

01177



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO**

**DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO DE LA  
FACULTAD DE INGENIERIA  
(CAMPUS MORELOS)**

13  
2g

**COMPETENCIA DE IONES MAYORES EN LA MIGRACION QUIMICA  
DE CADMIO Y PLOMO EN SEDIMENTOS DEL  
LAGO DE CHAPALA, MEXICO**

**T E S I S**

**PARA OBTENER EL GRADO DE:**

**MAESTRO EN INGENIERIA**

**A M B I E N T A L**

**P R E S E N T A ;**

**PATRICIO MAYA VILCHIS**



**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**

**YAUTEPEC, MORELOS**

**JUNIO DE 1996**

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**



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.



**COMISION NACIONAL  
DEL AGUA**

**EL PRESENTE TRABAJO SE IMPRIMIO CON EL APOYO DE  
LA COMISION NACIONAL DEL AGUA**

## RESUMEN

Con el fin de determinar el efecto de los iones mayores en la desadsorción de cadmio y plomo adsorbidos en sedimentos del Lago de Chapala, así como la estequiometría y constantes de las reacciones involucradas en la adsorción, se utilizaron los isótopos radioactivos cadmio 109 y plomo 210 y la técnica de dilución isotópica, observándose la cinética de desadsorción en diferentes electrolitos y el cambio de la adsorción en función del pH. Se encontró que el Pb respecto al Cd, presenta mayor adsorción a los sedimentos, y que el orden de competencia por sitios de adsorción, hacia el Cd y Pb, fue:  $\text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Na}^+$ . Lo anterior está relacionado en forma inversa, a la tendencia de hidratación de cada metal, que impide que los cationes altamente hidratados sean adsorbidos selectivamente a los sitios de adsorción, de tal manera que el Pb, por ser el de menor hidratación, presenta la mayor afinidad a los sedimentos que los demás cationes. Mediante el uso de un modelo de coordinación superficial, se encontró que el Cd y Pb se adsorben como complejos monohidroxilados en la capa  $\beta$  del modelo de tres capas y que los principales cationes competitivos se adsorben, en la misma capa, como complejos monoclorados. Los aniones cloruro, nitrato y sulfato tienen poca influencia en la desadsorción de Cd y Pb, bajo fuerzas iónicas de 0.15 M, similar al de aguas salobres, mientras que los carbonatos favorecen la adsorción del Cd bajo esas condiciones altas de fuerza iónica y en el caso del Pb, los carbonatos favorecen su desadsorción. Puede ocurrir una condición de agua salobre en el Lago de Chapala, cuando los parámetros de sólidos disueltos, alcalinidad y dureza total, principalmente, aumenten hasta dar conjuntamente una fuerza iónica semejante a la de un sistema de agua salobre, donde se esperaría que el Cd se desadsorba del sedimento en mayor proporción que el Pb.

**Esta tesis se desarrolló en el Laboratorio de Hidrogeoquímica del  
Instituto Mexicano de Tecnología del Agua y respaldada por la  
Comisión Nacional del Agua.**

## **AGRADECIMIENTOS**

**Agradezco muy especialmente a la Dra. Anne M. Hansen del Instituto Mexicano de Tecnología del Agua, no solo por dirigir este estudio, sino también por su guía e impulso dado para mi superación profesional.**

**A la Comisión Nacional del Agua e Instituto Mexicano de Tecnología del Agua, por el apoyo logístico otorgado hasta la culminación de esta investigación.**

**A mis sinodales, Dra. Petia Mijailova Nacheva, M.C. Silvia Gelover Santiago, M.I. Esperanza Ramírez Camperos y al Dr. Hector Quiñonez Pedroza por su tiempo y acertados comentarios dedicados a esta tesis. De igual manera agradezco Al M.C. Luis A. Morales y al M.C. Vicente Ortega Lara por sus valiosas recomendaciones a este escrito.**

**Nuevamente a la M.C. Silvia Gelover por instruirme en las técnicas de laboratorio utilizadas para este estudio y al Ing. José Lara por su apoyo en el procesamiento de datos.**

## **DEDICATORIA**

**A mi esposa e hijos, por el poco  
tiempo que les he dedicado durante  
casi cuatro años.**

## INDICE

<b>INTRODUCCION</b>	1
1.1. Generalidades	1
1.2. Antecedentes	7
1.2.1. Descripción del área de estudio	7
1.2.2. Estudios hidrogeoquímicos	7
1.2.3. Calidad del agua del Lago de Chapala	9
1.3. Hipótesis y objetivos	9
<b>2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL</b>	12
2.1. Calidad del agua del Lago de Chapala	12
2.2. Preparación de las muestras	12
2.2.1. Muestreo en campo	12
2.2.2. Suspensión de las muestras en diferentes electrolitos	13
2.3. Técnica de dilución isotópica	13
2.3.1. Separación de las fases	14
2.4. Técnica de centelleo líquido	15
2.5. Estudios de reversibilidad de adsorción	15
2.6. Estudios de reversibilidad en función de la fuerza iónica	18
2.7. Experimentos de equilibrio químico	18
2.8. Modelos de adsorción en partículas sedimentarias	18
2.8.1. Modelos de equilibrio químico	18
2.8.1.1. Simulación numérica de los resultados experimentales	18
2.8.1.2. Especiación química del Cd y Pb disueltos	20
2.8.1.3. Validación de las simulaciones	20
<b>3. RESULTADOS Y DISCUSION</b>	21
3.1. Calidad del agua del Lago de Chapala	21
3.2. Distribución de Cd	24
3.2.1. Velocidad de adsorción de cadmio	24
3.2.2. Velocidad de desadsorción de cadmio	33
3.2.3. Desadsorción de cadmio en función de la cantidad de sólidos disueltos	39
3.3. Distribución de plomo	39
3.3.1. Velocidad de adsorción de plomo	39
3.3.2. Velocidad de desadsorción de plomo	41
3.4. Experimentos de equilibrio químico	44
3.5. Modelado de adsorción en partículas sedimentarias	47
3.5.1. Modelado de equilibrio químico	47
3.5.1.1. Simulación numérica de los resultados experimentales	47
3.5.1.2. Especiación química del Cd y Pb disueltos	52
3.5.1.3. Validación de las simulaciones	63
<b>4. CONCLUSIONES</b>	66
<b>REFERENCIAS</b>	71



## INDICE DE LAMINAS

Lámina 1. Situación geográfica de las estaciones E11, E15 y E25 del Lago de Chapala.	8
Lámina 2. Representación esquemática de la metodología experimental para cadmio.	16
Lámina 3. Representación esquemática de la metodología experimental para plomo.	17
Lámina 4. Variación de sólidos disueltos totales en el Lago de Chapala (Est. 15) durante el período 1974-1993.	22
Lámina 5. Variación de dureza total en el Lago de Chapala (Est. 25) durante el período 1974-1993.	23
Lámina 6. Variación de pH en el Lago de Chapala (Est. 15) durante el período 1974-1993.	25
Lámina 7. Variación de pH en el Lago de Chapala (Est. 25) durante el período 1974-1993.	26
Lámina 8. Adsorción de Cd ( $pCd=6$ ) en presencia de diferentes electrolitos con una fuerza iónica de 0.005 M en sedimentos del Lago de Chapala.	28
Lámina 9. Adsorción de Cd ( $pCd=6$ ) en presencia de diferentes electrolitos con una fuerza iónica de 0.05 M en sedimentos del Lago de Chapala.	31
Lámina 10. Desadsorción de Cd ( $pCd=6$ ) en presencia de diferentes electrolitos con una fuerza iónica de 0.15 M en sedimentos del Lago de Chapala	35
Lámina 11. Desadsorción de Cd ( $pCd=6$ ) en presencia de electrolitos con una fuerza iónica de 0.3 M, dada por iones calcio en sedimentos del Lago de Chapala.	38
Lámina 12. Adsorción de Cd ( $pCd=6$ ) en función de la fuerza iónica (de 0.005 a 0.1 M) en sedimentos del Lago de Chapala.	40
Lámina 13. Adsorción de Pb ( $pPb=6$ ) en presencia de diferentes electrolitos con una fuerza iónica de 0.05 M en sedimentos del Lago de Chapala	42
Lámina 14. Desadsorción de Pb ( $pPb=6$ ) en presencia de diferentes electrolitos con una fuerza iónica de 0.15 M en sedimentos del Lago de Chapala.	43
Lámina 15. Experimentos de adsorción de Cd ( $pCd=6$ ) en función del pH, para electrolitos con fuerza iónica 0.01 M y 0.15 M en sedimentos del Lago de Chapala (figuras), incluye modelación de la adsorción (en líneas)	45

