férrico, este mineral de hierro fue utilizado para la retención de arsénico (véase Loredo-Portales *et al.*, 2017): ferrihidrita $[(\text{Fe}^{3+})_{4-5}(\text{OH},\text{O})_{12}]$.

Mediante estos estándares se realizó la identificación individual de los espectros que explican el conjunto de muestras que conforma cada Grupo.

Cabe mencionar que se tiene una lista de posibles especies químicas para arsénico (basada en estudios previos y bibliografía); sin embargo, no se cuenta con la totalidad de los espectros para su identificación. La lista de estas especies se encuentra en el Anexo XI.

Grupo 1 (sin iones interferentes)

La transformación de objetivos realizada en el Grupo 1 comprobó la probabilidad de explicar la varianza de este grupo con cada uno de los espectros estándar disponibles. La identificación de los estándares en orden de probabilidad de 0 a 1 se enlista la Tabla 45, donde el valor 1 representa una mayor probabilidad.

Grupo 1	
Estándar	Valor
R (CaCO_3 -As 50 ppm)	1
S (CaCO_3 -As 300 ppm)	1
T (CaCO_3 -As 12000 ppm)	0.75
U ($\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)	0.75
Ferrihidrita	0.5

Tabla 45. Probabilidad de espectros estándar (Grupo 1).

En la Tabla 45 se puede observar que no están presentes todos los estándares físicos disponibles, pues únicamente se enlistan los estándares que: (1) resultaron con una mayor probabilidad y (2) poseen razones para ser considerados sospechosos (en el caso de la ferrihidrita, al ser un oxi-hidróxido de hierro empleado para retener arsénico, podría representar el arsénico retenido por oxi-hidróxidos férricos presentes en la roca caliza nativa, recordemos que los análisis por Fluorescencia de Rayos X indicaron la presencia de Fe). La elaboración de la Tabla 45 para discernir cuál de los estándares es el componente mayoritario es un valor subjetivo basado en los resultados de la transformación de objetivos con cada estándar físico disponible. El menor espectro residual, obtenido de la comparación entre el espectro resultante de las muestras (Grupo 1) y el espectro de cada estándar, adquiere un valor de 1 y se le considera un componente principal.

A continuación, se presentan los resultados de la transformación de objetivo para la muestra R y la muestra S (véase Figura 23 y Figura 24).

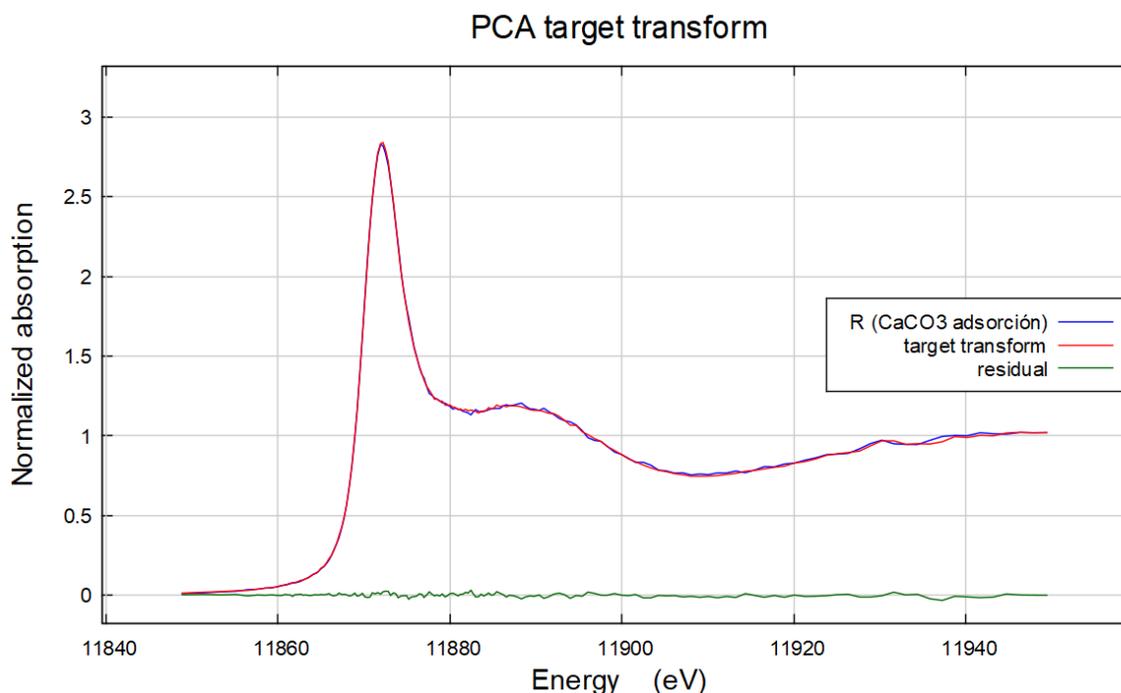


Figura 23. Transformación de objetivo con muestra R (Grupo 1).

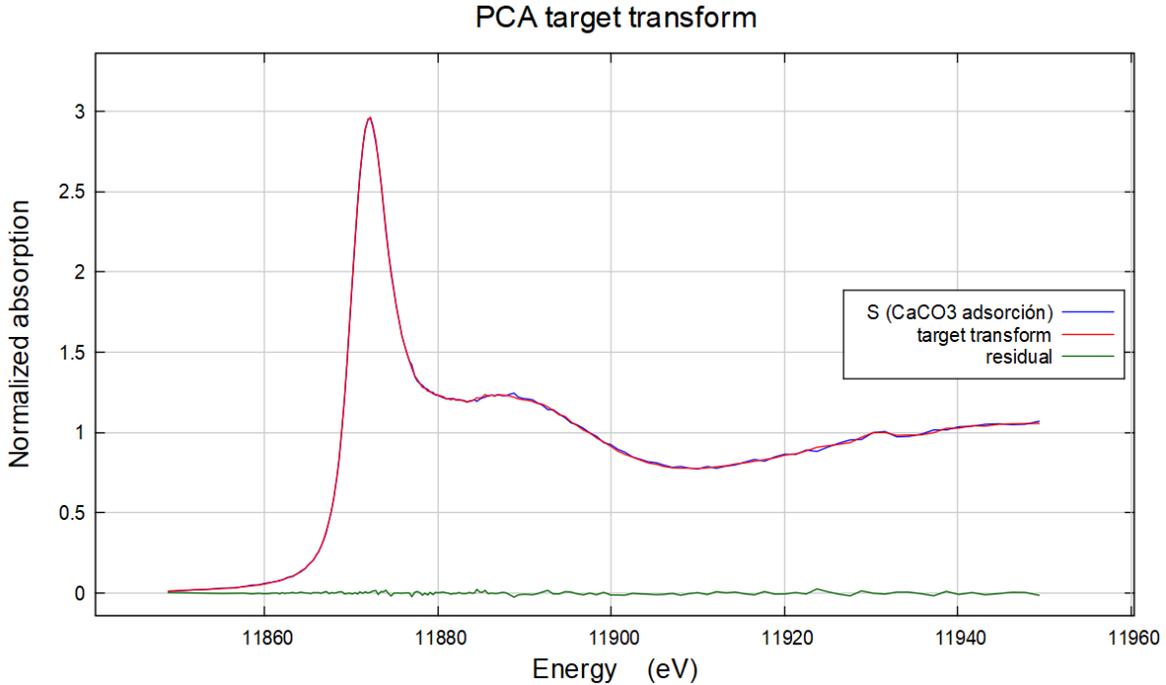


Figura 24. Transformación de objetivo con muestra S (Grupo 1).

De acuerdo con la Figura 23 y la Figura 24, se puede observar que la muestra R y la muestra S son idénticas al espectro conformado por el Grupo 1 (véase el espectro residual mínimo para ambos casos, que aparece en color verde), lo que indica que en definitiva pueden ser consideradas como componentes principales. Estos estándares de referencia, a saber, la muestra R y la muestra S, son especies probables del Grupo 1.

Los resultados de la transformación de objetivos para la muestra T, la muestra U y la ferrihidrita, se presentan en el Anexo XII.

Grupo 2 (con ion sulfato)

La transformación de objetivos realizada en el Grupo 2, comprobó la probabilidad de explicar la varianza de este grupo con cada uno de los espectros estándar disponibles. La identificación de los estándares en orden de probabilidad de 0 a 1 se enlista la Tabla 46, donde el valor 1 representa una mayor probabilidad.

Grupo 2	
Estándar	Valor
R (CaCO ₃ -As 50 ppm)	1
S (CaCO ₃ -As 300 ppm)	1
T (CaCO ₃ -As 12000 ppm)	0.75
U (Na ₂ HAsO ₄ *7H ₂ O)	0.75
Beudantita	0.25

Tabla 46. Probabilidad de espectros estándar (Grupo 2).

En la Tabla 46 se puede observar que no están presentes todos los estándares físicos disponibles, pues únicamente se enlistan los estándares que: (1) resultaron con una mayor probabilidad y (2) poseen razones para ser considerados sospechosos (en el caso de la beudantita, cuya fórmula es $Pb(Fe^{3+})_3(AsO_4)(SO_4)(OH)_6$, podría representar la competencia entre el sulfato y el arsenato al ser retenidos por oxi-hidróxidos de Fe presentes en la roca caliza nativa. Cabe mencionar que esta suposición podría no ser válida, pero es una primera aproximación para futuras investigaciones más detalladas respecto a este tema: la remoción del ion sulfato mediante roca caliza). La elaboración de la Tabla 46, para discernir cuál de los estándares es el componente mayoritario, es un valor subjetivo basado en los resultados de la transformación de objetivos con cada estándar físico disponible: el menor espectro residual, obtenido de la comparación entre el espectro resultante de las muestras (Grupo 2) y el espectro de cada estándar, adquiere un valor de 1 y se le considera un componente principal.

A continuación, se presentan los resultados de la transformación de objetivo para la muestra R y la muestra S (véase Figura 25 y Figura 26).

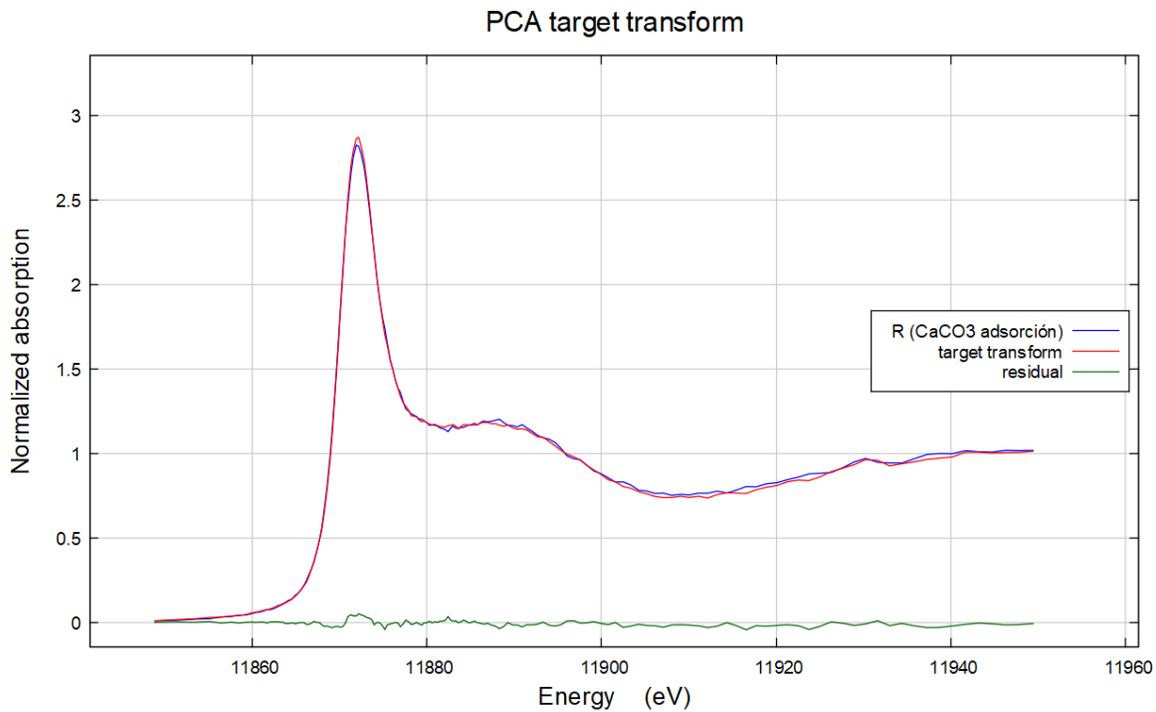


Figura 25. Transformación de objetivo con muestra R (Grupo 2).

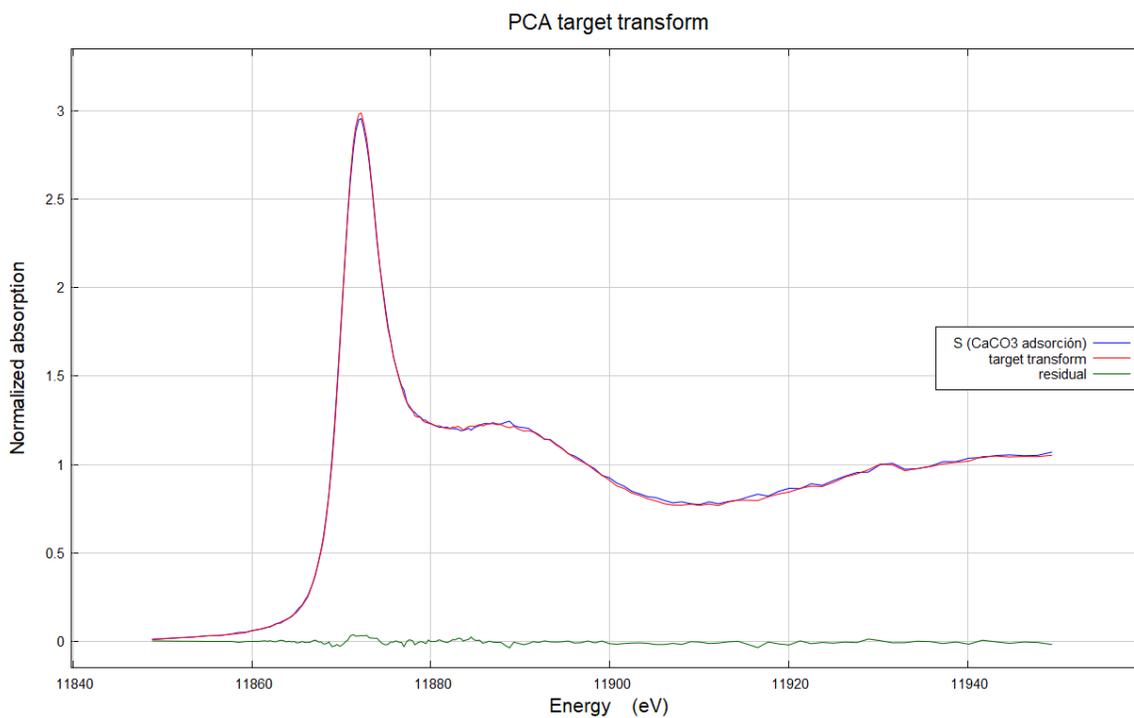


Figura 26. Transformación de objetivo con muestra S (Grupo 2).

De acuerdo con la Figura 25 y la Figura 26, se puede observar que la muestra R y la muestra S son casi idénticas al espectro conformado por el Grupo 2 (véase el espectro residual mínimo para ambos casos, que aparece en color verde, y cómo se traslapa la línea azul con la línea roja, lo que indica que la transformación objetivo se acopla con cada uno de los estándares), lo que indica que en definitiva pueden ser consideradas como componentes principales. Estos estándares de referencia, a saber, la muestra R y la muestra S, son especies probables del Grupo 2.

Los resultados de la transformación de objetivos para la muestra T, la muestra U y la beudantita, se presentan en el Anexo XIII.

Grupo 3 (con ion bicarbonato)

La transformación de objetivos realizada en el Grupo 3, comprobó la probabilidad de explicar la varianza de este grupo con cada uno de los espectros estándar disponibles. La identificación de los estándares en orden de probabilidad de 0 a 1 se enlista la Tabla 47, donde el valor 1 representa una mayor probabilidad.

Grupo 3	
Estándar	Valor
R (CaCO ₃ -As 50 ppm)	1
S (CaCO ₃ -As 300 ppm)	1
T (CaCO ₃ -As 12000 ppm)	0.75
U (Na ₂ HAsO ₄ *7H ₂ O)	0.75

Tabla 47. Probabilidad de espectros estándar (Grupo 3).