Lámina 16. Ilustración esquemática de las reacciones superficiales de complejos de Cd y Pb, en sedimentos del Lago de Chapala, utilizando el modelo de tres capas	49
Lámina 17. Relación [complejo]/[metal] para Ca y Mg en electrolito diluido (fuerza iónica 0.01 M)	51
Lámina 18. Distribución de especies de Cd disueltas en función de la curva de modelación para Cd ( $p_{Cd}=6$ ) adsorbido en sedimentos suspendidos del Lago de Chapala, en $CaCl_2$ con fuerza iónica 0.01 M	54
Lámina 19. Distribución de especies de Cd disueltas en función de la curva de modelación para Cd ( $p_{Cd}=6$ ) adsorbido en sedimentos suspendidos del Lago de Chapala, en NaCl con fuerza iónica 0.01 M	55
Lámina 20. Distribución de especies de Cd disueltas en función de la curva de modelación para Cd ( $p_{Cd}=6$ ) adsorbido en sedimentos suspendidos del Lago de Chapala, en $CaCl_2$ con fuerza iónica 0.15 M	56
Lámina 21. Distribución de especies de Cd disueltas en función de la curva de modelación para Cd ( $p_{Cd}=6$ ) adsorbido en sedimentos suspendidos del Lago de Chapala, en NaCl con fuerza iónica 0.15 M	57
Lámina 22. Distribución de especies de Cd disueltas en $CaCl_2$ con fuerza iónica 0.15 M, sin incluir complejos adsorbidos a sedimentos.	58
Lámina 23. Distribución de especies de Cd ( $p_{Cd}=6$ ) disueltas en NaCl con fuerza iónica 0.15 M, sin incluir complejos adsorbidos a sedimentos	59
Lámina 24. Distribución de especies de Pb ( $p_{Pb}=6$ ) disueltas en NaCl con fuerza iónica 0.15 M, sin incluir complejos adsorbidos a sedimentos	61
Lámina 25. Distribución de especies de Pb ( $p_{Pb}=6$ ) disueltas en $CaCl_2$ con fuerza iónica 0.15 M, sin incluir complejos adsorbidos a sedimentos	62

## LISTA DE TABLAS

Tabla I.	Principales características de Cd y Pb en sistemas hidrológicos	2
Tabla II.	Características físicas y mineralógicas de sedimentos de la parte central del Lago de Chapala (estación E15)	6
Tabla III.	Características físicas y químicas de los metales Cd y Pb y de los principales cationes mayores	11
Tabla IV.	Valores de los parámetros que se utilizaron de entrada para la modelación de la adsorción de Cd en sedimentos del Lago de Chapala, utilizando el modelo de tres capas en el programa HYDRAQL.	19
Tabla V.	Intervalos de valores de parámetros de calidad del agua en tres estaciones del Lago de Chapala en el período 1974-1993	27
Tabla VI	Reacciones y constantes de adsorción utilizadas para la modelación de Cd y Pb adsorbidos en sedimentos del Lago de Chapala	50
Tabla VII	Ecuaciones que describen la relación entre complejos monoclorados e hidroxilados, respecto al metal libre	50

## **1. INTRODUCCION.**

### **1.1. Generalidades.**

La problemática de la contaminación por metales tóxicos en los sistemas acuáticos, se vuelve aún mas compleja, debido a los cambios físicos y químicos que sufren los contaminantes, como el cadmio y plomo, al entrar en contacto con el material disuelto y particulado (sedimentos) contenido en las aguas superficiales (Tabla I) (Andrews, 1987; Boop et al, 1982; Kent et al., 1987), con los cuales forman especies químicas en solución y particuladas respectivamente (Bernhard et al., 1984).

En el caso de las especies particuladas, éstas se forman por la reacción de los metales tóxicos, con los grupos funcionales químicos presentes como sitios de adsorción, sobre la superficie de los sólidos particulados (sedimentos), con los cuales forman complejos superficiales en la interfase agua-sedimento (Leckie, 1986).

Este proceso afecta el destino y movilización de los contaminantes en los cuerpos de agua (Benjamin y Leckie, 1980; Evans, et al., 1983; Ongley, 1992), por lo que resulta indispensable conocer los factores que determinan la partición de los metales entre agua y sedimento, tales como: la capacidad de adsorción en el sedimento; la intensidad de adsorción; el tipo, naturaleza y la abundancia del sedimento, así como los parámetros de calidad del agua tales como pH, sólidos disueltos, dureza y alcalinidad.

Los sedimentos (tanto suspendidos como particulados) en aguas naturales, consisten de una mezcla heterogénea de materia orgánica detrítica, células vivas (bacterias y algas) y sólidos inorgánicos tales como óxidos, oxihidróxidos e hidróxidos metálicos, carbonatos y arcillas (Leckie, 1986).

En dichos sólidos inorgánicos, el grupo funcional superficial más importante es el grupo hidroxilo (Yong et al., 1992), el cual se encuentra formando sitios superficiales de adsorción, denominados SOH para el caso de superficies mineralógicas, donde

Tabla I. Principales características de cadmio y plomo en sistemas hidrológicos (\*).

Características	CADMIO	PLOMO
Abundancia natural promedio	0.2 mg/kg (en tierra) y 0.1-10 µg/l en agua dulce	12.5 a 16 mg/kg (en tierra) y niveles bajos de plomo disuelto en agua
Formas comunes en agua dulce	Principalmente como ión libre Cd (II), cloruros, carbonatos y componentes orgánicos.	Existe en diferentes estados de oxidación, 0,+1,+2 y +4, todos de importancia ambiental, con la excepción de Pb (I). La especie iónica Pb (II) es la más estable
Solubilidad	Los carbonatos, sulfuros e hidróxidos de cadmio tienen baja solubilidad. La solubilidad del cadmio decrece conforme incrementa el pH por arriba de 9.0, debido a la formación de hidróxido de cadmio.	Los sulfuros, sulfatos, carbonatos, óxidos e hidróxidos de plomo son insolubles. Estimaciones de solubilidad de plomo muestran que es muy baja (< 1 µg/l a pH 8.5 - 11)
Especiación química en el agua	Determinada por el pH y dureza del agua, presencia de ligandos y coexistencia de cationes metálicos.	Depende del pH, oxígeno disuelto, presencia de componentes orgánicos e inorgánicos.
Formación de complejos superficiales en aguas naturales	Intercambio de cadmio por iones de calcio en la estructura cristalina de minerales de carbonato. En aguas con alto contenido de carbono orgánico, es importante su adsorción a sustancias húmicas y otros agentes orgánicos complejos.	Puede formar complejos con ligandos orgánicos, componentes coloidales y partículas sólidas. Una fracción importante de plomo se encuentra adsorbida por ácidos húmicos y la fase mineralógica de los sedimentos.

(\*) CWQG (1987).

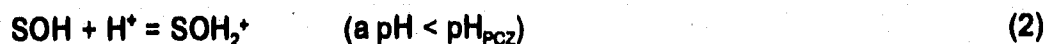
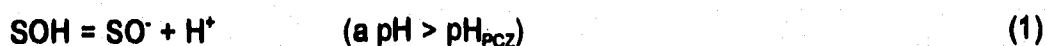
S representa al metal mineralógico correspondiente, por ejemplo Fe (goetita, limonita, etc.) y Al (gibbsite, caolinita, etc.) (Davis y Leckie, 1979).

El grupo hidroxilo, al igual que los demás grupos funcionales (carboxilo, carbonilo, amino, etc.) presenta propiedades anfotéricas que le confiere propiedades ácido-base, por lo que dependiendo del pH del medio, puede perder o ganar protones ( $H^+$ ), quedando con carga positiva o negativa (Huang, 1981; Leckie, 1986; Yong et al., 1992).

Para cada superficie mineralógica sedimentaria existe un valor característico de pH en el cual la carga es cero ( $pH_{PCZ}$ ). A valores de pH por debajo del  $pH_{PCZ}$  las superficies del sólido se encuentran cargadas positivamente y a valores de pH por arriba de dicho punto se encuentran cargadas negativamente. La carga superficial se encuentra balanceada por la doble capa de iones hidratados (interfase) y por el espesor de la doble capa eléctrica resultante, la cual depende de varios factores en los que se incluye la fuerza iónica.

La acidez de sitios superficiales hidroxilados, tiene mucha importancia en reacciones tales como la adsorción y la coagulación. La acidez de sitios superficiales puede ser considerada de dos tipos: a) como ácido de Lewis tal como iones  $Fe^{3+}$  en la superficie de cristales, que son capaces de aceptar electrones de las moléculas adsorbidas, y b) como ácidos de Brønsted tales como Si-OH, Fe-OH, Al-OH ó  $H_3O^+$  los cuales pueden donar un protón (Schindler, 1981; Leckie, 1986).

Generalmente es aceptado el término SOH, para representar a los grupos hidroxilo superficiales en metales oxidados, donde las reacciones ácido-base están caracterizadas, más por la ganancia o pérdida de protones, que por el intercambio de iones hidroxilo:



Muchos tipos de especies superficiales son posibles de formarse, incluyendo complejos de esfera interior y exterior, complejos de coordinación múltiple, ternarios y mixtos.

La formación de complejos de esfera interior ocurre mediante reacciones de adsorción química (adsorción específica), donde el protón es reemplazado por un ión metálico que se une por enlace covalente a sitios con carga negativa ( $\text{SO}^-$ ). Los complejos de esfera exterior se forman mediante adsorción no específica de complejos metálicos iónicos, los cuales no se enlazan en forma covalente a los grupos funcionales, sino por atracción electrostática forman complejos de par de iones (Benjamín y Leckie, 1981; Leckie, 1986; Yong et al., 1992).

La mayoría de las reacciones son inferidas de observaciones de reacciones estequiométricas experimentales. Por ejemplo, para la especie química superficial  $\text{SOMOH}$  o  $(\text{SO})_2\text{M}$ , dicha inferencia requiere de dos consideraciones: a) es necesario describir su reacción estequiométrica con determinaciones experimentales y b) la selección de un modelo que permita la representación de intensidad de enlace (Hansen, 1992).

Uno de los problemas relacionados con el uso de modelos de transporte de contaminantes como cadmio (Cd) y plomo (Pb), es la falta del conocimiento de los mecanismos y las velocidades de adsorción y desadsorción de las especies químicas entre el sedimento y la fase disuelta. Estas reacciones son de fundamental importancia en diferentes procesos geoquímicos naturales y por lo tanto, también son importantes en el desarrollo de modelos de transporte para describir la migración de desechos tóxicos.

Experimentalmente es complicado identificar y determinar cuantitativamente las diferentes especies de muchos elementos de significancia ambiental (Bernhard et al., 1984), por lo que otra manera de analizar la especiación de metales en los sistemas de agua naturales, es la aplicación de modelos geoquímicos basándose en la

información termodinámica disponible en la literatura, o obtenible experimentalmente.

Los modelos de coordinación superficial (SCM's), describen las reacciones de adsorción de solutos, sobre superficies mineralógicas individuales de los sedimentos acuáticos, con la misma formalidad que las reacciones de coordinación en solución. En los SCMs, la adsorción de iones metálicos a los sitios superficiales es modelada de acuerdo con la ecuación de la ley de acción de masas, de igual manera que para las reacciones en solución. Para ésto, se requiere del conocimiento de las constantes de equilibrio y de los parámetros que describen la doble capa eléctrica que rodea a las partículas sólidas en el agua (Hayes y Leckie, 1987).

Los SCM's han sido utilizados en estudios de adsorción de metales sobre superficies sólidas considerando condiciones de equilibrio, sin embargo, a menudo los resultados de adsorción muestran dos fases, una fase inicial rápida seguida por una lenta que se prolonga por mayor tiempo, que pueden ser días o meses hasta alcanzar el equilibrio (Comans et al., 1991; Tien y Huang, 1991). Para describir los procesos de transferencia de masa y calcular los coeficientes de transferencia de masa de las fases lenta y rápida, en la adsorción de metales sobre sedimentos han sido utilizados modelos cinéticos de dos fases (Benes et al., 1992; Hansen y Leckie, 1993).

Se han realizado muchos estudios migración química para valorar, bajo condiciones controladas, las constantes de adsorción-desadsorción de metales pesados (entre fases líquida y sólida (agua-sedimento) para sólidos relativamente simples (puros y sintéticos) (Benjamín M.M. y J.O. Leckie, 1981; Brümmer et al., 1983; Chubin y Street, 1981; McKenzie, 1980; Schingler, 1981), por lo que la importancia de este estudio radica en que se utilizaron sedimentos naturales del Lago de Chapala. Dichos sedimentos son una mezcla heterogénea de diferentes matrices mineralógicas y de materia orgánica (Tabla II), por lo que los resultados del comportamiento de la migración química del Cd y Pb entre las fases, están más apegados a la realidad que ocurre en condiciones naturales.



**Tabla II. Características físicas y mineralógicas de sedimentos de la parte central del Lago de Chapala (estación E15) (\*)**

<b>Sedimento</b>	<b>Lago de Chapala (centro)</b>
Profundidad de muestreo	12 m
Area superficial específica	130 (m <sup>2</sup> /g)
Area de poros < 48 Å	67 %
Volumen de poros < 48 Å	45 %
Mineralogía	illita montmorillonita cristobalita caolinita albita
Materia orgánica	1.14 %

(\*) Tomado de Hansen (1992)

Se escogió al Cd y al Pb por ser metales tóxicos que afectan en diversas maneras a la flora y fauna acuática, así como a la salud humana (GESAMP, 1985); por ser metales que tienen un comportamiento relativamente sencillo respecto a otros metales, como es el caso del cromo, que presenta mayor número de estados de oxidación, lo cual que hace más complejo su comportamiento y por lo tanto su valoración experimental; y que para el caso del Cd y Pb, se contó con el equipo necesario para la realización de los experimentos.

Además, estos metales han sido detectados en concentraciones relativamente altas en aguas del río Lerma y Lago de Chapala (Hansen et al., 1995), por lo que es necesario conocer su comportamiento químico entre la columna de agua y los sedimentos de dicho sistema hidrológico, para así poder predecir su posible acumulación (adsorción) en los sedimentos o su desadsorción hacia la columna de agua, todo esto en función de los parámetros de la calidad del agua, en este caso del Lago de Chapala. Lo anterior es importante, ya que el efecto ecológico de dichos metales es diferente si se encuentran como especies químicas libres en el agua o formando complejos en los sedimentos de fondo o suspendidos (CWQC, 1987).

## **1.2. Antecedentes.**

### **1.2.1. Descripción del área de estudio.**

El Lago de Chapala, se encuentra localizado en los estados de Jalisco (principalmente) y Michoacán (Lám. 1). Es un cuerpo de agua somero, cuya máxima profundidad es de 15 m en su parte central y que, dados los vientos prevalecientes, presenta aguas turbias por la resuspensión de los sedimentos de fondo, contando con poca penetración de luz.

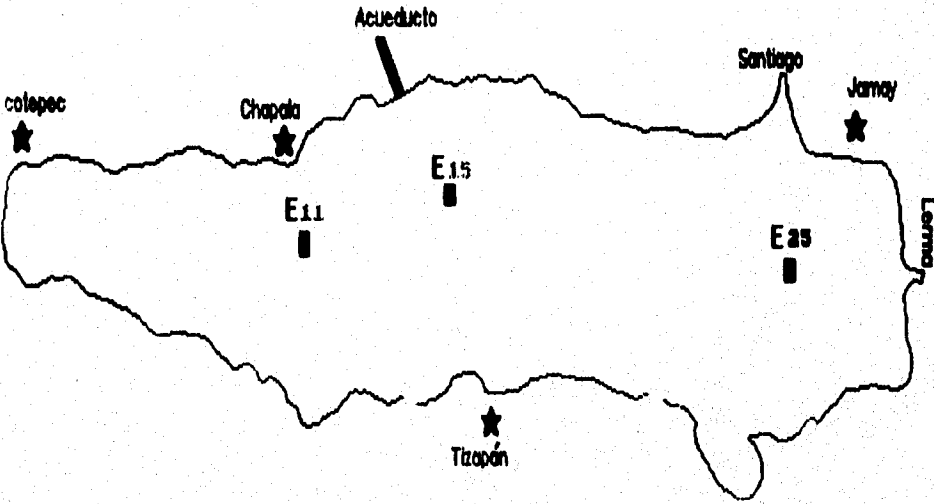
El lago recibe el aporte del río Lerma, cuyas aguas son usadas y contaminadas por las poblaciones e industrias localizadas a lo largo de su recorrido de más 700 km dentro de su cuenca de 54000 km<sup>2</sup>, que comprende a varios estados del centro de México. El incremento poblacional y económico en la cuenca ha impactado al Sistema Lerma-Chapala, de tal manera, que algunos metales tóxicos, como Cd y Pb, presentes en el sedimento, se encuentran en mayores concentraciones que las reportadas para otros cuerpos de agua (Hansen, 1992).

### **1.2.2. Estudios hidrogeoquímicos.**

El Instituto Mexicano de Tecnología del Agua, a través del proyecto titulado "Estudio y Control de la Contaminación en el Sistema Lerma-Chapala" ha realizado experimentos abocados a conocer las características físicas y químicas de los sedimentos del Lago de Chapala (Tabla II) y del Río Lerma, tales como área superficial, mineralogía, constantes de acidez superficial y análisis de la contaminación por metales pesados, plaguicidas e hidrocarburos (Hansen, 1992).

Los resultados obtenidos han servido para explicar la migración de metales, en los que se ha demostrado la influencia de la cantidad de sólidos suspendidos y solubles, así como del pH y las propiedades fisicoquímicas que modifican o rigen la retención/liberación de estos tóxicos en el Lago de Chapala (Hansen et al., 1992;

# Lago de Chapala



Gelover y Hansen, 1992; Ortega-Lara y Hansen, 1992), en cuyas aguas, se reciben importantes cantidades de diversos metales tóxicos de origen industrial (Hansen, et al., 1995).

### **1.2.3. Calidad del agua del lago de Chapala.**

Por su importancia, el Lago de Chapala (el más grande de México) ha sido objeto de numerosas investigaciones entre las que se cuentan estudios de la calidad del agua. El Instituto de Ingeniería de la UNAM (1972-1974) fundó las bases de un amplio estudio limnológico de lago y en 1975 se creó el Centro de Estudios Limnológicos (CEL) para dar continuidad a los estudios lacustres del Lago de Chapala.

A través de los monitoreos realizados por la Comisión Nacional del Agua, se cuenta con información de 16 parámetros que cubren aspectos físico-químicos, bacteriológicos y biológicos, obtenidos en 25 estaciones lacustres desde de 1974 con muestreos periódicos trimestrales en promedio.