En la Tabla 47 se puede observar que no están presentes todos los estándares físicos disponibles, pues únicamente se enlistan los estándares que resultaron con las mayores probabilidades. La elaboración de la Tabla 47, para discernir cuál de los estándares es el componente mayoritario, es un valor subjetivo basado en los resultados de la transformación de objetivos con cada estándar físico disponible: el menor espectro residual, obtenido de la comparación entre el espectro resultante de las muestras (Grupo 3) y el espectro de cada estándar, adquiere un valor de 1 y se le considera un componente principal.

A continuación, se presentan los resultados de la transformación de objetivo para la muestra R y la muestra S (véase Figura 27 y Figura 28).

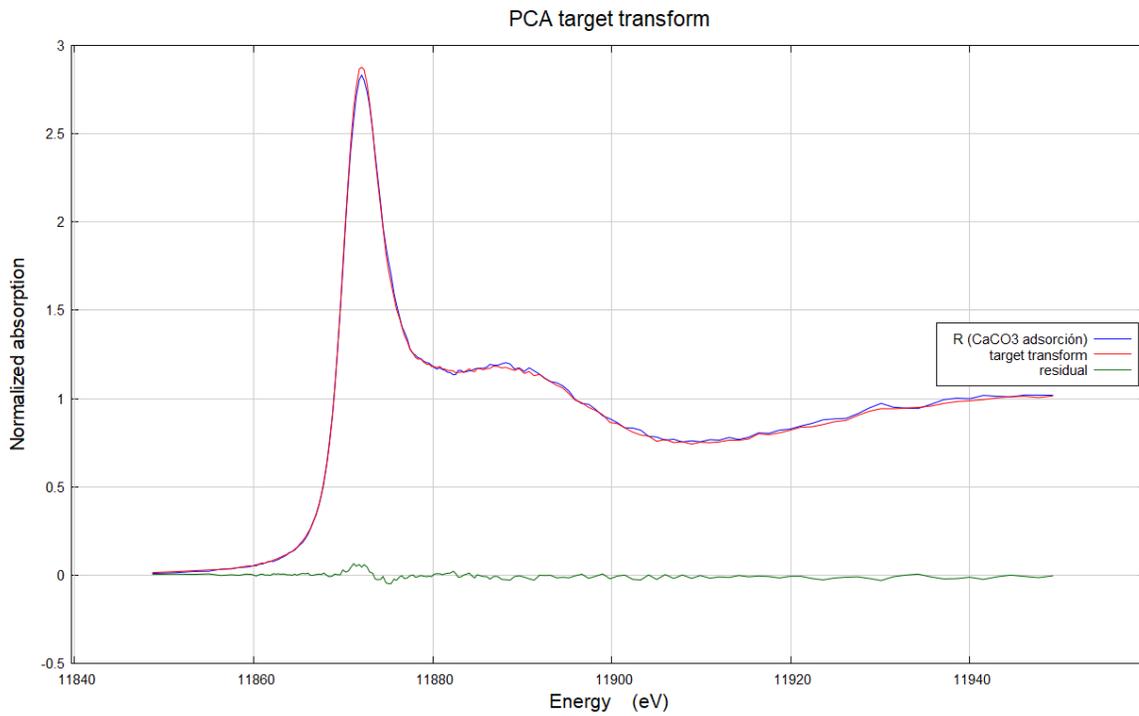


Figura 27. Transformación de objetivo con muestra R (Grupo 3).

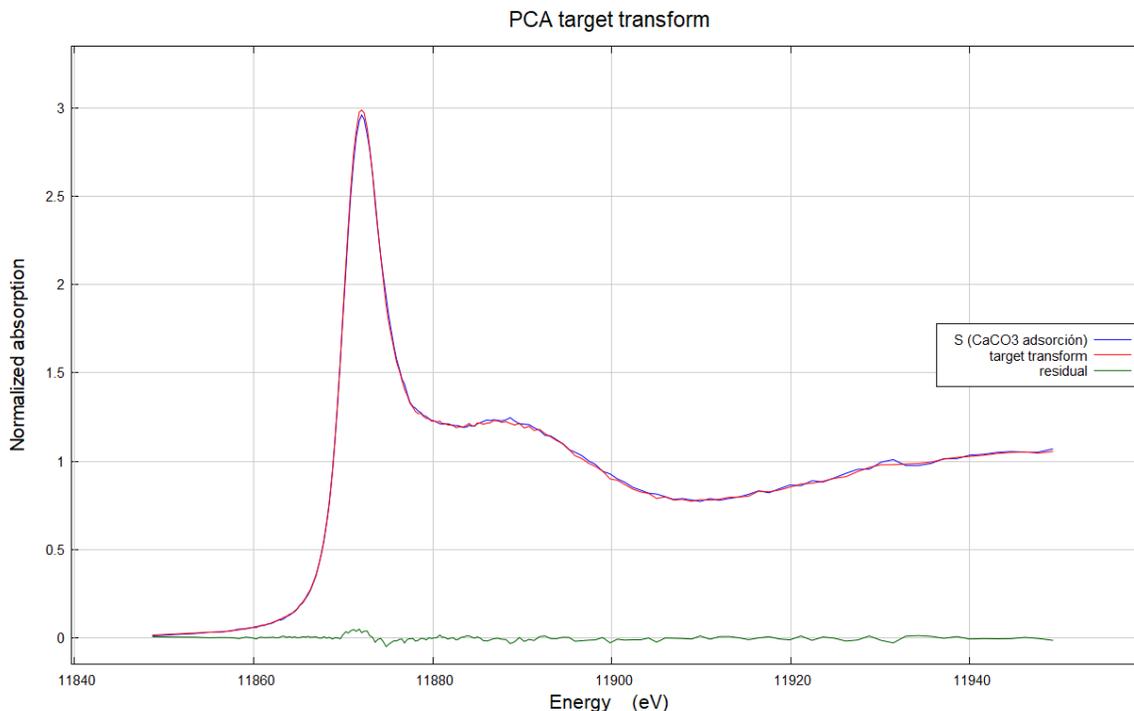


Figura 28. Transformación de objetivo con muestra S (Grupo 3).

De acuerdo con la Figura 27 y la Figura 28, se puede observar que la muestra R y la muestra S son casi idénticas al espectro conformado por el Grupo 3 (véase el espectro residual mínimo para ambos casos, que aparece en color verde, y cómo se traslapa la línea azul con la línea roja, lo que indica que la transformación objetivo se acopla con cada uno de los estándares), lo que indica que en definitiva pueden ser consideradas como componentes principales. Estos estándares de referencia, a saber, la muestra R y la muestra S, son especies probables del Grupo 3.

Los resultados de la transformación de objetivos para la muestra T y la muestra U se presentan en el Anexo XIV.

Ajuste de combinación lineal (*linear combination fitting, LCF*)

Para determinar cuantitativamente el porcentaje de las especies de cada grupo de muestras se utilizó el método de *ajuste de combinación lineal (LCF)*. Para su realización, se emplearon los estándares obtenidos en la *Transformación de*

Objetivos (Target Transformation, TT). El parámetro estadístico de bondad de ajuste utilizado fue el factor R (*R-factor*).

Muestra C (As y F⁻, 1.2 y 2.6 ppm respectivamente)

Los resultados del método de ajuste de combinación lineal para la muestra C se expresan en la siguiente tabla (véase Tabla 48). El ajuste de combinación lineal se realizó con dos estándares, R y S, con 50 ppm y 300 ppm de As, respectivamente.

	Estándares					
Muestra	%R	%S	%T	%F	Suma	R-factor
C (Grupo 1)	98.0		0.9	1.1	100	0.0006
C (Grupo 1)		98.5	0.0	1.5	100	0.0004

Tabla 48. Resultados de ajuste de combinación lineal (muestra C).

De acuerdo con la Tabla 48, se puede deducir que al usar el estándar R (CaCO₃ con 50 ppm de As), que refleja mejor la adsorción en comparación con el estándar S (CaCO₃ con 300 ppm de As), se obtiene un porcentaje composicional de la muestra del 98% de adsorción, 0.9% de precipitación (muestra T, CaCO₃ con 12000 ppm de As), y 1.1% asociado al hierro (ferrihidrita). El factor-R para ambos casos es menor a 0.02, lo que indica un modelo correcto. Las figuras que muestran los espectros ajustados para ambos casos se encuentran en el Anexo XV.

Muestra D (As y F⁻, 1.2 y 5.2 ppm respectivamente)

Los resultados del método de ajuste de combinación lineal para la muestra D se expresan en la siguiente tabla (véase Tabla 49). El ajuste de combinación lineal se realizó tomando dos casos: (1) empleando el estándar R (CaCO₃ con 50 ppm de As) y (2) empleando el estándar S (CaCO₃ con 300 ppm de As).

	Estándares					
Muestra	%R	%S	%T	%F	Suma	R-factor
D (Grupo 1)	95.6		0.0	4.4	100	0.0011
D (Grupo 1)		94.8	0.0	5.2	100	0.0009

Tabla 49. Resultados de ajuste de combinación lineal (muestra D).

Según la Tabla 49, al utilizar el estándar R (CaCO₃ con 50 ppm de As), que refleja mejor la adsorción al ser comparado con el estándar S (CaCO₃ con 300 ppm de As), se obtiene un porcentaje composicional de la muestra con un 95.6% de adsorción, 0% precipitación (muestra T, CaCO₃ 12000 ppm de As) y 4.4% relacionado al hierro (ferrihidrita). El factor-R para ambos casos es menor a 0.02, lo que indica un modelo correcto. Las figuras que muestran los espectros ajustados para ambos casos se encuentran en el Anexo XVI.

Muestra E (As y Cl⁻, 1.2 y 10 ppm respectivamente)

Los resultados del método de ajuste de combinación lineal para la muestra E se expresan en la siguiente tabla (véase Tabla 50). El ajuste de combinación lineal se realizó tomando dos casos: (1) empleando el estándar R (CaCO₃ con 50 ppm de As) y (2) empleando el estándar S (CaCO₃ con 300 ppm de As).

Muestra	Estándares				Suma	R-factor
	%R	%S	%T	%F		
E (Grupo 1)	92.0		0.0	8.0	100	0.0019
E (Grupo 1)		91.0	0.0	9.0	100	0.0016

Tabla 50. Resultados de ajuste de combinación lineal (muestra E).

De acuerdo con la Tabla 50, se puede deducir que ocupando el estándar R (CaCO₃ con 50 ppm de As), que refleja mejor la adsorción al ser comparado con el estándar S (CaCO₃ con 300 ppm de As), se obtiene un porcentaje composicional de la muestra con un 92% de adsorción, 0% precipitación (muestra T, CaCO₃ 12000 ppm de As) y 8.0% relacionado al hierro (ferrihidrita). El factor-R para ambos casos es menor a 0.02, lo que indica un modelo correcto. Las figuras que muestran los espectros ajustados para ambos casos se encuentran en el Anexo XVII.

Muestra F (As y Cl⁻, 1.2 y 100 ppm respectivamente)

Los resultados del método de ajuste de combinación lineal para la muestra F se expresan en la siguiente tabla (véase Tabla 51). El ajuste de combinación lineal se

realizó tomando dos casos: (1) empleando el estándar R (CaCO₃ con 50 ppm de As) y (2) empleando el estándar S (CaCO₃ con 300 ppm de As).

Muestra	Estándares					Suma	R-factor
	%R	%S	%T	%U	%Beudantita		
F (Grupo 1)	94.6		5.2	0.2		100	0.0187
F (Grupo 1)		92.7	6.0	1.3		100	0.0182

Tabla 51. Resultados de ajuste de combinación lineal (muestra F).

De acuerdo con la Tabla 51, se puede deducir que ocupando el estándar R (CaCO₃ con 50 ppm de As), que refleja mejor la adsorción al ser comparado con el estándar S (CaCO₃ con 300 ppm de As), se obtiene un porcentaje composicional de la muestra con un 94.6% de adsorción, 5.2% precipitación (muestra T, CaCO₃ 12000 ppm de As) y 0.2% relacionado al sodio (muestra U, Na₂HAsO₄*7H₂O). El factor-R para ambos casos es menor a 0.02, lo que indica un modelo correcto. Las figuras que muestran los espectros ajustados para ambos casos se encuentran en el Anexo XVIII.

Muestra I (As y SO₄²⁻, 1.2 y 80 ppm respectivamente)

Los resultados del método de ajuste de combinación lineal para la muestra I se presentan en la Tabla 52. El ajuste de combinación lineal se realizó tomando dos casos: (1) empleando el estándar R (CaCO₃ con 50 ppm de As) y (2) empleando el estándar S (CaCO₃ con 300 ppm de As).

Muestra	Estándares					Suma	R-factor
	%R	%S	%T	%U	%Beudantita		
I (Grupo 2)	94.8		3.3	1.9	0.0	100	0.0006
I (Grupo 2)		98.0	1.3	0.0	0.7	100	0.0003

Tabla 52. Resultados de ajuste de combinación lineal (muestra I).

De acuerdo con la Tabla 52, se puede deducir que ocupando el estándar R (CaCO₃ con 50 ppm de As), que refleja mejor la adsorción al ser comparado con el estándar S (CaCO₃ con 300 ppm de As), se obtiene un porcentaje composicional de la

muestra con un 94.8% de adsorción, 3.3% precipitación (muestra T, CaCO₃ 12000 ppm de As) y 1.9% relacionado al sodio (muestra U, Na₂HAsO₄*7H₂O). El factor-R para ambos casos es menor a 0.02, lo que indica un modelo correcto. Cabe mencionar que, al utilizar el estándar S (CaCO₃ con 300 ppm de As), en el modelo aparece un 0.7% de beudantita, lo cual podría reflejar la competencia entre sulfato y arsenato al ser retenidos por hidróxidos de Fe electropositivos. Las figuras que muestran los espectros ajustados para ambos casos se presentan en el Anexo XIX.

Muestra J (As y SO₄²⁻, 1.2 y 240 ppm respectivamente)

Los resultados del método de ajuste de combinación lineal para la muestra J se expresan en la siguiente tabla (véase Tabla 53). El ajuste de combinación lineal se realizó tomando dos casos: (1) empleando el estándar R (CaCO₃ con 50 ppm de As) y (2) empleando el estándar S (CaCO₃ con 300 ppm de As).

	Estándares					
Muestra	%R	%S	%T	%U	Suma	R-factor
J (Grupo 2)	95.2		4.8	0.0	100	0.0015
J (Grupo 2)		98.1	1.9	0.0	100	0.0010

Tabla 53. Resultados de ajuste de combinación lineal (muestra J).

De acuerdo con la Tabla 53, se puede deducir que ocupando el estándar R (CaCO₃ con 50 ppm de As), que refleja mejor la adsorción al ser comparado con el estándar S (CaCO₃ con 300 ppm de As), se obtiene un porcentaje composicional de la muestra con un 95.2% de adsorción y 4.8% precipitación (muestra T, CaCO₃ 12000 ppm de As). El factor-R para ambos casos es menor a 0.02, lo que indica un modelo correcto. Cabe mencionar que en ningún caso figuró la beudantita ni la muestra U (Na₂HAsO₄*7H₂O). Las figuras que muestran los espectros ajustados para ambos casos se presentan en el Anexo XX.

Muestra K (As y HCO₃⁻, 1.2 y 30 ppm respectivamente)

Los resultados del método de ajuste de combinación lineal para la muestra K se expresan en la siguiente tabla (véase Tabla 54). El ajuste de combinación lineal se

realizó tomando dos casos: (1) empleando el estándar R (CaCO₃ con 50 ppm de As) y (2) empleando el estándar S (CaCO₃ con 300 ppm de As).

Muestra	Estándares				Suma	R-factor
	%R	%S	%T	%U		
K (Grupo 3)	97.4		2.6	0.0	100	0.0006
K (Grupo 3)		98.9	1.1	0.0	100	0.0004

Tabla 54. Resultados de ajuste de combinación lineal (muestra K).

De acuerdo con la Tabla 54, se puede deducir que ocupando el estándar R (CaCO₃ con 50 ppm de As), que refleja mejor la adsorción al ser comparado con el estándar S (CaCO₃ con 300 ppm de As), se obtiene un porcentaje composicional de la muestra con un 97.4% de adsorción y 2.6% precipitación (muestra T, CaCO₃ 12000 ppm de As). El factor-R para ambos casos es menor a 0.02, lo que indica un modelo correcto. Las figuras de los espectros ajustados para ambos casos se encuentran en el Anexo XXI.

Muestra O (As 100 ppm)

Los resultados del método de ajuste de combinación lineal para la muestra O se expresan en la siguiente tabla (véase Tabla 55). El ajuste de combinación lineal se realizó tomando dos casos: (1) empleando el estándar R (CaCO₃ con 50 ppm de As) y (2) empleando el estándar S (CaCO₃ con 300 ppm de As).

Muestra	Estándares				Suma	R-factor
	%R	%S	%T	%U		
O (Grupo 1)	90.9		9.1	0.0	100	0.0261
O (Grupo 1)		90.8	9.2	0.0	100	0.0254

Tabla 55. Resultados de ajuste de combinación lineal (muestra O).

De acuerdo con la Tabla 55, se puede deducir que ocupando el estándar R (CaCO₃ con 50 ppm de As), que refleja mejor la adsorción al ser comparado con el estándar S (CaCO₃ con 300 ppm de As), se obtiene un porcentaje composicional de la muestra con un 90.9% de adsorción y 9.1% de precipitación (muestra T, CaCO₃ 12000 ppm de As). Este porcentaje de precipitación es el reporte más alto en

comparación con todas las muestras, lo que coincide con la concentración de arsénico más alta en las disoluciones de entrada a las columnas (100 ppm de As).

El factor-R para ambos casos es mayor a 0.02 (en color rojo). Un factor-R entre 0.02 y 0.05, de acuerdo con la literatura, indica que el modelo tiene algunos detalles erróneos o los datos son de baja calidad; sin embargo, es consistente con un modelo ampliamente correcto. Estos factor-R mayores a 0.02, pueden deberse a la calidad de los espectros obtenidos en modo de fluorescencia.

Las figuras que muestran los espectros ajustados para ambos casos se presentan en el Anexo XXII.

Muestra P (As y HCO₃⁻, 100 y 300 ppm respectivamente)

Los resultados del método de ajuste de combinación lineal para la muestra P se expresan en la siguiente tabla (véase Tabla 56). El ajuste de combinación lineal se realizó tomando dos casos: (1) empleando el estándar R (CaCO₃ con 50 ppm de As) y (2) empleando el estándar S (CaCO₃ con 300 ppm de As).

Muestra	Estándares				Suma	R-factor
	%R	%S	%T	%U		
P (Grupo 3)	98.6		1.4	0.0	100	0.0009
P (Grupo 3)		100.0	0.0	0.0	100	0.0006

Tabla 56. Resultados de ajuste de combinación lineal (muestra P).

De acuerdo con la Tabla 56, se puede deducir que ocupando el estándar R (CaCO₃ con 50 ppm de As), que refleja mejor la adsorción al ser comparado con el estándar S (CaCO₃ con 300 ppm de As), se obtiene un porcentaje composicional de la muestra con un 98.6% de adsorción y 1.4% de precipitación (muestra T, CaCO₃ 12000 ppm de As). El factor-R para ambos casos es menor a 0.02, lo que indica un modelo correcto. Las figuras que muestran los espectros ajustados para ambos casos se presentan en el Anexo XXIII.

Para más información, consulte el siguiente enlace: [Análisis de resultados del ajuste de combinación lineal.](#)

Estructura de absorción de rayos X cerca del borde (X-Ray Absorption Near-Edge Structure, XANES)

La calcita es el componente mayoritario de la roca caliza, por lo tanto, podemos observar en la Figura 29 que las características XANES para el Ca de todas las muestras de las columnas de percolación son similares a las de los espectros de absorción de los compuestos modelo y el CaCO_3 .

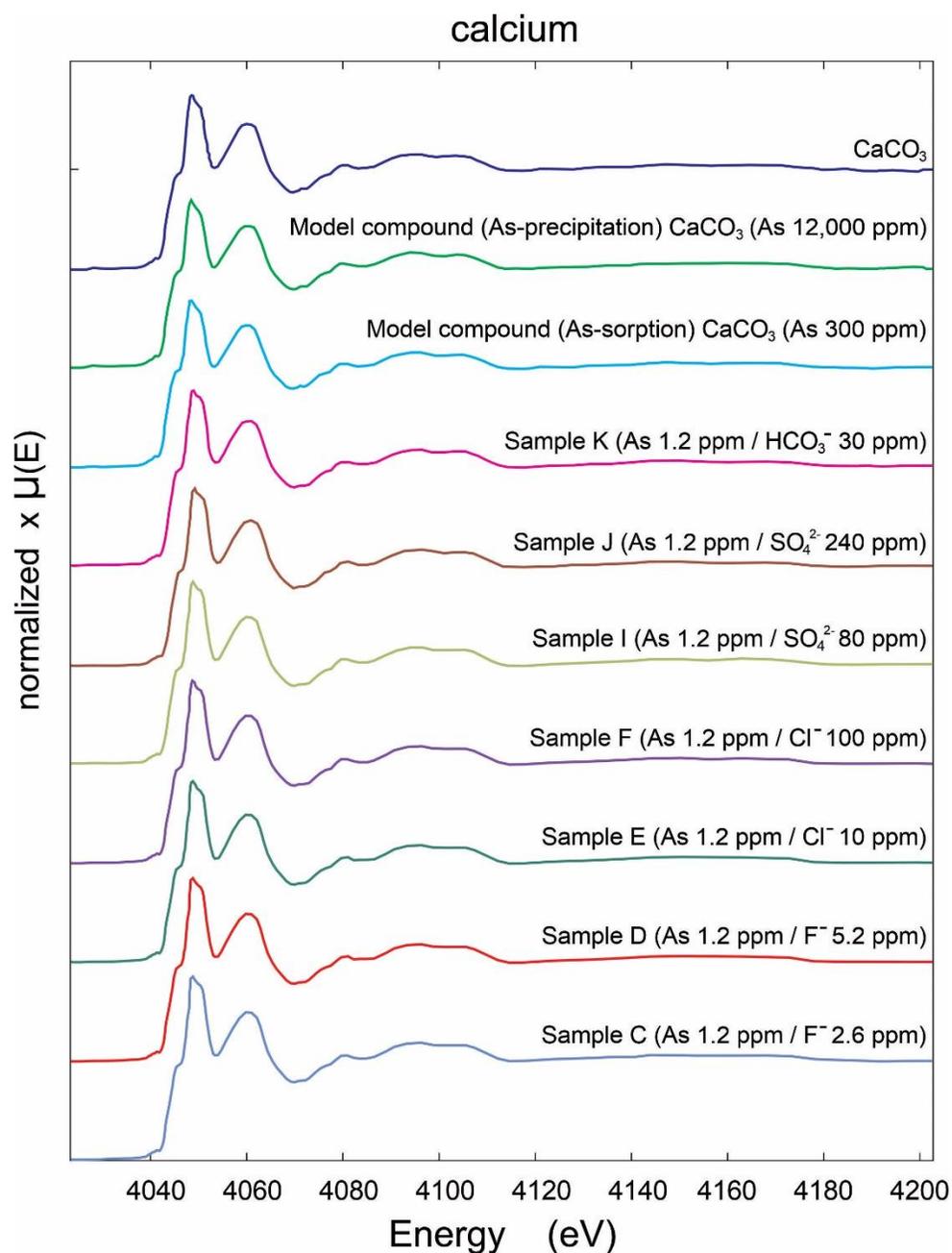


Figura 29. Espectros de Ca-XANES calibrados y normalizados de las muestras, compuestos modelo y CaCO₃. (Los espectros están desplazados verticalmente para facilitar la visualización).

Para el caso del arsénico, la Figura 30 muestra los espectros de absorción XANES de las muestras y de los compuestos modelo, los cuales indican únicamente la presencia de la especie de As(V). El compuesto de referencia de As(V) que es $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ tiene una cresta de borde promedio (*main edge crest*) de 11,872 eV que coincide con todas las muestras y los compuestos modelo.

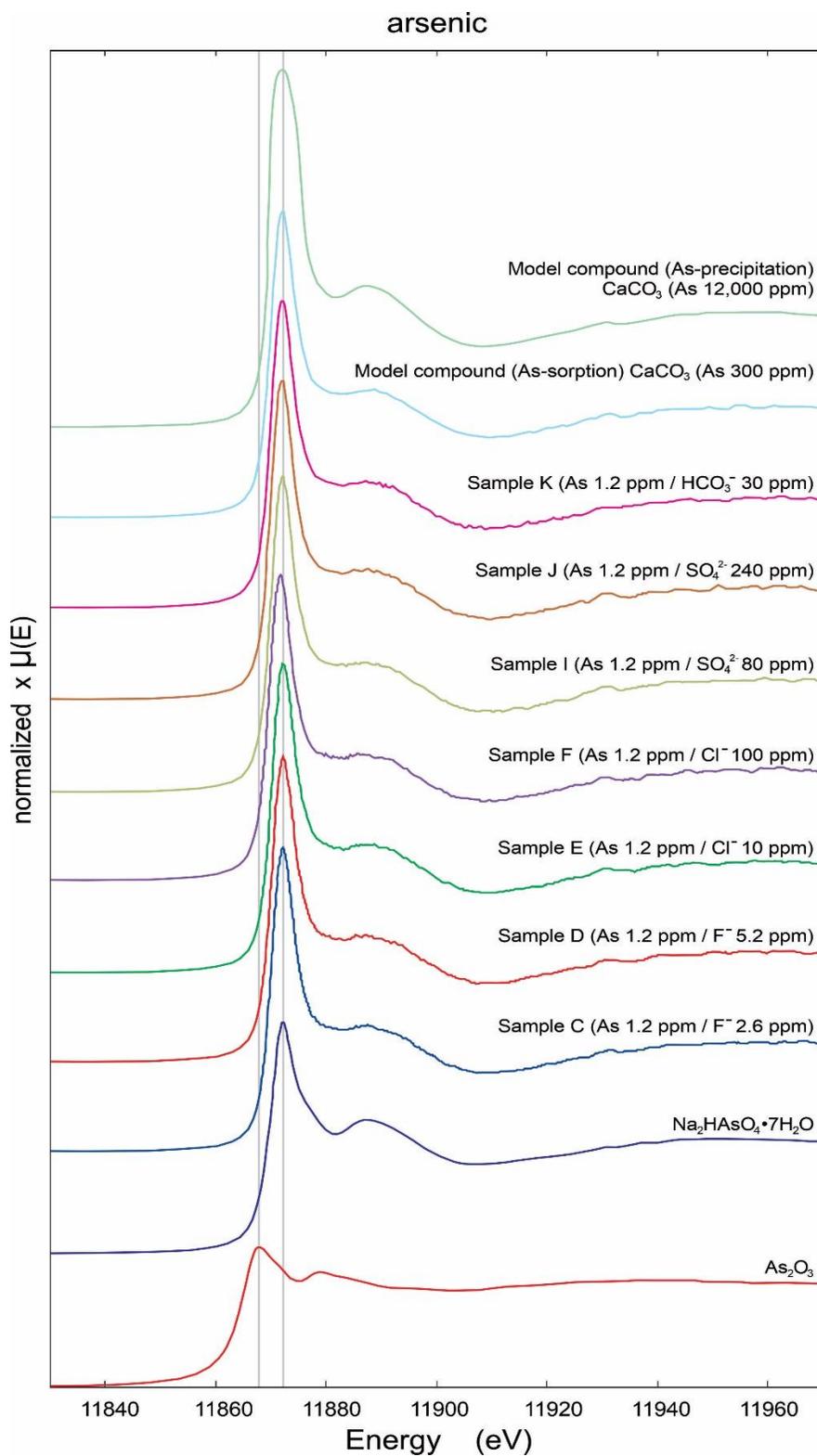


Figura 30. Espectros As-XANES calibrados y normalizados de muestras, compuestos modelo y CaCO₃. (Los espectros están desplazados verticalmente para facilitar la visualización).

Estructura fina de absorción de rayos X extendida (Extended X-Ray Absorption Fine Structure, EXAFS)

El ajuste de los espectros de estructura fina de absorción de rayos X extendida (EXAFS) para caracterizar los entornos de coordinación local del arsénico en las muestras se realizó mediante el programa de cómputo: *Artemis: EXAFS Data Analysis using Feff with Larch or Ifeffit*. La fase teórica utilizada fue la del mineral johnbaumita ($\text{Ca}_5(\text{AsO}_4)_3\text{OH}$), y los datos se obtuvieron de la *American Mineralogist Crystal Structure Database* de acuerdo con el reporte presentado por Biagioni, C. y Pasero, M. (Biagioni & Pasero, 2013). Se utilizó un tamaño del clúster (*cluster size*) de 5.0 y sólo se utilizaron trayectorias (*scattering path*) de dispersión simple (*single scattering*), las demás fueron descartadas. Los rangos de valores para R y k fueron 0.5–3.7 Å y 3.0–7.950 Å⁻¹, respectivamente. El factor de reducción de amplitud (*amplitude reduction factor*, s_0^2) se fijó en un valor de uno.

En la Tabla 57 se presentan los resultados del ajuste EXAFS de las muestras y del compuesto modelo que representa la sorción (CaCO_3 con 300 ppm de As). De acuerdo con el ajuste, se obtuvieron factores de Debye-Waller (σ^2) positivos en el rango de 0.002 a 0.02 Å². Los valores del factor R (*R-factor*) son menores a 0.02, lo que indica un buen ajuste, con excepción de la muestra D, muestra E y muestra F con valores entre 0.028 y 0.035. Los ajustes de datos EXAFS con valores de Factor R (*R-factor*) en el rango de 0.02–0.05 indican que el modelo tiene algunos detalles incorrectos o los datos son de baja calidad; sin embargo, es consistente con un modelo que es en gran medida correcto (Calvin, 2013).

Sample	Shell	CN	R (Å)	σ^2 (Å ²)	So ²	ΔE_o	R-factor
C	As-O	3.7	1.69	0.004	1	9.173	0.020
	As-Ca	1.7	3.48	0.002	1	0.300	
	As-Ca	2.9	3.66	0.020	1	3.000	
D	As-O	3.6	1.71	0.002	1	9.620	0.035
	As-Ca	0.7	3.48	0.002	1	0.100	
	As-Ca	4.6	3.58	0.015	1	0.001	
E	As-O	3.9	1.69	0.008	1	9.810	0.028
	As-Ca	1.5	3.43	0.002	1	0.100	
	As-Ca	3.1	3.58	0.008	1	0.100	
F	As-O	4	1.70	0.006	1	9.850	0.035
	As-Ca	1.1	3.44	0.002	1	1.000	
	As-Ca	3.8	3.60	0.007	1	0.100	
I	As-O	4.1	1.69	0.007	1	9.460	0.013
	As-Ca	2.4	3.42	0.002	1	0.100	
	As-Ca	3.5	3.61	0.007	1	0.100	
J	As-O	4.5	1.68	0.002	1	4.201	0.017
	As-Ca	0.8	3.48	0.002	1	0.100	
	As-Ca	4.1	3.58	0.014	1	0.100	
K	As-O	3.8	1.70	0.002	1	9.985	0.020
	As-Ca	1.7	3.40	0.020	1	0.100	
	As-Ca	3.3	3.57	0.020	1	0.900	
As-sorption	As-O	4.3	1.70	0.015	1	9.827	0.011
CaCO ₃	As-Ca	1.6	3.44	0.002	1	1.000	
(As 300 ppm)	As-Ca	3.2	3.59	0.017	1	0.100	

Tabla 57. Resultados del ajuste EXAFS para las muestras de las columnas de percolación y para el compuesto modelo de CaCO₃ con 300 ppm de As. Factores R (R-factor) mayores a 0.02 se expresan en color rojo.

De acuerdo con los resultados del ajuste EXAFS (véase Tabla 57), se observa que para todas las muestras y para el compuesto modelo, existe una sola capa de primera coordinación de oxígeno. Los números de coordinación (CN) para la primera capa As-O están entre 3.6 y 4.5, lo que concuerda con los cuatro oxígenos que tiene el tetraedro de arsenato. Esta primera capa que está relacionada con la coordinación de oxígeno (As-O) tiene distancias de enlace en el rango de 1.68 a

1.71 Å, que coincide con la distancia de vecino más cercano de ~1.68 Å correspondiente al grupo arsenato en solución acuosa (Bardelli *et al.*, 2011). Una distancia radial de $1.69\text{--}1.70 \pm 0.02$ Å de As-O es característica de As(V) en coordinación tetraédrica con O (Alexandratos *et al.*, 2007). El valor reportado para la molécula de arsenito es $d_{\text{As-O}}^{\text{L}} = 1.84$ Å (Fernández-Martínez *et al.*, 2006).

La segunda capa de coordinación As-Ca resultó ser una capa de coordinación dividida en dos subcapas. La primera subcapa con valores de: $R_{\text{As-Ca (1)}} = 3.40$ a 3.48 Å; CN = 0.7 a 2.4. La segunda subcapa con valores de: $R_{\text{As-Ca (2)}} = 3.57$ a 3.66 Å; CN = 2.9 a 4.6.

Análisis de resultados EXAFS

Se ha demostrado que la remoción del ion arsenato mediante calcita puede deberse a distintos mecanismos, a saber, la adsorción, la coprecipitación y la precipitación (Alexandratos *et al.*, 2007; Costagliola *et al.*, 2013; Renard *et al.*, 2015; Romero, 2000).