### **1.3. Hipótesis y objetivos.**

En este estudio se planteó que la migración (adsorción-desadsorción) de los metales Cd y Pb, entre agua y sedimentos del Lago de Chapala, sería modificada en forma diferente, dependiendo de la naturaleza y concentración de los iones mayores presentes en el agua, que compiten con estos tóxicos por los sitios de adsorción en los sedimentos. De esa manera, los iones mayores con mayor capacidad de hidratación (dada por el poder de polarización) (Tabla III), competirán en menor grado por sitios donde se adsorbe el Cd y Pb, debido a la gran capa de hidratación que rodea a dichos iones y que impide su retención selectiva (Turner y Dickson, 1981; Comans et al., 1991). Por esa misma razón, por su mayor estabilidad de enlace con los sitios de adsorción (SOH), el Pb presentaría menor desadsorción que el Cd en los sedimentos (Turner y Dickson, 1981), por lo que para determinar esto

se plantearon los siguientes objetivos:

- Cuantificar la distribución de Cd y Pb entre la fase sedimentaria y acuosa, en función de electrolitos de diferente composición y concentración (preparados con sales sintéticas que contienen los principales iones mayores) y relacionar este fenómeno con las diferentes características de estos metales y de los iones mayores competitivos. Para cumplir con lo anterior, se realizaron experimentos cinéticos y de equilibrio en sedimentos del Lago de Chapala, los cuales fueron suspendidos en las soluciones electrolíticas

- A partir de los resultados experimentales, realizar la simulación numérica que describe la adsorción de Cd y Pb en sedimentos del Lago de Chapala, en presencia de los iones mayores presentes en diferentes concentraciones, utilizando un modelo de coordinación superficial (SMC's) (el modelo de tres capas). Para simplificar la simulación, se consideró a los sedimentos como una matriz constituida únicamente por sólidos inorgánicos, donde el grupo funcional superficial más importante es el grupo hidroxilo, el cual se encuentra formando sitios superficiales de adsorción

- Estimar las constantes aparentes de adsorción de Cd y Pb, para estos sedimentos naturales, bajo consideraciones de equilibrio

- Validar las simulaciones, basándose en los resultados experimentales.

Tabla III. Características físicas y químicas de los metales Cd y Pb y de los principales cationes mayores (r at.: radio atómico;  $z^2/r$ : poder de polarización, donde z y r es la carga y radio iónico respectivamente;  $\beta_{\text{Me-OH}}$ : estabilidad de enlace entre el metal y el ligando, en este caso  $\text{OH}^-$ ;  $\Delta H$ : Calor de hidratación ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ; K ).

	Orden de importancia
r at.(Å)	Mg(0.65)<Ca(0.9)<Na(0.95)<Cd(0.97)<K(1.4)<Pb(1.32) <sup>a,b</sup>
$Z^2/r$	Mg > Ca > Na > Cd > K > Pb <sup>a,b</sup>
$\Delta H$	K > Na > Pb > Ca > Cd > Mg <sup>b</sup>
K(hidrolisis)	Pb < Cd < Ca < Mg <sup>c</sup>
$\beta_{\text{Me-OH}}^{\circ}$	Pb > Cd > Mg > Ca > Na <sup>d</sup> K > Pb > Cd > Ca > Mg <sup>e</sup>
$\beta_{\text{Me-CO}_3}^{\circ}$	Pb > Cd > Ca > Mg > Na > K <sup>d</sup> Pb > Mg > Cd > Ca > Na <sup>e</sup> Ca > Mg > K > Na <sup>f</sup>
$\beta_{\text{Me-HCO}_3}^{\circ}$	Ca > Mg > K = Na <sup>f</sup>
$\beta_{\text{Me-SO}_4}^{\circ}$	Pb > Cd > Ca = Mg > Na = K <sup>d</sup> K > Pb > Mg > Cd > Ca > Na <sup>e</sup> Ca > Mg > K > Na <sup>f</sup>
$\beta_{\text{Me-Cl}}^{\circ}$	Pb > Cd <sup>d</sup> Cd > Pb > Ca <sup>e</sup>
$\beta_{\text{Me-2Cl}}^{\circ}$	Cd > Pb <sup>e</sup>
$\beta_{\text{Me-3Cl}}^{\circ}$	Pb > Cd <sup>e</sup>

<sup>a</sup> Bruce y Myers (1987)

<sup>b</sup> Bohn et al. (1993)

<sup>c</sup> Yong (1992)

<sup>d</sup> Turner y Dickson (1981)

<sup>e</sup> Papelis et al. (1988)

<sup>f</sup> (constantes de estabilidad de pares de iones de Sillen y Martell (1974), citados por Bohn et al. (1993)

## **2. METODOLOGIA EXPERIMENTAL**

### **2.1. Calidad del agua del lago de Chapala.**

Se analizó la tendencia en el comportamiento de la calidad del agua en el Lago de Chapala, basándose en la información de los parámetros físico-químicos, obtenidos por la Comisión Nacional del Agua en 25 estaciones del lago. Dicha información abarca el período 1974-1993, con muestreos periódicos de cada tres meses en promedio.

Para este análisis se escogieron tres estaciones de muestreo, una ubicada cerca de la desembocadura del río Lerma (E25), y otras dos en las zonas más profundas del lago (E11 y E15) (Lám.1). En la estación E25 únicamente se contó con datos hasta 1989, debido al poco acceso hacia esta área, por la presencia de lirio acuático en los últimos cuatro años.

Utilizando el sistema RAISON, se analizaron en función del tiempo los datos de pH, sólidos disueltos totales (SDT), sólidos suspendidos totales (SST), dureza total (DT), nitratos, fosfatos, alcalinidad y cloruros. Esta información ayudó a fijar la composición de la fase acuosa en los experimentos de adsorción/desadsorción de cadmio y plomo en sedimentos del Lago de Chapala.

### **2.2. Preparación de las muestras.**

#### **2.2.1. Muestreo en campo.**

Las muestras de sedimentos fueron colectadas con una draga Van Veen y sus partes centrales fueron almacenadas en frascos de polietileno bajo refrigeración a 10 °C y en la oscuridad. Posteriormente, el sedimento fue secado a temperatura no mayor de 60 °C (para no dañar la estructura de las arcillas contenidas en la muestra). Con una espátula de plástico se pasó el sedimento seco a un mortero de porcelana y se

disgregó cuidadosamente. La muestra seca se almacenó en recipientes de polietileno.

### **2.2.2. Suspensión de las muestras en diferentes electrolitos.**

Basándose en la información de mineralogía y área superficial de los sedimentos del Lago de Chapala (Hansen, 1992) se eligió la muestra de sedimentos de la estación 15, proveniente de la parte central del Lago de Chapala (Lám.1).

Cantidades exactas de sedimento de la estación E15, equivalentes a una área superficial de  $390 \text{ m}^2 / \text{l}$ , fueron suspendidas en volúmenes exactos de diferentes electrolitos. Para esto se utilizaron de 20 - 25 viales de 50 ml para cada electrolito. Los electrolitos utilizados fueron soluciones de NaCl, KCl, KNO<sub>3</sub>, NaHCO<sub>3</sub>, MgCl<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub> y Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, los cuales representan los principales iones mayores en los cuerpos de agua como el Lago de Chapala. Los sedimentos suspendidos se dejaron en reposo durante mínimo tres días, para asegurar la completa hidratación del sedimento antes de iniciar los experimentos.

### **2.3. Técnica de dilución isotópica.**

La partición de Cd entre sedimento y agua, fue determinada utilizando como trazador al isótopo radiactivo Cd-109, que es un emisor de radiación gamma. La metodología experimental ha sido esquematizada en la lámina 2. Se realizaron experimentos de cinética de adsorción de cadmio, en sedimentos suspendidos en electrolitos de fuerza iónica de 0.005 y 0.05 M respectivamente. Estas concentraciones de sales están dentro del intervalo de fuerza iónica encontrado para el Lago de Chapala.

Se agregó el Cd estable, en una concentración total de  $10^{-6} \text{ M}$  con trazas de isótopo radiactivo, a la suspensión de sedimento ya en equilibrio con la fase acuosa, agitando en baño a temperatura constante de (25 °C) con rotación de 100



revoluciones por minuto.

La fuerza iónica ( $I = \frac{1}{2} \sum C Z^2$ , donde C es la concentración molar y Z es la carga del ion; sus unidades son en mol/l) es una medida de la capacidad de las interacciones entre los componentes iónicos, que constituyen la fase disuelta de un soluto (sólidos disueltos). Esta capacidad es proporcional a la concentración de solutos en la solución, así como la actividad química de éstos.

Para electrolitos constituidos por iones monovalentes (NaCl, KCl, etc.) la concentración molar es la misma que la fuerza iónica; para electrolitos constituidos por iones divalentes (CaCl<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub>, etc.) a los que se requirió con fuerza iónica de 0.005, 0.01, 0.05, 0.1 y 0.15 M (utilizados en este estudio), las concentraciones molares necesarias para esas fuerzas iónicas fueron 0.0017, 0.00333, 0.017, 0.0333 y 0.05, respectivamente.

La ventaja de utilizar la fuerza iónica en los experimentos de adsorción-desadsorción, radica en que se puede comparar este proceso en diferentes tipos de soluciones (CaCl<sub>2</sub>, NaCl, KCl, etc.) con igual fuerza iónica, sin que afecte la diferente actividad de los iones que las componen, ya que este parámetro considera la concentración efectiva del ion y toma en cuenta el efecto pronunciado de la carga de éste, en las propiedades de la solución (Bohn et al., 1993).

### **2.3.1. Separación de las fases.**

El muestreo de la fase soluble y sedimento se inició después de 2 hrs de la inoculación con Cd. Se midió el pH y se centrifugó cada muestra a 4000 rpm durante 15 minutos para separar agua y sedimento. Con pipeta Pasteur se transfirió una alícuota del sobrenadante al vial de conteo para la determinación de la radiactividad en la fase líquida. Se agregó HCl concentrado a la muestra restante, para obtener pH menor de 1 y lograr la desadsorción del Cd del sedimento y una geometría de conteo más favorable). Esta fase mixta fue vertida completamente a otro vial de conteo.