Adsorción

Los datos EXAFS de las muestras de adsorción de As(V)-calcita presentados por Alexandratos *et al.* (2007) caracterizan la coordinación de As(V) en la superficie de la calcita, después de la captación desde la fase acuosa, con la formación de complejos superficiales de esfera interna, y reportan la presencia de dos capas de Ca diferentes, identificadas a distancias radiales de ~3.4 y ~3.6 Å. El rango de distancia As-Ca reportado para bordes compartidos (*edge-sharing*) es 3.14–3.30 Å y para esquina compartida (*corner-sharing*) es 3.40–3.87 Å (Alexandratos *et al.*, 2007). Los parámetros estructurales refinados de nuestras muestras revelan un rango de distancia As-Ca de 3.40 a 3.66 Å, lo que indica la formación de complejos de superficie de esfera interna que comparten esquina (*corner-sharing inner-sphere surface complexes*), entre los tetraedros de AsO₄ y los octaedros de CaO₆ de la superficie, tal como sucede con los resultados de Alexandratos *et al.* (2007). La presencia de dos capas de Ca en las muestras de adsorción es explicada a través

de la coexistencia de más de un modo de unión del As(V) (véase Figura 31) o mediante una coordinación dominante en los sitios de paso o de quiebre (*step or kink sites*) donde la posición de As no es equidistante a los átomos de Ca cercanos (Alexandratos *et al.*, 2007).

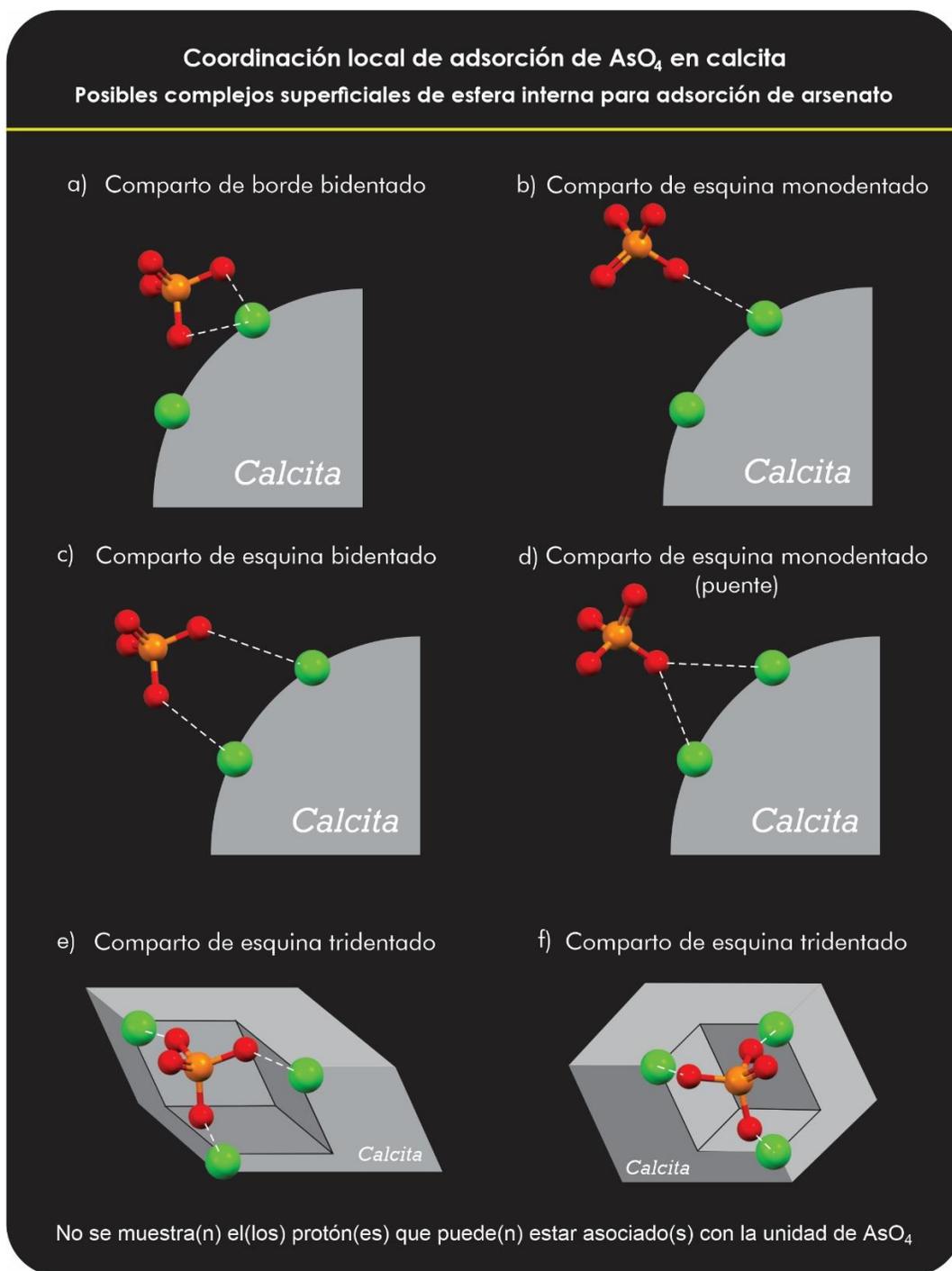


Fig. 31. Ilustraciones esquemáticas que muestran posibles complejos de superficie de esfera interna para la adsorción de arsenato en sitios de paso (*step sites*) en la superficie de calcita (1014): (a) bidentado que comparte borde, (b) monodentado que comparte esquina, (c) bidentado que comparte esquinas, (d) monodentado (puente) que comparte esquinas, (e) tridentado que comparte esquinas en el sitio de quiebre o torcedura (*kink site*) en el paso -, y (f) tridentado que comparte esquinas en el sitio de quiebre o torcedura (*kink site*) dentro del paso +. No se muestran los protones que pueden estar asociados con la unidad AsO_4 (modificada de Alexandratos *et al.*, 2007, realizada con *Mercury 3.8 Crystallographic software*).

De acuerdo con Sposito (2008), los iones fácilmente intercambiables se adsorben y desorben rápidamente. La adsorción física, complejos de esfera externa, forma enlaces débiles (Mohapatra *et al.*, 2007). En cambio, la adsorción específica, complejos de esfera interna, muestra un comportamiento más complicado ya que a menudo los iones se adsorben mediante múltiples mecanismos que difieren de los involucrados en su desorción, y por lo general, son estos iones con reacciones de adsorción los que tendrán duración a largo plazo (Sposito, 2008). Nuestros resultados han corroborado que la adsorción de As(V) por parte de la calcita se da mediante complejos superficiales de esfera interna. Aparte de los resultados estructurales obtenidos mediante espectroscopía de absorción de rayos X (XAS) presentados en este artículo, existen tres tipos de evidencia experimental más que respaldan la quimisorción en nuestras muestras: (1) su comportamiento de adsorción de Langmuir (véase Hernández, 2022) (2) la dificultad en la desorción del arsenato mediante la lixiviación con aniones como el cloruro y fluoruro (véase Sosa *et al.*, 2020) y (3) la persistencia de la adsorción de arsenato a $\text{pH} > \text{punto de carga cero (PZC)}$ (véase Romero, 2004).

Coprecipitación

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 arsenato), debido a la flexibilidad de la estructura de la calcita (Bardelli *et al.*, 2011). De acuerdo con Alexandratos *et al.* (2007), durante la coprecipitación la unidad tetraédrica del arsenato (AsO_4^{3-}) 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. Sin embargo, su coordinación con los átomos de Ca y su conformación con la estructura aún no están claras. Quedan desafíos estructurales y de carga por resolver (véase Figura 32) (Alexandratos *et al.*, 2007). Los datos EXAFS de las

muestras de incorporación (coprecipitación) son notablemente similares a los de las muestras de adsorción: las dos capas As-Ca se ajustaron con éxito a distancias radiales de ~ 3.4 y ~ 3.6 Å (Alexandratos *et al.*, 2007; Bardelli *et al.*, 2011). Pero una diferencia es que los resultados EXAFS presentados por Alexandratos *et al.* (2007) en uno de sus métodos de coprecipitación utilizados (*constant-addition method*) muestran que los átomos de As(V) incorporados tienen ~ 6 vecinos de Ca, divididos en estas dos capas de Ca a distancias ligeramente diferentes, y las muestras de adsorción reportan ~ 4 vecinos de Ca. Nuestros refinamientos estructurales revelan que las contribuciones de las dos subcapas As-Ca sólo se acercan al valor de 6 para el número de coordinación (CN) en la muestra I (5.9) y en la muestra D (5.3), las demás muestras y el compuesto modelo presentan valores inferiores o iguales a 5. Este valor resulta menor que el esperado para el As que sustituye completamente al C en la red de calcita (CN = 6) (Bardelli *et al.*, 2011). Sin embargo, se ha demostrado que en nuestras columnas de percolación existe un continuo proceso de disolución y precipitación de la calcita (Sosa, 2019; Sosa *et al.*, 2020), aunando a que nuestros datos EXAFS presentan las mismas distancias reportadas por Alexandratos *et al.* (2007) (~ 3.4 y ~ 3.6 Å), lo que indicaría la presencia del proceso de coprecipitación en todas nuestras muestras y en el compuesto modelo. Los números de coordinación (CN) menores a 6 se pueden explicar debido a la participación de los demás procesos de remoción de As por parte de la calcita que intervienen en las columnas de percolación y en el compuesto modelo, dado que EXAFS proporciona la coordinación promedio (*average coordination*) de todos los tetraedros de AsO_4 retenidos en las muestras. Como última consideración, Alexandratos *et al.* (2007) mencionan la dificultad que podría existir para distinguir en ciertos casos los complejos de As(V) adsorbidos de los incorporados en la superficie de la calcita, ya que ambos podrían tener entornos de coordinación similares.

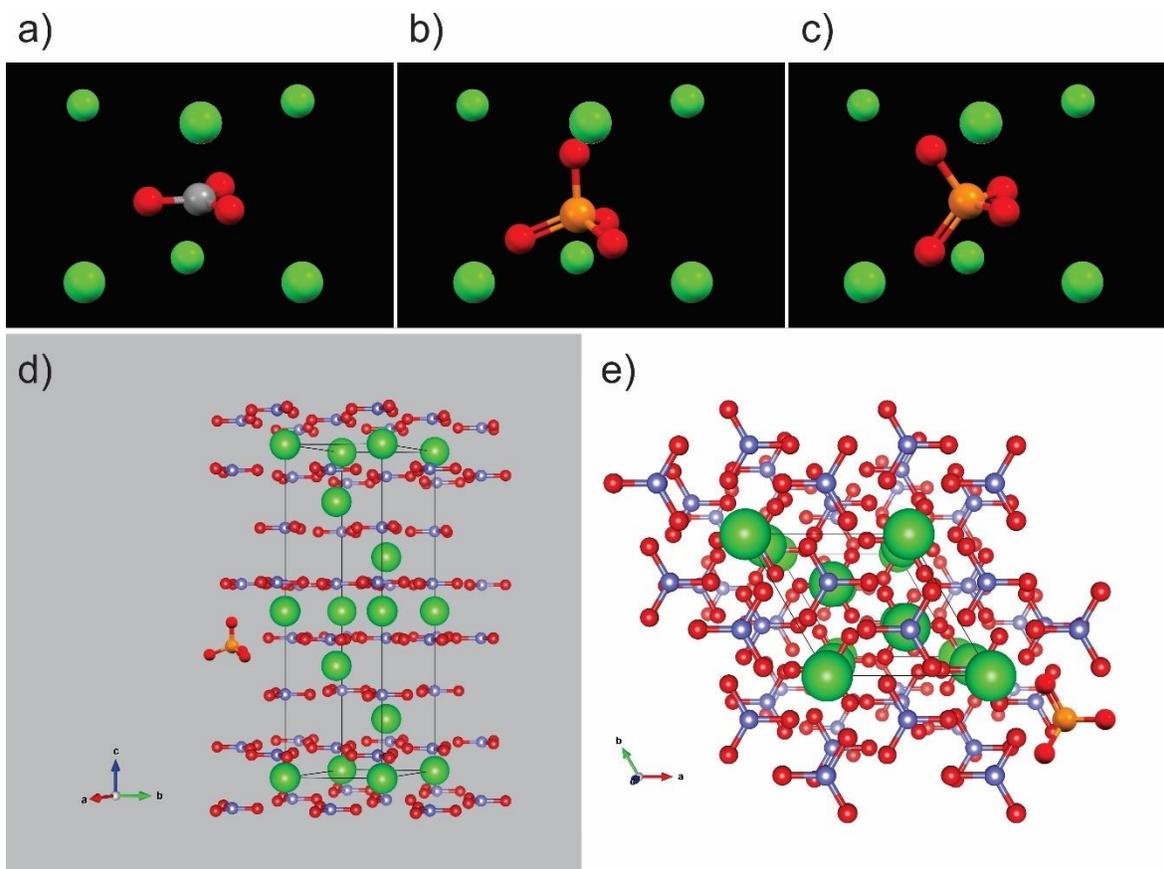


Fig. 32. Ilustraciones que muestran (a) la coordinación local de un grupo CO₃ en calcita por seis átomos de Ca, b) entorno de coordinación para la unidad tetraédrica AsO₄ que se sustituye en una posición de CO₃ con orientación axial, c) entorno de coordinación para la unidad tetraédrica AsO₄ que se sustituye en una posición de CO₃ con orientación no axial, d) y e) representaciones de la incorporación del ion arsenato en la estructura de la calcita (Representación modificada de Alexandratos *et al.*, 2007; Bardelli *et al.*, 2011; realizada con Mercury 3.8 Crystallographic software y Vesta software Version 3).

Capa dividida de calcio

La superficie de calcita más común que se presenta durante el crecimiento de cristales individuales es $(10\bar{1}4)$. Las espirales de crecimiento en esta superficie típicamente tienen cuatro flancos (caras vicinales), que se distinguen por la orientación de sus pasos de crecimiento y su dirección de avance durante el crecimiento. Los pasos $[\bar{4}41]_+$ y $[48\bar{1}]_+$ son estructuralmente equivalentes y se

denominan colectivamente como "+" o pasos obtusos. Los pasos $[\bar{4}41]$ - y $[48\bar{1}]$ - también son estructuralmente equivalentes y se denotan como "-" o pasos agudos. Sin embargo, los pasos + y - no son estructuralmente equivalentes; las caras vicinales "+" están compuestas por pasos con sitios de quiebre o torsión más abiertos y geoméricamente menos restringidos (Alexandratos *et al.*, 2007). La causa de las dos capas de Ca en nuestras muestras puede explicarse por (1) la coexistencia de múltiples tipos de coordinación (varios tipos de complejos de superficie de esfera interna que comparten esquinas, como se muestran en la Figura 31), o bien, (2) una coordinación dominante (enlace tridentado de compartición de esquinas, *tridentate corner-sharing linkage*) en un sitio de quiebre (*kink site*), el cual causa una división en las distancias As-Ca porque los tres átomos de Ca no son equidistantes entre sí. Esta última coordinación, donde la posición de As no es equidistante a los átomos de Ca cercanos, se logra en los sitios de paso "-" en la superficie de crecimiento ($10\bar{1}4$). En la Figura 33 se pueden observar las diferencias que existen entre la coordinación de As en los pasos obtusos y los pasos agudos.

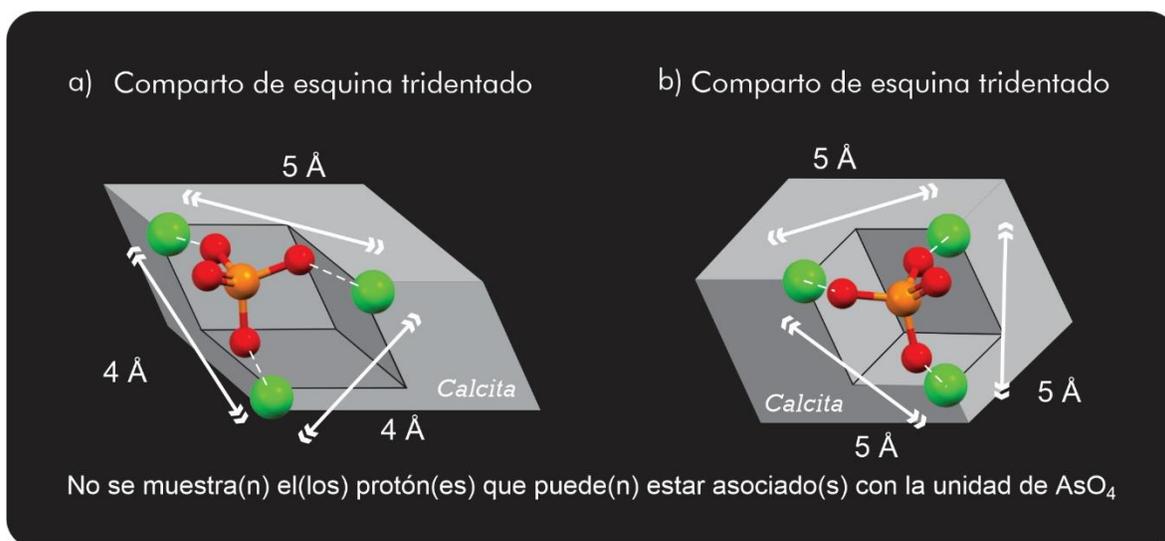


Fig. 33. Complejos de superficie de esfera interna para la adsorción de arsenato en sitios de paso (*step sites*) en la superficie de calcita ($10\bar{1}4$): (a) tridentado que comparte esquinas en el sitio de quiebre o torcedura (*kink site*) en el paso - y (b) tridentado que comparte esquinas en el sitio de quiebre o torcedura (*kink site*) dentro del paso +. No se muestran los protones que pueden estar asociados con la unidad AsO_4 (modificada de Alexandratos *et al.*, 2007, realizada con Mercury 3.8 Crystallographic software).

Precipitación

Por otro lado, aparte de la adsorción y la coprecipitación, Renard *et al.* (2015) afirman que a una concentración alta de As (500 ppm de As(V)), la disolución de la calcita se acopla a la precipitación de una fase de arsenato de calcio. Si bien, en nuestras columnas de percolación no trabajamos con altas concentraciones de arsénico, los resultados del método de ajuste de combinación lineal (LCF) indican la presencia de un mecanismo secundario de remoción de As relacionado con la precipitación, tanto con calcio (Ca) como con sodio (Na), en algunas muestras.

Arcillas

Experimentos en lote

Análisis de los lixiviados

Los sobrenadantes obtenidos de los experimentos en lote con arcillas grado reactivo fueron analizados. Los resultados de los parámetros fisicoquímicos se presentan en la Tabla 58. De igual manera, se determinaron las concentraciones de los sobrenadantes, se obtuvo el balance iónico de cada muestra y se realizó el cálculo de fuerza iónica; los resultados son reportados en la Tabla 59.

Muestra			
Caolinita	pH	k (μS/cm)	Eh (mV)
300 ppm	6.7	794	0.40
12,000 ppm	7.6	19,050	0.42
50,000 ppm	8.1	53,800	0.24
Montmorillonita	pH	k (μS/cm)	Eh (mV)
300 ppm	4.2	317	0.426
12,000 ppm	6.8	15,390	0.407
50,000 ppm	7.6	54,400	0.304
NOM-127 SSA1-2021	6.5 - 8.5		

Tabla 58. Parámetros fisicoquímicos para cada una de las pruebas en lote. En color rojo se expresan los parámetros que sobrepasan el límite permisible de acuerdo con la NOM-127-SSA1-2021.

Muestra										
Caolinita	Alcalinidad	Al ³⁺	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	As _{TOTAL}	HAsO ₄ ²⁻	Balance	I
	mg/L de CaCO ₃	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	ppm	mg/L	iónico	(mol/L)
300 ppm	250	3.5	9.9	199			281	524.82	3%	0.010
12,000 ppm	8250	1.9	25	6,900			11844	22120.87	4%	0.461
50,000 ppm	33200	3.2	30	28,180			49631	92695.11	4%	2.077
Montmorillonita	Alcalinidad	Al ³⁺	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	As _{TOTAL}	HAsO ₄ ²⁻	Balance	I
	mg/L de CaCO ₃	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	ppm	mg/L	iónico	(mol/L)
300 ppm	450	7.6	4.9	70.25	52	36	40.3	75.27	1%	0.013
12,000 ppm	4800	2.9	40	5,415	421	36	11608	21680.10	2%	0.355
50,000 ppm	24700	0.9	350	25,160	421	36	43826	81853.19	2%	1.715
NOM-127 SSA1-2021	500*	0.2	-	200	500*	500*	0.025			

Tabla 59. Concentraciones para cada uno de los sobrenadantes de las pruebas en lote, balance iónico y cálculo de fuerza iónica. En color rojo se expresan las concentraciones que sobrepasan el límite permisible de acuerdo con la NOM-127-SSA1-2021. *Valores permisibles de acuerdo con la NOM-127-SSA1-2021 para dureza total (como mg/L de CaCO₃).

Con base en los resultados de la Tabla 58 podemos ver que la conductividad eléctrica es congruente con el aumento de la concentración de As, que también se refleja en los resultados de la fuerza iónica expresados en la Tabla 59.

De acuerdo con las concentraciones de As de los sobrenadantes, podemos calcular el porcentaje de remoción para cada una de las muestras. Los porcentajes se muestran en la Tabla 60.

Caolinita		
As (ppm)	As_{Final} (ppm)	% de remoción
300	281	6.3
12000	11844	1.3
50000	49631	0.7
Montmorillonita		
As (ppm)	As_{Final} (ppm)	% de remoción
300	40.4	86.5
12000	11608	3.3
50000	43826	12.3
RC1701		
As (ppm)	As_{Final} (ppm)	% de remoción
300	268	10.7
12000	11488	4.3
RC1704		
As (ppm)	As_{Final} (ppm)	% de remoción
300	265	11.7
12000	11118	7.4

Tabla 60. Porcentajes de remoción de arsénico para pruebas en lote con arcillas.

La Tabla 60 muestra los porcentajes de remoción de arsénico para cada una de las arcillas. Con una concentración de 300 ppm iniciales, la que obtiene un mayor porcentaje de remoción, 86.5%, es la que recibe un tratamiento mediante la montmorillonita. Para las distintas muestras de arcillas a una concentración de 12,000 ppm iniciales, la que obtiene un mayor porcentaje de remoción, 7.4%, es la que recibe un tratamiento mediante la muestra natural RC1704 (70% caolinita y 30% montmorillonita tipo esmectita).

Modelación

Con los resultados presentados en la Tabla 58 y la Tabla 59, podemos calcular los índices de saturación con el programa *PHREEQC* 3.7.3, utilizando la base de datos *wateq4f*. Los resultados de la modelación se presentan en el Anexo XXIV. Las especies con sobresaturación son:

Para la muestra con caolinita y con 300 ppm de As, las especies con índices de saturación mayores a cero, son: gibbsita, diáspora, boehmita y $\text{Al(OH)}_{3(a)}$.

Para la muestra con caolinita y con 12,000 ppm de As, las especies con índices de saturación mayores a cero, son: gibbsita, diáspora y boehmita.

Para la muestra con caolinita y con 50,000 ppm de As, las especies con índices de saturación mayores a cero, son: gibbsita, diáspora y boehmita.

Para la muestra con montmorillonita y con 300 ppm de As, las especies con índices de saturación mayores a cero, son: gibbsita, diáspora, $\text{CO}_{2(g)}$, boehmita.

Para la muestra con montmorillonita y con 12,000 ppm de As, las especies con índices de saturación mayores a cero, son: gibbsita, dolomita, diáspora, calcita, boehmita, aragonita, $\text{AlAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Al(OH)}_{3(a)}$.

Para la muestra con montmorillonita y con 50,000 ppm de As, las especies con índices de saturación mayores a cero, son: magnesita, gibbsita, dolomita, diáspora, calcita, $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, boehmita y aragonita.

DRX

En la Figura 34 y Figura 35, se muestra la identificación de fases mediante difracción de rayos X de la caolinita sin tratamiento y de la caolinita con tratamiento (50,000 ppm As), respectivamente.

En la Figura 36, se hace una comparación de los difractogramas de la caolinita con y sin tratamiento.

Por último, en la Tabla 61 se expresan las fases identificadas mediante difracción de rayos X para la caolinita con y sin tratamiento.

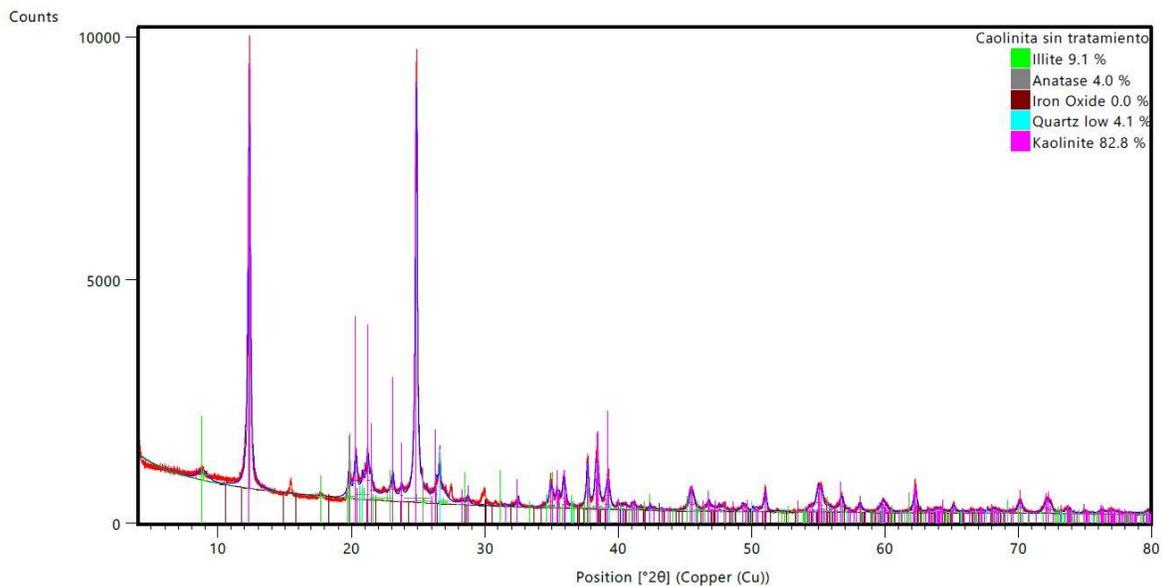


Figura 34. Difractograma de la caolinita sin tratamiento.

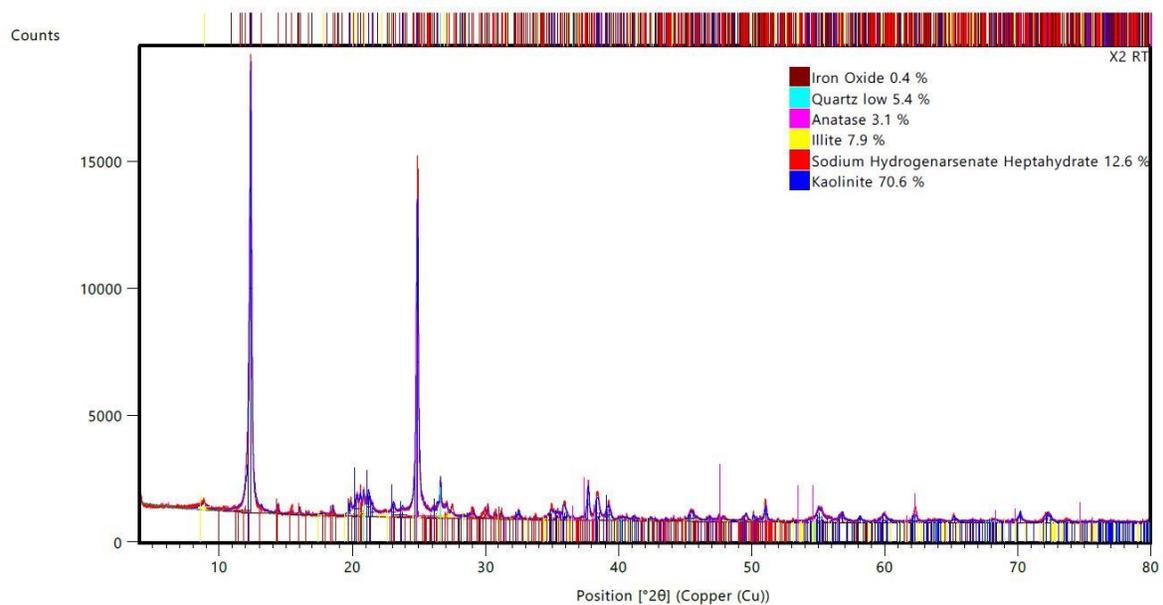


Figura 35. Difractograma de la caolinita con tratamiento (50,000 ppm As).

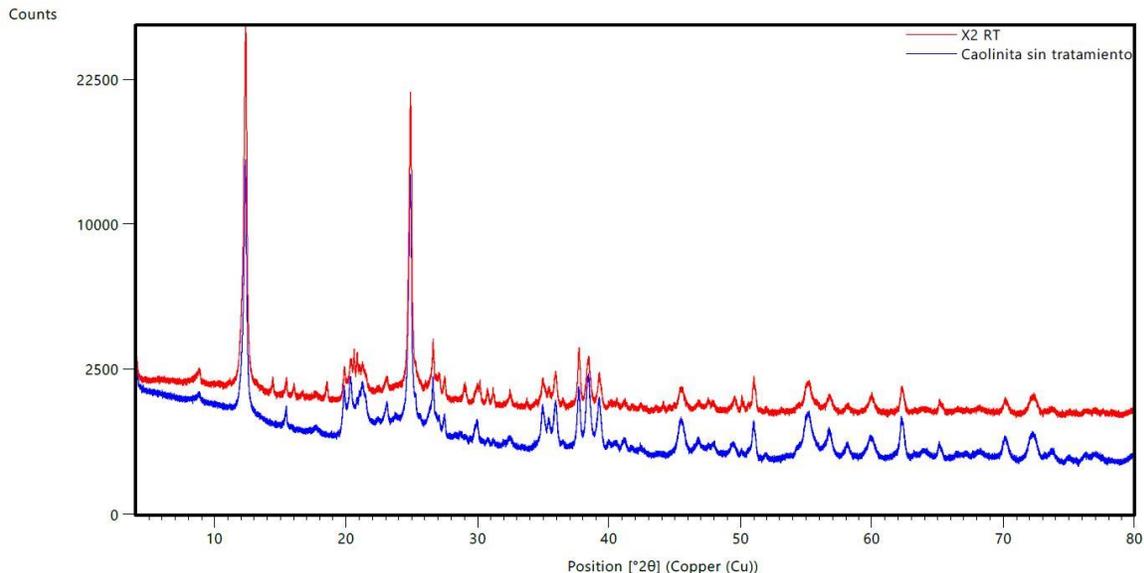


Figura 36. Comparación de difractogramas de la caolinita.

Muestra	Fases identificadas	Fichas PDF	Semicuant (RIR)
Caolinita sin tratamiento	Caolinita: $Al_2(Si_2O_5)(OH)_4$	ICSD 98 008 7771	82.8
	Cuarzo: SiO_2	ICSD 98 004 1447	4.1
	Illita: $(K, H_3O)(Al, Mg, Fe)_2(Si, Al)_4O_{10}$	ICSD 98 016 6963	9.1
	Anatasa: TiO_2	ICSD 98 009 3098	4
Caolinita con tratamiento	Caolinita: $Al_2(Si_2O_5)(OH)_4$	ICSD 98 008 7771	70.6
	Cuarzo: SiO_2	ICSD 98 004 1447	5.4
	Illita: $(K, H_3O)(Al, Mg, Fe)_2(Si, Al)_4O_{10}$	ICSD 98 016 6963	7.9
	Anatasa: TiO_2	ICSD 98 009 3098	3.1
	Arsenato de sodio heptahidratado: $Na_2HAsO_4 \cdot 7H_2O$	ICSD 98 000 9063	12.6

Tabla 61. [Resultados de los análisis de identificación de fases de la caolinita con y sin tratamiento por difracción de rayos X.](#)

En la Figura 37 y Figura 38, se muestra la identificación de fases mediante difracción de rayos X de la montmorillonita sin tratamiento y de la montmorillonita con tratamiento (50,000 ppm As), respectivamente.

En la Figura 39, se hace una comparación de los difractogramas de la montmorillonita con y sin tratamiento.

Por último, en la Tabla 62 se expresan las fases identificadas mediante difracción de rayos X para la montmorillonita con y sin tratamiento.