El muestreo se realizó periódicamente para determinar la adsorción de cadmio como función del tiempo. Los viales de conteo fueron colocados en un contador de radiaciones gamma para determinar el porcentaje de Cd en las fases líquida o sólida (Lám.2).

#### **2.4. Técnica de centelleo líquido.**

La partición de Pb entre sedimento y agua fue determinada utilizando como trazador el isótopo radiactivo plomo 210, que es un emisor de partículas beta. La metodología experimental ha sido esquematizada en la lámina 3.

El experimento de cinética de adsorción de Pb se realizó con sedimentos suspendidos en electrolitos de fuerza iónica 0.05 M. El procedimiento fue el mismo que el descrito anteriormente para cadmio solo hasta la separación de las muestras, ya que para Pb, una vez separada la fase líquida y después de haber disminuido el pH del remanente que contenía la fase sólida, ésta fue centrifugada nuevamente 24 horas después, para obtener una muestra del sobrenadante (Lám.3).

Para contar la radiactividad de las fases, se agregaron 10 ml de coctel de centelleo, y se agitaron haciéndolos rotar en forma vertical entre las palmas de las manos, para mezclar la muestra-coctel sin tocar la parte superior del vial.

#### **2.5. Estudios de reversibilidad de adsorción.**

Cuando la adsorción de Cd y Pb alcanzó el equilibrio, se aumentó la fuerza iónica de los electrolitos y se realizaron nuevamente muestreos periódicos para conocer la cinética de desadsorción de estos metales.

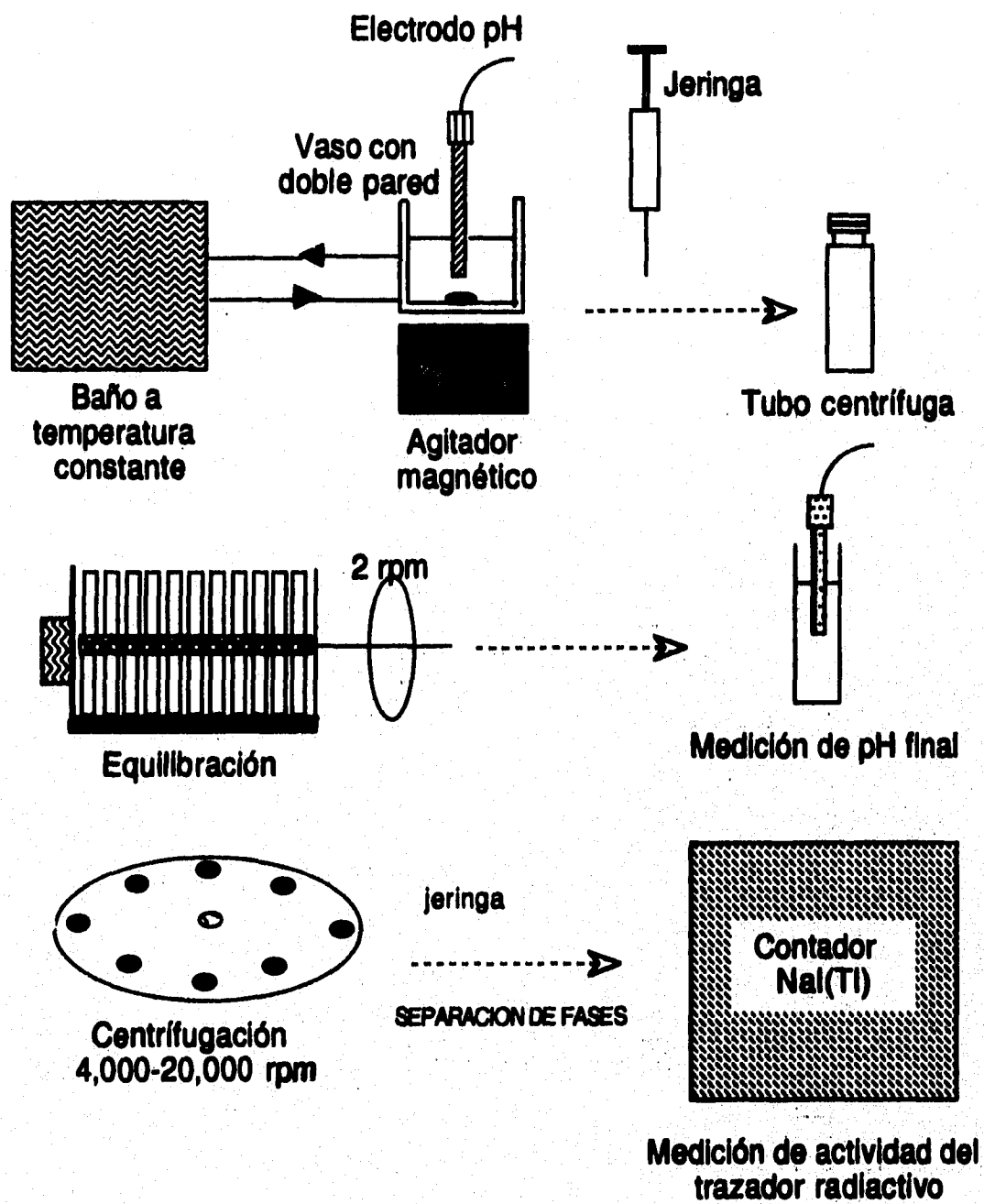
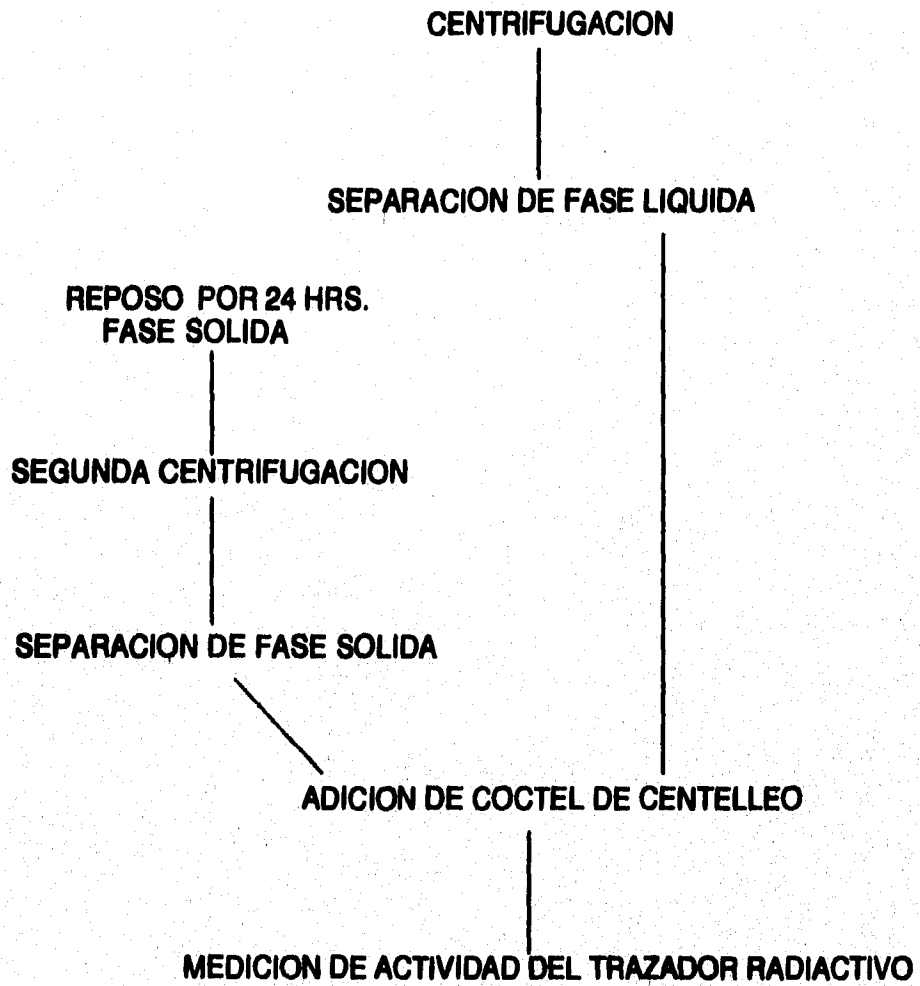


Lámina 2. Representación esquemática de la metodología experimental para cadmio.



**Lámina 3. Representación esquemática de la metodología experimental para plomo.**

## **2.6. Estudios de reversibilidad en función de la fuerza iónica.**

Con el objeto de determinar la desadsorción de Cd y Pb adsorbidos en sedimentos del Lago de Chapala, en función de la cantidad de sólidos disueltos, se aumentó gradualmente la fuerza iónica en cada electrolito donde se encontraba suspendido el sedimento contaminado con estos metales. Para esto se varió la fuerza iónica desde 0.01 M a 0.1 M.

## **2.7. Experimentos de equilibrio químico.**

Basándose en los resultados experimentales de los estudios de cinética de adsorción, en los que se conoció el tiempo en el cual la adsorción de Cd y Pb alcanza el equilibrio, se realizaron experimentos de adsorción para estos metales en presencia de los iones que más compitieron por sitios de adsorción. Una vez que se alcanzó el equilibrio, se varió el pH desde 4 a 9 para cada electrolito (con fuerza iónica 0.05 y 0.15 M), dejándose reposar por 24 hrs. antes de ser separada la fase líquida y sólida para su posterior conteo.