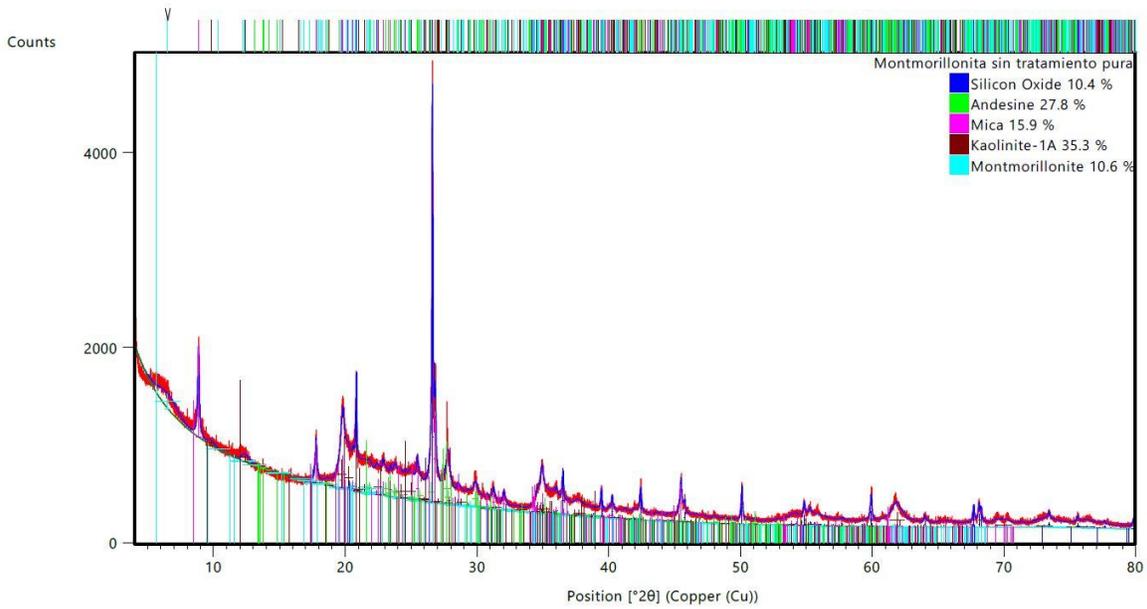


Figura 37. Difractograma de la montmorillonita sin tratamiento.

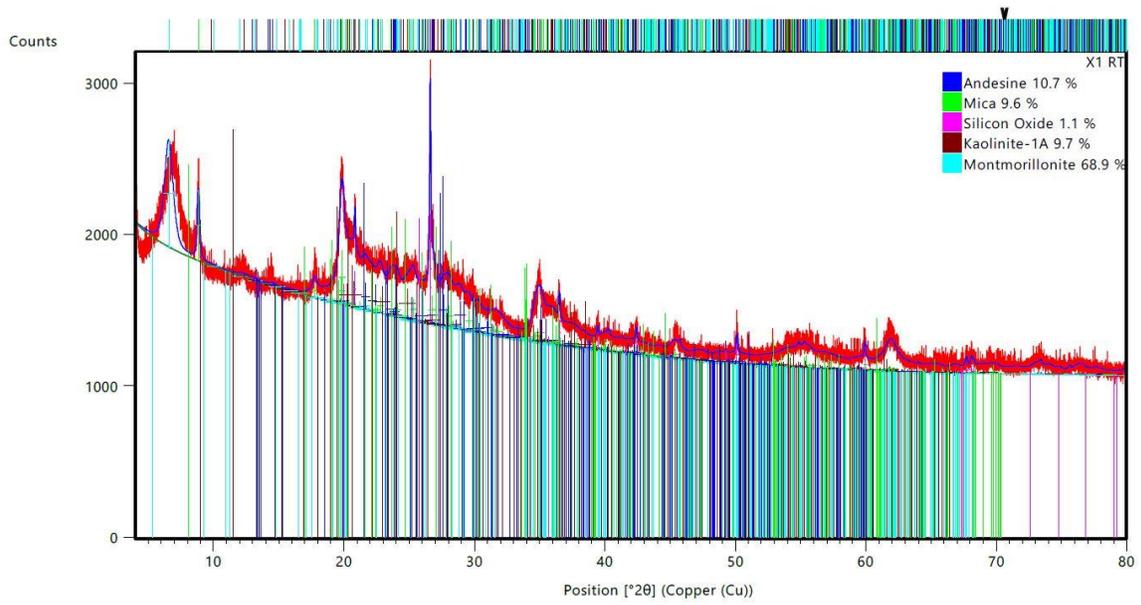


Figura 38. Difractograma de la montmorillonita con tratamiento (50,000 ppm As).

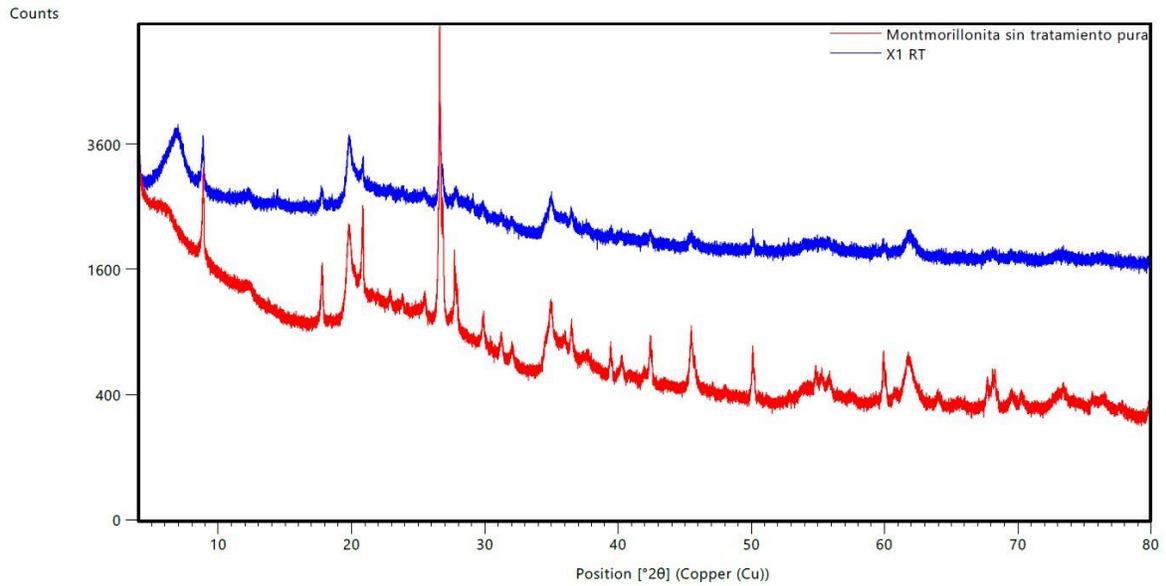


Figura 39. Comparación de difractogramas de la montmorillonita.

Muestra	Fases identificadas	Fichas PDF	Semicuant (RIR)
Montmorillonita sin tratamiento	Montmorillonita: $(\text{Na,Ca})_{0.3}(\text{Al,Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	ICSD 98 016 1171	40.6
	Plagioclasa intermedia: $(\text{Na,Ca})(\text{Si,Al})_3\text{O}_8$	ICSD 98 010 0867	27.8
	Caolinita: $\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$	ICSD 04 013 3074	35.3
	Cuarzo: SiO_2	ICSD 04 005 4718	10.4
	Mica: $\text{AC}_{2-3}(\text{T}_4)\text{O}_{10}\text{X}_2$	ICSD 98 017 2127	16.2
Montmorillonita con tratamiento	Montmorillonita: $(\text{Na,Ca})_{0.3}(\text{Al,Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	ICSD 98 016 1171	68.9
	Plagioclasa intermedia: $(\text{Na,Ca})(\text{Si,Al})_3\text{O}_8$	ICSD 98 010 0867	10.7
	Caolinita: $\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$	ICSD 04 013 3074	9.7
	Cuarzo: SiO_2	ICSD 04 005 4718	1.1
	Mica: $\text{AC}_{2-3}(\text{T}_4)\text{O}_{10}\text{X}_2$	ICSD 98 017 2127	9.6

Tabla 62. [Resultados de los análisis de identificación de fases de la montmorillonita con y sin tratamiento por difracción de rayos X.](#)

Separación e identificación de arcillas presentes en roca caliza de la Formación Soyatal del Cretácico Superior

En la Figura 40, Figura 41, Figura 42 y Tabla 63, se presentan los resultados obtenidos del análisis por DRX para la roca caliza de la Formación Soyatal del Cretácico Superior, a la cual se aplicó el procedimiento de separación de la fracción arcilla.

En la Figura 40, se presentan los resultados de la primera muestra: un agregado orientado de la muestra que fue analizado sin tratamiento de 4 a 80° (2theta).

En la Figura 42, están los resultados de la tercera muestra: un agregado que se calentó a 550 °C, y se midió de 4 a 80° (2theta).

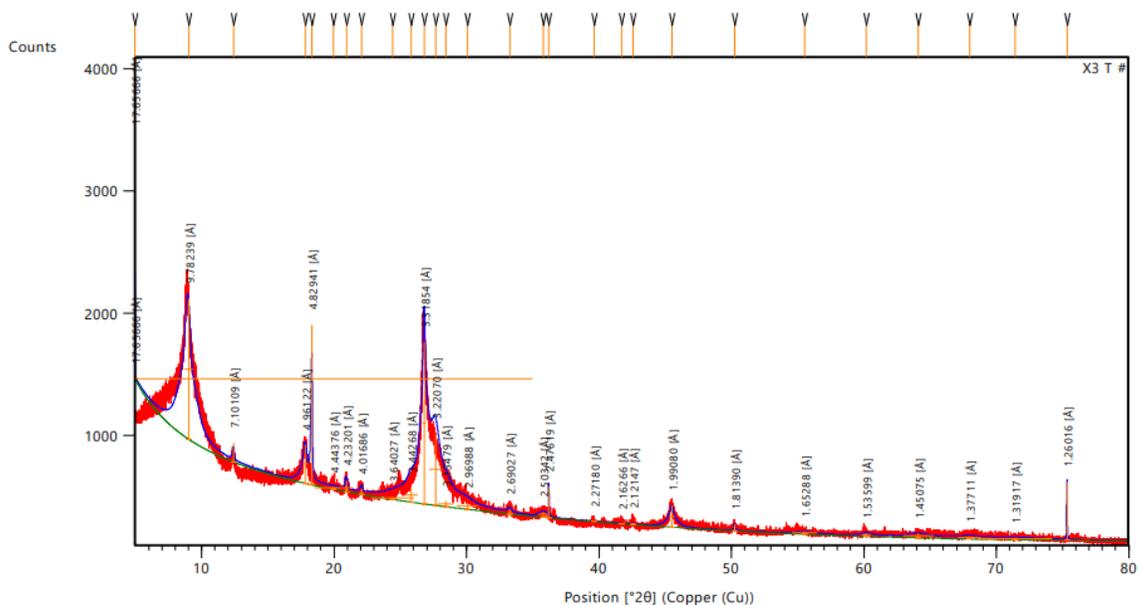


Figura 42. Difractograma de roca caliza original – tercera muestra (Formación Soyatal).

Muestra	Clave	Picos sin tratamiento	Picos con etilenglicol	Picos a 550°C	Fases identificadas
DRX1	X3	~14.4 Å	~16.18 Å	9.80 Å	Esmectita
		~9.98 Å	~9.83 Å	9.80 Å	Illita-mica
		~7.18 Å	~7.13 Å	((7.1))	Mineral del grupo del caolín

Tabla 63. [Resultados de los análisis de fases de arcilla de la roca caliza original por difracción de rayos X.](#)

Con base en la Figura 40, Figura 41, Figura 42 y Tabla 63, se ha identificado que la roca caliza perteneciente a la Formación Soyatal presenta los siguientes tipos de arcillas: (1) esmectita, (2) illita-mica, y (3) un mineral del grupo del caolín, sin obtener un porcentaje de cada una de ellas debido al tratamiento que se les aplicó.

A continuación (véase Figura 43), se presenta la comparación de los difractogramas para las 3 muestras de roca caliza original perteneciente a la Formación Soyatal del Cretácico Superior.

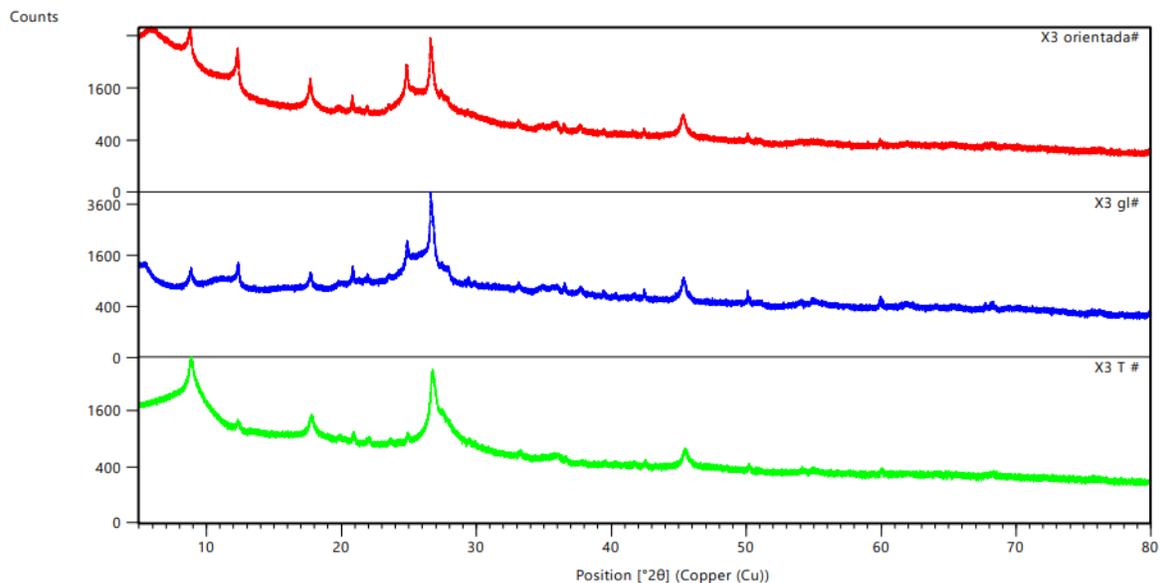


Figura 43. Comparación de difractogramas para 3 muestras de la roca caliza original perteneciente a la Formación Soyatal del Cretácico Superior.

Área superficial por el método BET

En la siguiente tabla, Tabla 64, se muestran los resultados de las áreas superficiales de las arcillas (montmorillonita y caolinita) grado reactivo.

Muestra	Área superficial específica (m ² /g)	Volumen total de poros (cm ³ /g)	Tamaño medio de poro (Å)
Caolinita	7.58	0.06113	35.8
Montmorillonita	235.3	0.3756	36.4
CaCO ₃	-	-	-

Tabla 64. Resultados de área superficial específica.

Para el caso del CaCO_3 (grado reactivo), no fue posible obtener un valor concreto del área superficial específica mediante el método BET, probablemente debido a que sólo presenta área superficial externa. De acuerdo con Wei y colaboradores (1997), el área superficial del carbonato de calcio puede estar en el rango de 10 a 70 m^2/g . En el Anexo XXV se muestran a detalle los resultados obtenidos para las arcillas (montmorillonita y caolinita) mediante el método BET.

Comparación de la cantidad de remoción (proporción masa/masa) de As con arcillas y calcita

En la Tabla 65, Tabla 66, Tabla 67, Tabla 68 y Tabla 69, se expresan los mg de arsénico (As) removidos por kg de material de sólido (caolinita, montmorillonita, arcillas naturales y calcita).

Caolinita				
	Remoción de As	Disolución	Caolinita	As en caolinita
Disolución de As	mg de As/L	L	kg	mg/kg
300 ppm	19	0.1	0.02	95
12,000 ppm	156	0.1	0.02	780
50,000 ppm	369	0.1	0.02	1845

Tabla 65. Resultados de remoción de As con caolinita.

Montmorillonita				
	Remoción de As	Disolución	Montmorillonita	As en montmorillonita
Disolución de As	mg de As/L	L	kg	mg/kg
300 ppm	260	0.1	0.02	1298
12,000 ppm	392	0.1	0.02	1960
50,000 ppm	6174	0.1	0.02	30870

Tabla 66. Resultados de remoción de As con montmorillonita.

RC1701				
	Remoción de As	Disolución	Arcillas	As en arcillas
Disolución de As	mg de As/L	L	kg	mg/kg
300 ppm	32	0.1	0.02	160
12,000 ppm	512	0.1	0.02	2560

Tabla 67. Resultados de remoción de As con arcilla natural (RC1701).

RC1704				
	Remoción de As	Disolución	Arcillas	As en arcillas
Disolución de As	mg de As/L	L	kg	mg/kg
300 ppm	35	0.1	0.02	175
12,000 ppm	882	0.1	0.02	4410

Tabla 68. Resultados de remoción de As con arcilla natural (RC1704).

Calcita				
	Remoción de As	Disolución	Calcita	As en calcita
Disolución de As	mg de As/L	L	kg	mg/kg
5 ppm	3.7	0.1	0.02	18.5
50 ppm	12.5	0.1	0.02	62.5
300 ppm	7.7	0.1	0.02	38.5
12,000 ppm	300.0	0.1	0.02	1500

Tabla 69. Resultados de remoción de As con calcita.

Extracción Secuencial

En la Tabla 70 se presentan los resultados de la extracción secuencial propuesta por Yolcubal & Hakan-Akyol (2008), utilizada para estudiar la sorción y el transporte del arsenato en la roca caliza empleada como material filtrante en las columnas de percolación. Las concentraciones de los sobrenadantes de cada fase se expresan en mg/L, y se especifica la técnica analítica utilizada para cada muestra.

Muestra	Fase 1	Fase 2	Fase 3	Fase 4	Fase 5	Fase 6	Fase 7	ICP-OES
	(mg/L)							
C	1.079	1.297	0.242	0.098	0.219	0.037	0.051	AAS
D	1.249	1.103	0.712	0.215	0.342	n.d.	0.049	
E	1.004	1.096	0.775	0.161	0.251	0.003	0.055	
F	1.065	1.346	0.768	0.177	0.311	n.d.	0.047	
I	0.303	0.467	0.383	0.078	0.172	0.004	0.045	
J	0.402	0.496	0.349	0.088	0.173	0.002	0.060	
K	0.319	0.435	0.332	0.066	0.113	0.004	0.075	
L	0.169	0.273	0.223	0.053	0.099	0.001	0.071	

Tabla 70. Concentraciones de los sobrenadantes de las distintas fases de la extracción secuencial aplicada a rocas calizas (ICP-OES: espectroscopía de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente y AAS: espectroscopía de absorción atómica).

Tomando en cuenta los volúmenes utilizados, expresados en la Tabla 71, se calcularon las concentraciones de arsénico en mg/kg para cada Fase; los resultados se presentan en la Tabla 72.

F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7
Volumen 25 mL	Volumen 23 mL	Volumen 50 mL				

Tabla 71. Volúmenes de cada una de las fases obtenidas del procedimiento de extracción secuencial.

Muestra	F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7	Total
	(mg/kg)							
C	27.0	32.4	6.1	2.5	5.5	0.9	2.6	76.8
D	31.2	27.6	17.8	5.4	8.6	0.0	2.5	93.0
E	25.1	27.4	19.4	4.0	6.3	0.1	2.8	85.0
F	26.6	33.7	19.2	4.4	7.8	0.0	2.4	94.0
I	7.6	11.7	9.6	2.0	4.3	0.1	2.3	37.4
J	10.1	12.4	8.7	2.2	4.3	0.0	3.0	40.7
K	8.0	10.9	8.3	1.7	2.8	0.1	3.8	35.5
L	4.2	6.8	5.6	1.3	2.5	0.0	3.6	24.0

Tabla 72. Concentraciones de los sobrenadantes de las distintas fases de la extracción secuencial aplicada a rocas calizas expresadas en mg/kg.

Con base en la Tabla 72 podemos elaborar la Figura 44. En esta gráfica se puede observar la tendencia de la concentración del arsénico en cada una de las Fases.

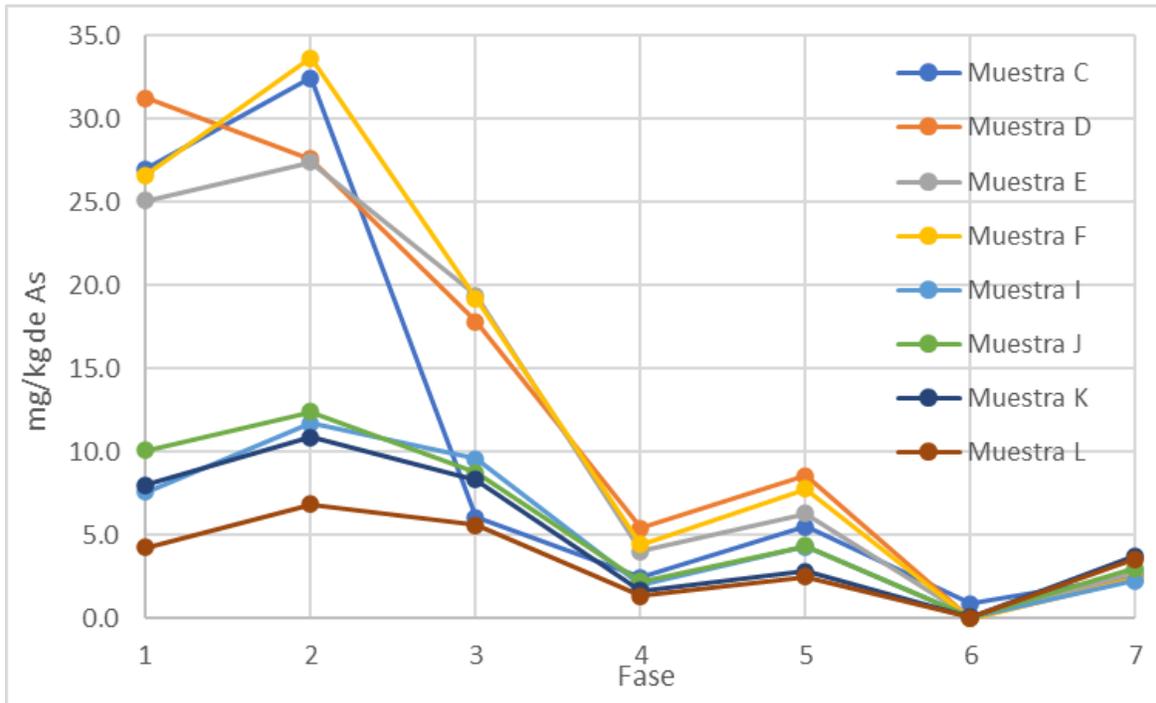


Figura 44. Concentraciones de arsénico de los sobrenadantes de las distintas fases de la extracción secuencial aplicada a rocas calizas expresadas en mg/kg.

De acuerdo con la Figura 44, se puede concluir que:

1.- La Fase 2 (complejos de esfera interna, fuertemente unidos) es la que presenta una mayor concentración de As para todas las muestras; con excepción de la Muestra D (Fase 1).

2.- Existe un primer grupo de muestras (Muestra C, Muestra D, Muestra E y Muestra F), cuyas soluciones tratadas fueron de arsénico en coexistencia con un anión no interferente (F^- y Cl^-), que presenta un enriquecimiento en la concentración de arsénico en las tres primeras Fases (Fase 1, Fase 2 y Fase 3) en comparación con un segundo grupo de muestras (Muestra I, Muestra J, Muestra K y Muestra L) cuyas

soluciones tratadas fueron de arsénico en coexistencia con un ion interferente (SO_4^{2-} , HCO_3^- y CO_3^{2-}).

3.- Para el primer grupo de muestras (Muestra C, Muestra D, Muestra E y Muestra F), la segunda Fase con mayor concentración de arsénico es la Fase 1 (no específicamente unido, fácilmente intercambiable); con excepción de la Muestra D (Fase 2).

4.- Para el segundo grupo de muestras (Muestra I, Muestra J, Muestra K y Muestra L), la segunda Fase con mayor concentración de arsénico es La Fase 3 (ligado a carbonatos), con excepción de la Muestra J (Fase 1).

5.- Existe una contribución por parte de los oxihidróxidos de Fe y Al en la retención de As por parte de la roca caliza.

Con base en la Tabla 72 podemos elaborar la Figura 45. En este gráfico se puede observar el porcentaje de la concentración de arsénico en cada una de las Fases.

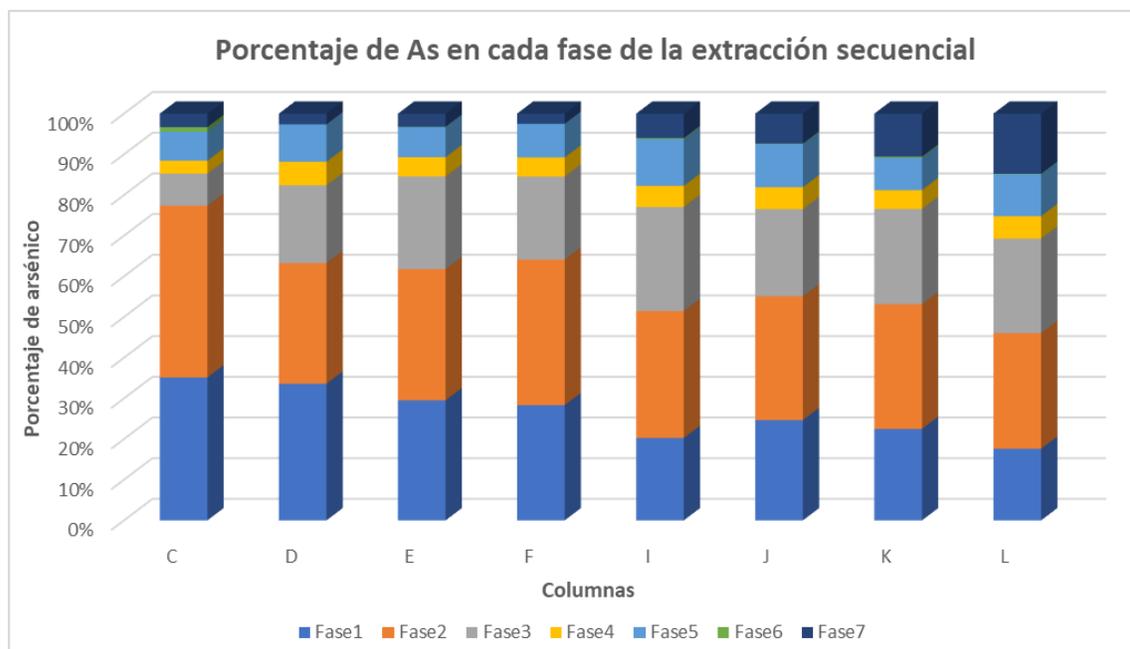


Figura 45. Porcentaje de las concentraciones de arsénico de los sobrenadantes de las distintas fases de la extracción secuencial aplicada a rocas calizas.

Si consideramos juntas la Fase 2 (complejos de esfera interna, fuertemente unidos) y la Fase 3 (ligado a carbonatos), podemos corroborar los resultados obtenidos mediante espectroscopía de absorción de rayos X (XAS, *X-ray Absorption Spectroscopy*): que el principal mecanismo de remoción de As mediante la roca caliza es la sorción (adsorción y coprecipitación) mediante complejos superficiales de esfera interna.

Clasificación de residuos

Tomando en cuenta que nuestros residuos sólidos (roca caliza posterior a los experimentos en columna) tienen un tamaño de partícula menor a 1.41 mm, y que se sometieron a una extracción secuencial donde los agentes extractantes tuvieron una proporción 1:25 (un gramo de muestra sólida y 25 mL de cada solución extractante; excepto en la Fase 6 y en la Fase 7), se puede observar en la Tabla 70 que la suma de las concentraciones de los lixiviados para cada muestra en todas sus fases de extracción no supera el Límite Máximo Permisible (LMP) de 5.0 mg/L, establecido en Norma Oficial Mexicana NOM-052-SEMARNAT-2005 y por la Agencia de Protección Ambiental (*Environmental Protection Agency*, EPA). Si bien, este límite de arsénico está referido al extracto del Procedimiento de Extracción de Constituyentes Tóxicos (PECT), en nuestra extracción secuencial utilizamos una proporción parecida (1:25 respecto a 1:20 reportado para el PECT) y empleamos en la Fase 3 (véase Tabla 10) ácido acético diluido como agente extractante. En la Norma Oficial Mexicana NOM-053-SEMARNAT-1993 (en el apartado 5.1.4), se menciona que, si se realizó un análisis completo del residuo y éste tiene una concentración debajo del límite máximo permisible, no se necesita la prueba de extracción (PECT). Con lo cual, se puede deducir que nuestros residuos sólidos no cumplen con la característica (hablando exclusivamente del arsénico) del lixiviado PECT que hace peligroso a un residuo por su toxicidad al ambiente.

Para terminar con este *Capítulo 4. Resultados y discusiones*, se puede consultar el siguiente enlace para más información: [Resumen de resultados](#).

Capítulo 5. CONCLUSIONES

A pesar de que existen varias investigaciones que se enfocan en la capacidad de la calcita para adsorber oxianiones de As en su superficie, hay carencias significativas en el conocimiento y la comprensión de este fenómeno. Cabe resaltar que la mayoría de estos estudios se realizan en condiciones de laboratorio y sólo se deduce la aplicabilidad de sus resultados a entornos naturales. En este trabajo de investigación utilizamos roca caliza perteneciente a la Formación Soyatal en columnas de percolación para el tratamiento de (1) disoluciones preparadas en laboratorio y (2) agua subterránea del municipio de Zimapán, Hidalgo. Se determinaron los parámetros fisicoquímicos y las concentraciones de los lixiviados para ser comparados con los límites permisibles reportados en la NOM-127-SSA1-2021; posteriormente, se calcularon índices de saturación y se elaboraron diagramas de Pourbaix. Para la identificación de los mecanismos de remoción de As por parte de la roca caliza, se utilizaron compuestos modelo generados en laboratorio con carbonato de calcio grado reactivo y las rocas empleadas para los diversos tratamientos, y fueron analizadas mediante DRX, FRX y XAS. Se concluye que la especie presente en la roca caliza posterior a los experimentos de remoción es As(V), al no sufrir un proceso de reducción. La sorción juega un papel fundamental en la remoción de As(V) por parte de la calcita (componente mayoritario de la roca caliza) en todas las muestras, lo que la convierte en el principal mecanismo de remoción. El arsénico se retiene en la roca caliza, específicamente en la calcita, principalmente (>90%) mediante: (1) adsorción, formando complejos superficiales de esfera interna que comparten esquina (*corner-sharing inner-sphere surface complexes*), y (2) coprecipitación, sustituyendo la unidad AsO_4 en el sitio del carbonato. De los mecanismos secundarios (<10%) se encuentran: (1) la precipitación de As con Ca, (2) la precipitación de As con Na y (3) el As retenido asociado al Fe. De acuerdo con los resultados obtenidos de la extracción secuencial aplicada a los residuos de las columnas de percolación se corrobora que el arsénico se encuentra formando principalmente complejos superficiales de esfera interna; la biodisponibilidad y el transporte del arsénico se ven limitados por el proceso de quimisorción y se clasifican como sólidos no tóxicos.

Recomendaciones y trabajo a futuro

1° Experimentos en lote con illita (grado reactivo) para conocer el porcentaje de remoción de As y los mecanismos de remoción involucrados.

2° Con los valores reportados de Fe en FRX, identificar, si están presentes en la roca caliza nativa, oxi-hidróxidos de hierro que colaboren en la remoción de As(V).

3° Realizar experimentos para determinar el porcentaje de sorción de arsénico en distintas rocas calizas, variando el pH. Verificar la sorción a un pH superior al PZC (punto de carga cero), lo que permitirá evaluar la formación de complejos de esfera interna.

4° Conocer la movilidad electroforética de la roca caliza, con y sin arsénico, describiendo el potencial electrocinético en función del pH (de acuerdo con Mohapatra *et al.*, 2007, el cambio en el punto isoeléctrico (IEP), indica que la adsorción implica una complejación superficial de esfera interna y una fuerte adsorción de iones específicos).

5° Utilizar compuestos modelo de arsénico para identificación de minerales (NaAs_3O_8 o arsenopirita, por ejemplo) en roca caliza nativa.

6° Uso de programas como *GWB* y *VISUAL MINTEQ* para modelar el proceso de sorción de As en roca caliza.

7° El modelo de Langmuir está asociado con la adsorción monocapa (quimisorción), mientras que el de Freundlich (fisorción) está relacionado con la adsorción multicapa. Sin embargo, se pueden formar multicapas mediante un proceso combinado (la primera capa por quimisorción, y las siguientes capas a través de la fisorción). Por lo tanto, Langmuir y Freundlich no pueden distinguir entre adsorción física y química. Se sugiere realizar los experimentos y cálculos necesarios para determinar lo siguiente: 1° Cuando se ajusta un modelo de Langmuir, si se obtiene un calor de adsorción por debajo de 40 kJ/mol, entonces es fisorción; la quimisorción generalmente tiene un calor de adsorción superior a 80 kJ/mol. 2° Se puede utilizar el modelo de Dubinin-Radushkevich para determinar el tipo de sorción

(fisi/quimisorción) mediante el cálculo de la energía media de adsorción (Liu *et al.*, 2019).

8° Realizar el análisis estructural de las especies formadas de As con las arcillas (montmorillonita y caolinita) desde los espectros de absorción de rayos X ya obtenidos en el sincrotrón de Trieste para los compuestos modelo y las muestras.

Capítulo 6. BIBLIOGRAFÍA

Alejandro-Figueroa, S. J. (2009). “*Propiedades asociadas a la estructura local en sistemas nanométricos: Estudio mediante el empleo de técnicas basadas en el uso de luz de sincrotrón*”. Tesis de doctorado. Universidad Nacional de la Plata, Argentina.

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.

APHA, AWWA, WEF. (2005). “*Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*”. 2005. 21 pp. 258–259 Baltimore.

Armbruster, T., Danisi, R. M. (2016). “*Highlights in Mineralogical Crystallography*”. Berlin, Germany: De Gruyter. p. 23.

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

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

Armienta, M. A., Villaseñor, G., Rodríguez, R., Ongley, L. K., Mango, H. (2001). “*The role of arsenic-bearing rocks in groundwater pollution at Zimapán Valley, México*”. *Environmental Geology* 40, 571–581.