## **2.8. Modelos de adsorción en partículas sedimentarias**

### **2.8.1. Modelos de equilibrio químico.**

#### **2.8.1.1. Simulación numérica de los resultados experimentales.**

La simulación (modelación) numérica de la adsorción de Cd y Pb en el sedimento, se realizó mediante el uso de un modelo de coordinación superficial (SCM), el modelo de tres capas (TLM). El programa utilizado, HYDRAQL, considera la especiación en equilibrio en fases sólidas y disueltas (Papelis et al., 1988).

El programa fue cargado con información de las concentraciones totales de los metales y del electrolito utilizado en cada experimento. La concentración de sitios

superficiales en el sedimento ( $\text{SOH} = 6.48 \times 10^{-3} \text{ M}$ ) fue calculada utilizando la estimación de 10 sitios de adsorción/ $\text{nm}^2$ , área superficial específica de  $130 \text{ m}^2/\text{g}$  y concentración del sólido de  $3 \text{ g/l}$ . En la tabla IV se reportan los valores de los parámetros que se utilizaron de entrada para la modelación de la adsorción de Cd, utilizando el modelo de tres capas en el programa HYDRAQL.

Tabla IV. Valores de los parámetros que se utilizaron de entrada para la modelación de la adsorción de Cd en sedimentos del Lago de Chapala, utilizando el modelo de tres capas en el programa HYDRAQL.

Parámetro	Valores
-Fuerza iónica	0.01 - 0.1 (mol/l)
-Temperatura	25 (°C)
-Capacitancia de la capa interna	0.8 (F/m <sup>2</sup> )
-Capacitancia de la segunda capa	0.2 (F/m <sup>2</sup> )
-Área superficial del sedimento	390 (m <sup>2</sup> /l)
-intervalo de pH	4 - 9 (pH)
-Concentración de los componentes: MgCl <sub>2</sub> 0.00333 M (I= 0.01 M)	10 <sup>-6</sup> Cd <sup>2+</sup> (mol/l) 3.33E-3 Mg <sup>2+</sup> (mol/l) 6.66E-3 Cl <sup>-</sup> (mol/l)
MgCl <sub>2</sub> 0.05 M (I= 0.15 M)	5E-2 Mg <sup>2+</sup> (mol/l) 1E-1 Cl <sup>-</sup> (mol/l)
NaCl 0.01 M (I=0.01 M)	1E-2 Na <sup>+</sup> (mol/l) 1E-2 Cl <sup>-</sup> (mol/l)
-Presión parcial de CO <sub>2</sub>	0.0003 (atm)
-Sitios superficiales	10 (sitios/nm <sup>2</sup> )
-Constantes de acidez (*)	pKa <sub>1</sub> = 6; pKa <sub>2</sub> = 8

(\*) Gelover et al., 1994.

La concentración de carbonatos fue calculada en base a la ley de Henry para un sistema abierto:  $[CO_2] = K_H pCO_2$ , donde  $[CO_2]$  es la concentración de  $CO_2$  (aq.) en mol/l,  $K_H$  es la constante de Henry para el  $CO_2$  ( $1.24 \times 10^6$  Torr) y  $pCO_2$  es la presión del  $CO_2$  atmosférico (0.001 atm).

Los resultados experimentales de equilibrio en presencia de electrolitos con fuerza iónica de 0.01 M, fueron utilizados para la simulación numérica de la adsorción de Cd y Pb en los sedimentos naturales bajo esas condiciones de concentración, para así obtener las constantes "aparentes" de adsorción y la estequiometría de protones para dichos metales en los sedimentos del Lago de Chapala. En el caso de las constantes de acidez, sirvieron de base las utilizadas en estudios de modelación anteriores para sedimentos del mismo lago (Gelover et al., 1994).

#### **2.8.1.2. Especiación química del cadmio y plomo disueltos.**

Una vez obtenida la simulación de la adsorción de los metales bajo las condiciones señaladas anteriormente, se calcularon las especies químicas disueltas de Cd y Pb, en función de la curva de simulación encontrada.

#### **2.8.1.3. Validación de las simulaciones.**

Manteniendo en el programa de simulación todas las condiciones utilizadas para fuerza iónica 0.05 M, únicamente se varió la fuerza iónica a 0.15 M, para comparar las curvas de adsorción modeladas con las curvas experimentales a esa misma concentración molar.

### **3. RESULTADOS Y DISCUSION**

#### **3.1. Calidad del agua del lago de Chapala.**

En la lámina 4 se muestra la gráfica de SDT en la estación E15. Se observa que los valores de este parámetro han variado dependiendo de la época del año, y éstos mismos han mostrado una tendencia creciente conforme han transcurrido los años desde 1974 a 1990.

A mediados de 1990 los SDT disminuyeron hasta alcanzar el valor más bajo de todo el período y, a pesar de haber aumentado nuevamente a principios de 1991, volvieron a disminuir después de las abundantes lluvias de ese año. Después, aunque con altibajos, los valores se han mantenido más bajos que los observados en algunos períodos anteriores a 1990.

En general, en las estaciones E11 y E15 las variaciones temporales de SST, cloruros, alcalinidad y dureza total, mostraron una tendencia similar al comportamiento de los SDT descrito anteriormente, por lo que no se muestran sus gráficas.

En la estación E25 los valores de la mayoría de los parámetros fueron muy variables durante todo el período muestreado, tal como se puede observar para el análisis de la dureza total en la estación E25 (Lám.5). Esto se debe quizá a que esta zona es la más afectada por el mayor flujo de agua durante la temporada de lluvias, dado que se encuentra muy cerca de la desembocadura del río Lerma (Lám.1).

En el caso del pH en las estaciones E11 y E15, se observó la tendencia en el aumento de sus valores, los cuales también disminuyeron después de 1991. Este parámetro se caracterizó por la ocurrencia de los valores más bajos principalmente en temporada de lluvias, distinguiéndose la estación E25 por la



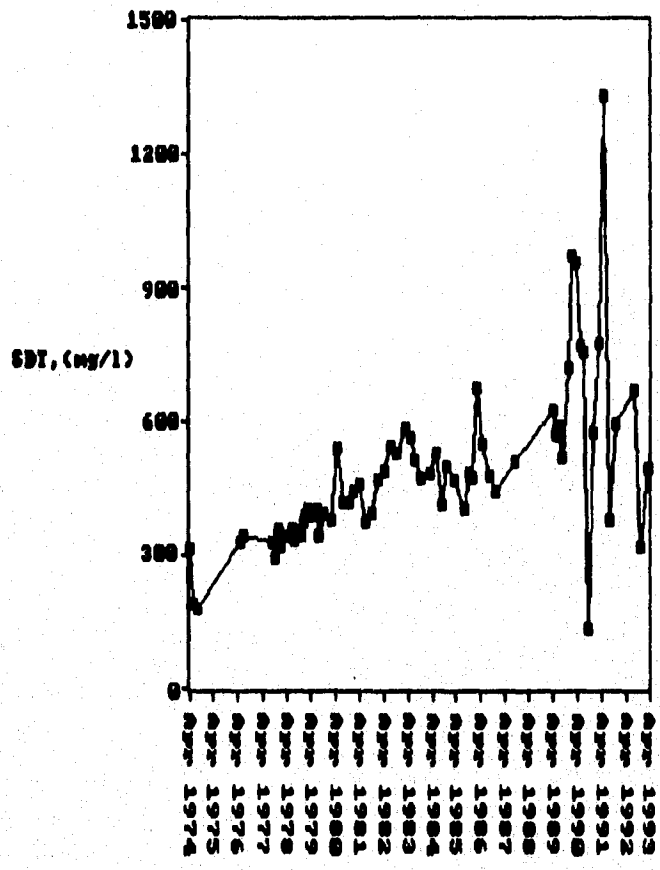


Lámina 4. Variación de sólidos disueltos totales en el Lago de Chapala (Est. 15) durante el periodo 1974-1993.

# Lago de Chapala

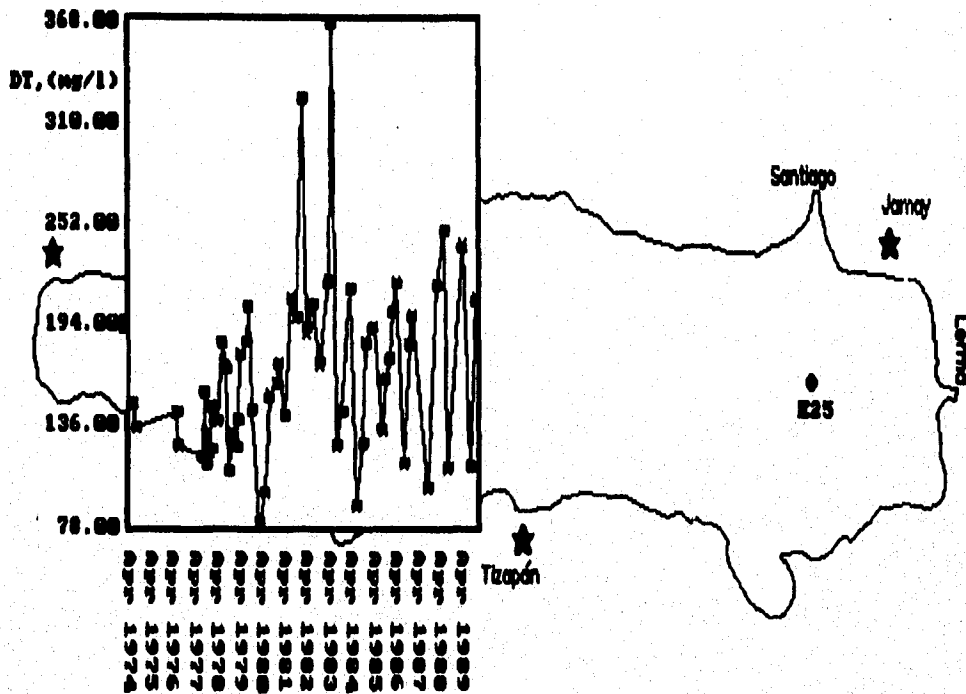


Lámina 5. Variación de dureza total en el Lago de Chapala (Est. 25) durante el período 1974-1993.

mayor cantidad de valores mínimos durante todo el período muestreado (Láms.6 y 7). El intervalo de pH en la parte central del Lago de Chapala (estación E15) en el período analizado fue de 6.30-9.20.