Aurelio, G., Fernandez-Martinez, A., Cuello, G. J., Roman-Ross, G., Alliot, I., Charlet, L. (2010). “*Structural study of selenium(IV) substitutions in calcite*”. *Chem. Geol.* Vol. 270, pp. 249–256.

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.

Biagioni, C., Pasero, M. (2013). “Johnbaumite”. American Mineralogist Crystal Structure Database.
http://rruff.geo.arizona.edu/AMS/AMC_text_files/05582_amc.txt

Calvin, S. (2013) “XAFS for everyone”. CRC Press. New York, U.S.

Cheng, L., Fenter, P., Sturchio, N. C., Zhong, Z., Bedzyk, M. J. (1999). “X-ray standing wave study of arsenite incorporation at the calcite surface”. *Geochim. Cosmochim. Acta* 63, pp. 3153–3157.

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.

Di Benedetto, F., Costagliola, P., Benvenuti, M., Lattanzi, P., Romanelli, M., Tanelli, G. (2006). “Arsenic incorporation in natural calcite lattice: Evidence from electron spin echo spectroscopy”. *Earth and Planetary Science Letters* 246. Elsevier. pp. 458–465.

Dickerson, R. E., Gray, H. B., Darensbourg, M. Y., Darensbourg, D. J. (1993). “Principios de Química”. Editorial Reverté, 3^o edición. Barcelona. p. 372.

Dove, P. M., Hochella, M. F. (1993). “Calcite precipitation mechanisms and inhibition by orthophosphate: In situ observations by Scanning Force Microscopy”. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 57, pp. 705–714.

Fernández-Martínez, A., Román-Ross, G., Cuello, G., Turrillas, X., Charlet, L., Johnson, M., Bardelli, F. (2006). “Arsenic uptake by gypsum and calcite: Modelling and probing by neutron and X-ray scattering”. *Physica B*, 385–386. Elsevier. pp. 935-937.

García-Monge, J. M. A., Pastor, N. S., Díaz, L. F. (2008). “*La reactividad de las superficies minerales en contacto con soluciones acuosas*”. Macla: revista de la Sociedad Española de Mineralogía, 8, pp. 4-16.

Gaur, A., Shrivastava, B. D. (2015). “*Speciation Using X-ray Absorption Fine Structure (XAFS)*”. Review Journal of Chemistry. Vol. 5, No. 4. pp. 361–398.

Goldberg, S., Glaubig, R.A. (1988). “*Anion sorption on a calcareous, montmorillonitic soil — arsenic*”, Soil Sci. Soc. Am. J. Vol. 52, 1297–1300.

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.

Gratz, A. J., Hillner, P. E., Hansma, P. K. (1993). “*Step dynamics and spiral growth on calcite*”. Geochimica et Cosmochimica Acta 57, pp. 491–495.

Hajji, S., Montes-Hernandez, G., Sarret, G., Tordo, A., Morin, G., Ona-Nguema, G., Bureau, S., Turki, T., Mzoughi, N. (2019). “*Arsenite and chromate sequestration onto ferrihydrite, siderite and goethite nanostructured minerals: Isotherms from flow-through reactor experiments and XAS measurements*”. Journal of Hazardous Materials, 362, pp. 358-367.

Heberling, F., Bosbach, D., Eckhardt, J., Fischer, U., Glowacky, J., Haist, M., Kramar, U., Loos, S., Müller, H., Neumann, T., Pust, C., Schäfer, T., Stelling, J., Ukrainczyk, M., Vinograd, V., Vučak, M., Winkler, B. (2014). “*Reactivity of the calcite–water–interface, from molecular scale processes to geochemical engineering*”. Applied Geochemistry 45. pp. 158–190.

Hernández, Z. Y. (2024). “*Isotermas de adsorción de arsénico y fluoruro sobre rocas calizas*”. Tesina de Licenciatura en Ciencias de la Tierra. Facultad de Ciencias. México. UNAM. [En revisión]

Hutin, A. (2022). “*Difference between Isoelectric point (IEP), Point of zero charge (PZC), and Isoionic point (IIP)*”. The little corner of science: Vol. Application Notes ϕ - χ : Theory (1.0). Zenodo. <https://doi.org/10.5281/zenodo.6346860>

Juárez, A. D. (2024). *“Filtros basados en roca caliza proveniente de la región del Bajío, Gto., para la remoción de elementos contaminantes como arsénico y fluoruro en el agua”*. Tesis de Licenciatura en Ingeniería Química. México. UNAM.

Juillot, F., Ildefonse, Ph., Morin, G., Calas, G., Kersabiec, A. M., Benedetti, M. (1999). *“Remobilization of arsenic from buried wastes at an industrial site: mineralogical and geochemical control”*. Applied Geochemistry, 14, pp. 1031–1048.

Liu, L., Luo, X.-B., Ding, L., Luo, S.-L. (2019). *“Application of nanotechnology in the removal of heavy metal from water”*. Nanomaterials for the Removal of Pollutants and Resource Reutilization, 83–147. doi:10.1016/b978-0-12-814837-2.00004-4

Loredo-Portales, R., Castillo-Michel, H., Aquilanti, G., De La Rosa-Álvarez, Ma.G., Rocha-Amador, D.O., Vogel-Mikus, K., Kump, P., Cruz-Jiménez, G. (2017). *“Synchrotron based study of As mobility and speciation in tailings from a mining site in Mexico”*. Journal of Environmental Chemical Engineering, Volume 5, Issue 1, Pages 1140-1149.

Macrae, C. F., Sovago, I., Cottrell, S. J., Galek, P. T. A., McCabe, P., Pidcock, E., Platings, M., Shields, G. P., Stevens, J. S., Towler, M., Wood, P. A. (2020). *“Mercury Crystallographic software”*. J. Appl. Cryst., 53, 226-235.

Malinowski, E. R. (1991). *“Factor Analysis in Chemistry”*. New York: Wiley.

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-Villegas, N., Briones-Gallardo, R., Ramos-Leal, J. A., Avalos-Borja, M., Castañón-Sandoval, A. D., Razo-Flores, E., Villalobos, M. (2013). *“Arsenic mobility controlled by solid calcium arsenates: a case study in Mexico showcasing a potentially widespread environmental problem”*. Environmental Pollution, 176, pp. 114–122.

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.

Mohapatra, D., Mishra, D., Chaudhury, G. R., Das, R. P. (2007) "*Arsenic adsorption mechanism on clay minerals and its dependence on temperature*". Korean J. Chem. Eng. 24(3), 426–430.

Mohapatra, D., Mishra, D., Chaudhury, G. R., Das, R. P. (2007) "*Arsenic(V) adsorption mechanism using kaolinite, montmorillonite and illite from aqueous medium*". Journal of Environmental Science and Health, Part A: Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering. 42(4), 463–469.

Momma, K., Izumi, F. (2011). "*VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data*". J. Appl. Crystallogr., 44, 1272-1276.

Montes-Hernandez, G., Sarret, G., Hellmann, R., Menguy, N., Testemale, D., Charlet, L., Renard, F. (2011). "*Nanostructured calcite precipitated under hydrothermal conditions in the presence of organic and inorganic selenium*". Chem. Geol. 290, pp. 109–120.

Moreno, L. R. (2022). "*Escalamiento teórico de filtros basados en roca caliza para arsénico a planta piloto*". Tesina de Licenciatura en Ingeniería Química. Facultad de Química. México. UNAM.

NOM-052-SEMARNAT-2005 (2005). Que establece las características, el procedimiento de identificación, clasificación y los listados de los residuos peligrosos. (México, D.F).

NOM-053-SEMARNAT-1993 (1993). Que establece el procedimiento para llevar a cabo la prueba de extracción para determinar los constituyentes que hacen a un residuo peligroso por su toxicidad al ambiente. (México, D.F).

NOM-127-SSA1-2021 (2021). Norma Oficial Mexicana. Salud ambiental, agua para uso y consumo humano-límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización. (México, D.F).

- Osuna-Martínez, C. C., Armienta, M. A., Bergés-Tiznado, M. E., Páez-Osuna, F. (2021).** “*Arsenic in waters, soils, sediments, and biota from Mexico: An environmental review*”. *Science of The Total Environment*. Volume 752. 1-23.
- Ouvrard, S., de Donato, P., Simonnot, M. O., Begin, S., Ghanbaja, J., Alnot, M., Duval, Y. B., Lhote, F., Barres, O., Sardin, M. (2005).** “*Natural manganese oxide: Combined analytical approach for solid characterization and arsenic retention*”. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. Vol. 69, 2715–2724.
- Paquette, J., Reeder, R. J. (1990).** “*New type of compositional zoning in calcite: Insights into crystal-growth mechanisms*”. *Geology* 18, pp. 1244–1247.
- Paquette, J., Reeder R. J. (1995).** “*Relationship between surface structure, growth mechanism, and trace element incorporation in calcite*”. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59, pp. 735–749.
- Pentecost, A. (1995).** “*The quaternary travertine deposits of Europe and Asia Minor*”. *Quaternary Science Reviews*, 14, pp. 1005–1028.
- Ravel, B. & Newville, M. (2005).** “*ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT*”. *Journal of Synchrotron Radiation* 12, pp. 537–541. doi:10.1107/S0909049505012719
- Reeder, R. J., Lamble, G. M., Lee, J. F., Staudt, W. J. (1994).** “*Mechanism of SeO_4^{2-} substitution in calcite: An XAFS study*”. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58, pp. 5639–5646.
- 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.
- Rietveld, H. M. (1969).** “*A profile refinement method for nuclear and magnetic structures*”. *Journal of Applied Crystallography*, 2, pp. 65-71. <http://dx.doi.org/10.1107/S0021889869006558>
- Rodríguez, R., Armienta, M. A., & Mejía Gómez, J. A. (2005).** “*Arsenic contamination of the Salamanca aquifer system in Mexico: A risk analysis*”. In: J.

Bunduschuh, P. Bhattacharya, & D. Chandrasekharam (Eds.), Natural arsenic in groundwater: Occurrence, remediation and management (pp. 77–83). London: Taylor & Francis Group.

Rodríguez, R., Ramos, J. A., Armienta, M. A. (2004). “Groundwater arsenic variations: the role of local geology and rainfall”. Applied Geochemistry. Vol. 19. 245-250.

Román-Ross, G., Cuello, G. J., Turrillas, X., Fernández-Martínez, A., Charlet, L. (2006). “Arsenite sorption and co-precipitation with calcite”. Chemical Geology 233, pp. 328–336.

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.

Saada, A., Breeze, D., Crouzet, C., Cornu, S., Baranger, P. (2003) “Adsorption of arsenic (V) on kaolinite and on kaolinite–humic acid complexes. Role of humic acid nitrogen groups”. Chemosphere 51. 757–763.

Sadiq, M. (1997). “Arsenic chemistry in soils: an overview of thermodynamic predictions and field observation”. Water, Air, and Soil Pollution. Vol. 93, 117–136.

Sherman, D. M., Randall, S. R. (2003). “Surface complexation of arsenic(V) to iron(III) (hydr)oxides: structural mechanism from ab initio molecular geometries and EXAFS spectroscopy”. Geochimica et Cosmochimica Acta. Vol. 67, 4223–4230.

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.

Sosa, A. S. (2019). “*Aplicación de rocas calizas para la remediación de acuíferos contaminados*”. Tesis de Maestría en Ciencias de la Tierra. Instituto de Geofísica. México. UNAM.

Sosa, A., Armienta, M. A., Aguayo, A., Cruz, O. (2020). “*Evaluation of the influence of main groundwater ions on arsenic removal by limestones through column experiments*”. *Science of the Total Environment*, 727, 1-11.

Sposito, G. (2008). “*The Chemistry of Soils*”. (Second Edition ed.). Oxford, United States of America: Oxford University Press.

Staudt, W. J., Reeder, R. J., Schoonen, M. A. A. (1994). “*Surface structural controls on compositional zoning of SO_4^{2-} and SeO_4^{2-} in synthetic calcite single-crystals*”. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. Vol. 58, pp. 2087–2098.

Tang, Y., Elzinga, E. J., Lee, Y. J., Reeder, R. J. (2007). “*Coprecipitation of chromate with calcite: Batch experiments and X-ray absorption spectroscopy*”. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 71, 6, pp. 1480-1493.

Teng, H. H., Dove, P. M., Orme, C. A., De Yoreo, J. J. (1998). “*Thermodynamics of calcite growth: baseline for understanding biomineral formation*”. *Science* 282, pp. 724–727.

US EPA (2001) “*Treatment of arsenic residuals from drinking water removal processes*”. EPA/600/R-01/033, Cincinnati, OH.

Wang, H., Zhu, H. (2019). “*A comparison study on the arsenate adsorption behavior of calcium-bearing materials*”. *Materials* (Basel). Vol. 12(1936). doi: 10.3390/ma12121936.

Wei, S. H., Mahuli, S. K., Agnihotri, R., Fan, L. S. (1997). “*High surface area calcium carbonate: Pore structural properties and sulfation characteristics*”. *Ind. Eng. Chem. Res.* Vol. 36, 6, pp. 2141–2148. <https://doi.org/10.1021/ie960768I>

Wells, J. D., Mullens, T. E. (1973). “*Gold-Bearing Arsenian Pyrite Determined by Microprobe Analysis, Cortez and Carlin Gold mines, Nevada*”. *Econ. Geol.* 68, 187-201.

Wenzel, W. W., Kirchbaumer, N., Prohaska, T., Stingeder, G., Lombi, E., Adriano, D. C. (2001). “*Arsenic fractionation in soils using an improved sequential extraction procedure*”. *Analytica Chimica Acta*, Vol. 436, 2, pp. 309-323.

Xiong, W., Peng, J., Hu, Y. (2012). “*Use of X-ray absorption near edge structure (XANES) to identify physisorption and chemisorption of phosphate onto ferrihydrite-modified diatomite*”. *Journal of colloid and interface science*. Vol. 368. 528-532.

Yolcubal, I., Akyol, N. H. (2008). “*Adsorption and transport of arsenate in carbonate-rich soils: Coupled effects of nonlinear and rate-limited sorption*”. *Chemosphere*, Vol. 73, 8, pp. 1300-1307.

Zheng, Y., Stute, M., Van-Geen, A., Gavrieli, I., Dhar, R., Simpson, H. J., Schlosser, P., Ahmed, K. M. (2004). “*Redox control of arsenic mobilization in Bangladesh groundwater*”. *Applied Geochemistry*, 19, pp. 201–214.

ANEXOS

- Anexo I. [Diagramas de Pourbaix para lixiviados con agua desionizada](#)
- Anexo II. [Diagramas de Pourbaix para lixiviados con agua del Pozo Muhi](#)
- Anexo III. [Diagramas de Pourbaix para lixiviados con agua del Pozo Pb18](#)
- Anexo IV. [Índices de saturación para lixiviados con agua desionizada](#)
- Anexo V. [Índices de saturación para lixiviados con agua del Pozo Muhi](#)
- Anexo VI. [Índices de saturación para lixiviados con agua del Pozo Pb18](#)
- Anexo VII. [Diagramas de Pourbaix para pruebas en lote](#)
- Anexo VIII. [Índices de saturación para pruebas en lote con PHREEQC](#)
- Anexo IX. [Índices de saturación para pruebas en lote con Visual MINTEQ 3.1](#)
- Anexo X. [Elaboración de tabletas para análisis en espectroscopía de estructura fina por absorción de rayos X](#)
- Anexo XI. [Lista de posibles especies químicas para arsénico](#)
- Anexo XII. [Transformación de objetivo para la muestra T, muestra U y ferrihidrita \(Grupo 1\)](#)
- Anexo XIII. [Transformación de objetivo para la muestra T, muestra U y beudantita \(Grupo 2\)](#)
- Anexo XIV. [Transformación de objetivo para la muestra T y muestra U \(Grupo 3\)](#)
- Anexo XV. [Ajuste de combinación lineal para la muestra C](#)
- Anexo XVI. [Ajuste de combinación lineal para la muestra D](#)
- Anexo XVII. [Ajuste de combinación lineal para la muestra E](#)
- Anexo XVIII. [Ajuste de combinación lineal para la muestra F](#)
- Anexo XIX. [Ajuste de combinación lineal para la muestra I](#)
- Anexo XX. [Ajuste de combinación lineal para la muestra J](#)

Anexo XXI. [Ajuste de combinación lineal para la muestra K](#)

Anexo XXII. [Ajuste de combinación lineal para la muestra O](#)

Anexo XXIII. [Ajuste de combinación lineal para la muestra P](#)

Anexo XXIV. [Índices de saturación para pruebas en lote con arcillas mediante PHREEQC](#)

Anexo XXV. [Resultados del método BET para arcillas](#)

Anexo XXVI. [Extracción secuencial para As](#)

Anexo XXVII. [Estándar de referencia Montana II Soil 2711a](#)

ESCANÉAME



ANEXOS Y MATERIAL COMPLEMENTARIO