En la tabla V se dan los intervalos de los parámetros de calidad del agua, en las tres estaciones consideradas (E11, E15 y E25). En base estos intervalos y la proporción de los diferentes iones presentes en aguas naturales (Stum y Morgan, 1981), se calculó que la fuerza iónica para el agua del Lago de Chapala puede encontrarse dentro del intervalo de 0.01 a 0.1 M. Dado el intervalo de dureza total (86-372 mg/l, para la estación E15), las concentraciones de los iones  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  podrían tener fuerte influencia en la variación de la fuerza iónica en el agua del lago.

### **3.2. Distribución de cadmio.**

#### **3.2.1. Velocidad de adsorción de cadmio.**

Para determinar la competencia entre el Cd y los iones mayores, por sitios de adsorción en sedimentos naturales, se determinó la distribución de Cd entre la fase sedimentaria y acuosa, en función de la calidad del agua del Lago de Chapala.

En la Lámina 8 se muestran los resultados de los experimentos realizados en diferentes electrolitos con fuerza iónica 0.005 M, en presencia de lo cuales, el Cd se adsorbió en el sedimento entre el 90-95 % desde el inicio del experimento. Esto podría indicar que bajo condiciones de poca concentración de sólidos disueltos, existe poca competencia por sitios de adsorción entre el Cd y los cationes  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  y  $\text{Ca}^{2+}$ , debido a que hay suficientes sitios de adsorción en el sedimento, donde estos iones mayores tienen afinidad a grupos de sitios donde el Cd no se adsorbe.

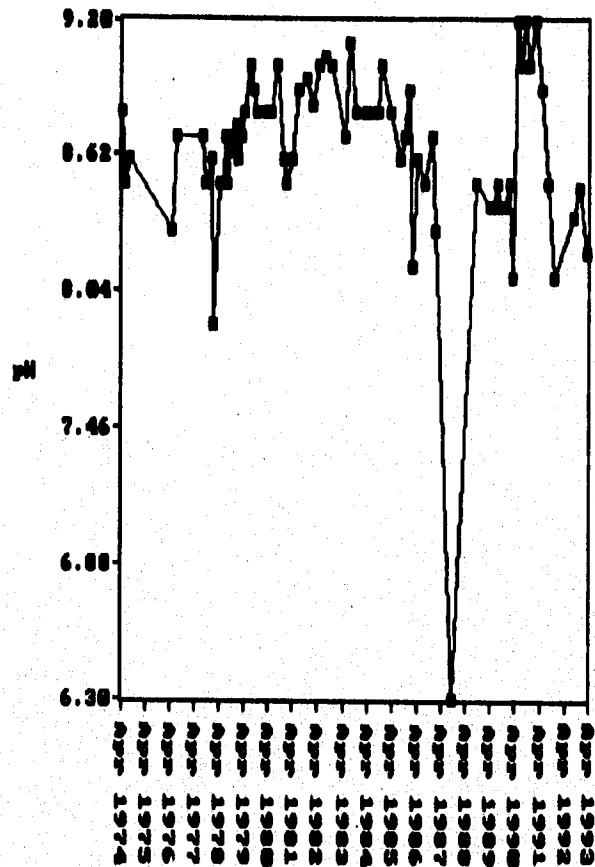


Lámina 6. Variación de pH en el Lago de Chapala (Est. 15) durante el período 1974-1993.

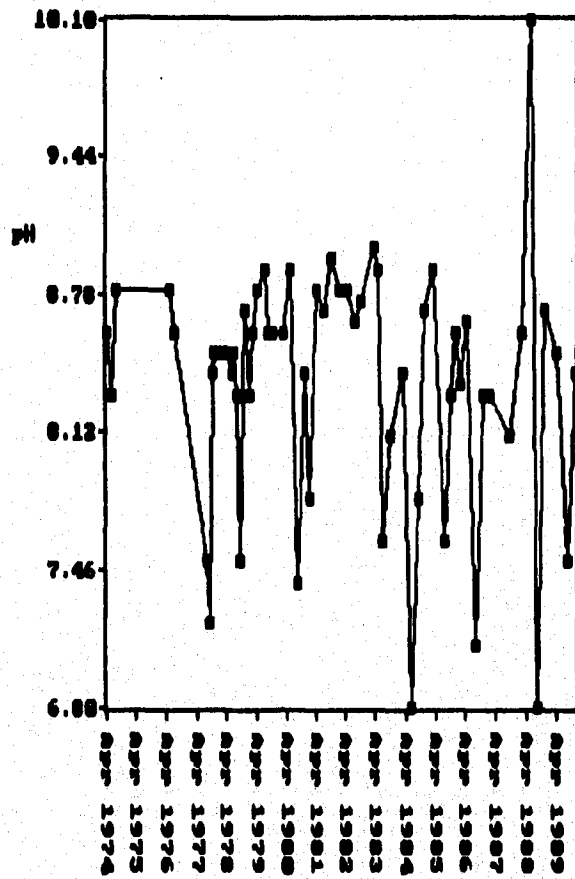


Lámina 7. Variación de pH en el Lago de Chapala (Est. 25) durante el período 1974-1993.

Tabla V. Intervalos de valores de parámetros de calidad del agua en tres estaciones del Lago de Chapala en el período 1974-1993.

	E11 mg/l	E15 mg/l	E25 mg/l
SST	5-83	5-111	2-816
SST MAX	83 (Ago.91)	111 (Abr.91)	816 (Ago.80) 749 (Ago.84)
SDT	250-885	189.1 - 1326	188 - 936
SDT MAX	885 (Nov.89)	1326 (Abr.91)	656 (A. 80,84) 936 (Jun.88)
NO <sub>3</sub>	0.05-3.0	0.15-2.80	0.97-4.90
NO <sub>3</sub> MAX	3.0 (Jun.76) 1.52(Sep.85)	2.80 (Jun.76) 1.85 (Oct.82) 1.11 (Feb.84)	2.47 (Abr.78) 4.90 (Ag.80) 2.57 (Ag.85)
Cl <sup>-</sup>	11.0 - 67.5	13.0 - 52.0	16.7 - 44.9
(Cl <sup>-</sup> ) MAX	67.5(Jun.91)	52.0 (Abr.91)	44.9 (Abr.83)
DUR.TOT. (CaCO <sub>3</sub> )	89 - 323	86 - 372	78 - 368
DUR.TOT. MAX	323 (Feb.82) 289 (Jun.83)	372 (Jun.76) 314 (Abr.82)	327 (Abr.82) 368 (Jun.83)
Alcalinidad	127.7 -420.0	145.7 - 395.7	44.9 - 363.0
Alcal. MAX	281.9 (Ag.77) 322.7 (Jun.83) 420.0 (Jun.91)	286.5 (Oct.77) 325.8 (Oct.85) 395.7 (Abr.91)	328.7 (Feb.78) 363.0 (Ag.83)
pH	6.80 - 9.14	6.30 - 9.20	6.8 - 8.88
pH MIN.	6.99 (Ag.77) 6.80 (Ag.87) 8.09 (Oct.91)	7.70 (Feb.77) 6.30 (Ag.87)	7.0 (Sep.77) 6.8 (Jun.83) 6.8 (Ag.88)

MAX: valor máximo alcanzado por período.

MIN: valor mínimo alcanzado por período.

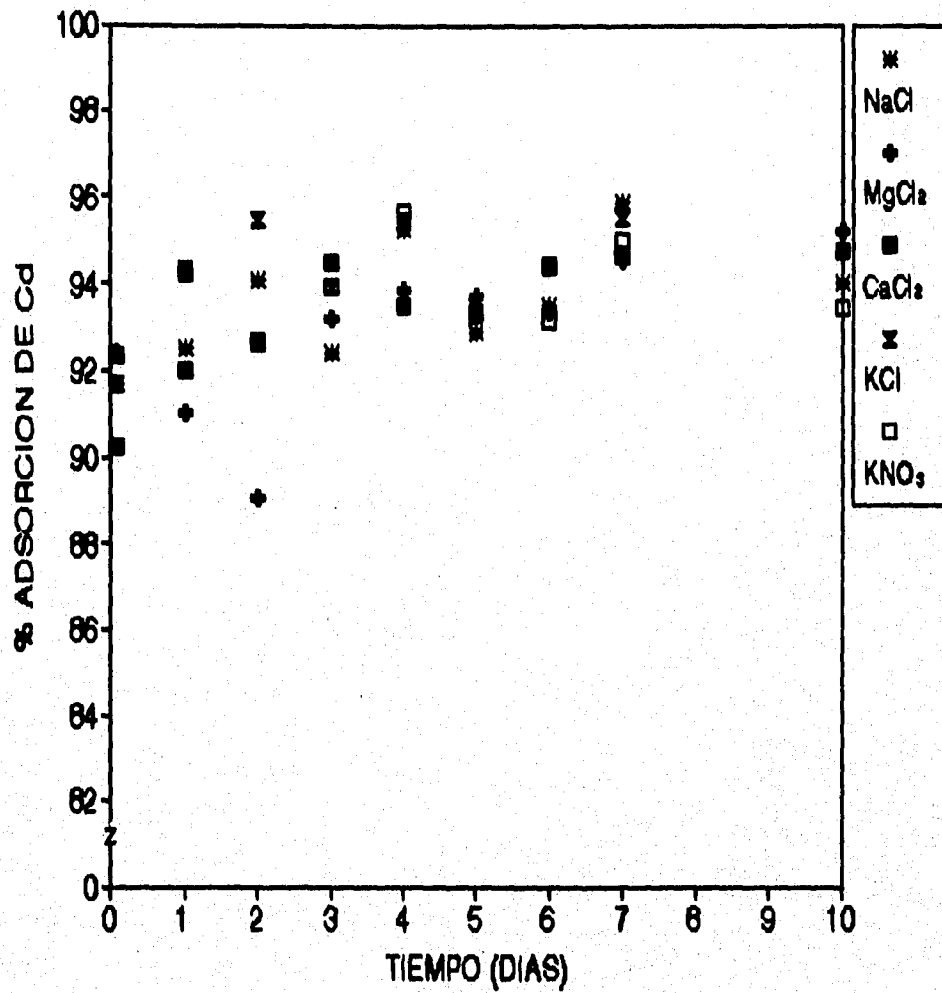


Lámina 8. Adsorción de Cd (pCd-6) en presencia de diferentes electrolitos con una fuerza iónica de 0.005 M en sedimentos del Lago de Chapala.

Los estudios de cinética de adsorción de Ca y K realizados por Comans et al. (1991), muestran que dada su diferente capacidad de hidratación, estos cationes se unen a diferentes tipos de sitios de adsorción en illita, el cual es un constituyente importante en los sedimentos del Lago de Chapala (Tabla II). Dichos resultados concuerdan con los encontrados en este estudio

(Lám. 8), donde se observó que la competencia por sitios de adsorción entre el Cd y los iones mayores naturales, guarda estrecha relación con su capacidad de hidratación (señalada en la tabla IV), de tal manera que el Cd compite más con los iones  $Mg^{2+}$  y  $Ca^{2+}$ , que con los iones  $K^+$  y  $Na^+$ .

Por lo tanto, la poca competencia del Cd con dichos iones monovalentes, se debe a que no se adsorben a los mismos sitios superficiales, por lo que encuentra libertad para adsorberse hasta casi un 95%. Para el caso de los iones divalentes, si podrían estar compitiendo por los mismos sitios debido a su carga similar, de tal manera que ocasionan una menor adsorción del Cd (aproximadamente el 90%).

La adsorción del Cd y los demás cationes mencionados, podría estarse llevando a cabo en diferentes sitios superficiales con carga negativa, esto debido a que el pH experimental (7.5-8.8) se mantuvo por arriba del  $pH_{PCZ}$  de los sedimentos del Lago de Chapala, el cual es alrededor de 7.5 (Gelover et al., 1994). Es por esto que una mayor parte de los sitios de adsorción estarían cargados negativamente y otra menor parte presentarían carga positiva (Benjamín y Leckie, 1981; Leckie, 1986; Yong et al., 1992).

En el caso del Cd, éste se podría adsorber a sitios negativos posiblemente como  $Cd^{2+}$  o como algún otro complejo de Cd cargado positivamente. El porcentaje de Cd (5-10%) que no fue adsorbido (Lám. 8), podría explicarse a la insuficiencia de sitios afines a este metal, de tal manera que no se logre su completa adsorción. Dicha cantidad de Cd no adsorbido, se encontraría como especies solubles en el agua.



En la lámina 9 se observan los resultados de adsorción de Cd en sedimentos suspendidos en diferentes electrolitos con fuerza iónica 0.05 M. Bajo esta condición experimental, se observaron diferentes grados de competencia por los sitios de adsorción entre el Cd y los cationes mayores. En presencia de los iones  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$ , la curva de adsorción del Cd presentó dos fases: una fase rápida que duró minutos y una lenta, que se extendió desde el tercero hasta el catorceavo día de equilibración, en el que alcanzó una adsorción del 60% en  $\text{CaCl}_2$ , 70% en  $\text{MgCl}_2$  y 90-95% en NaCl y KCl (Lám.9).

En la fase rápida se asume que la adsorción es controlada por procesos de difusión del adsorbato a mesoporos y macroporos, así como en la superficie externa del adsorbente; mientras que en la fase lenta, se asume que es por difusión en microporos (Lo et al., 1989; Lo y Leckie, 1990; Hansen y Leckie, 1993).

Bajo estas condiciones de mayor concentración de sólidos disueltos (con fuerza iónica de 0.05 M), se permitió la adsorción de los iones mayores a los sitios de adsorción antes de añadir Cd.

En el caso de los cationes  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$ , dada su mayor cantidad respecto a los experimentos con electrolitos con fuerza iónica 0.005 M, éstos se pueden adsorber a sitios donde preferentemente se adsorben otro tipo de cationes como el  $\text{Cd}^{2+}$ , el cual una vez que fue introducido, desplazaría rápidamente a los iones  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$  adsorbidos en los sitios más accesibles de la superficie externa y mesoporos y macroporos internos (Hansen y Leckie, 1993), por lo que en las dos primeras horas del tiempo experimental, solo se adsorbió el 50% del Cd total, correspondiendo esto a la fase rápida observada en la lámina 9.

Al transcurrir el tiempo, el Cd migra lentamente hacia sitios de adsorción en las capas internas, donde desplaza poco a poco a los iones  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$  adsorbidos en los microporos presentes en dichas capas (Comans et al., 1991). Sin embargo,

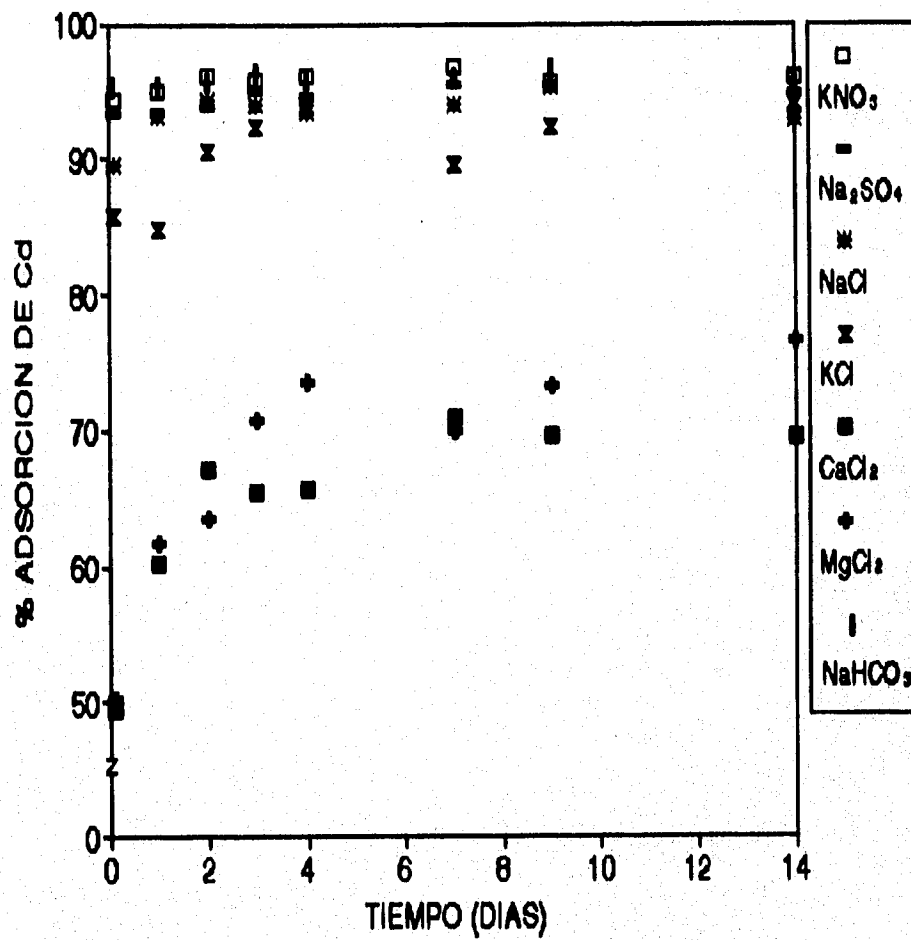


Lámina 9. Adsorción de Cd (pCd=6) en presencia de diferentes electrolitos con una fuerza iónica de 0.05 M en sedimentos del Lago de Chapala.

al no poder desplazar en su totalidad a los iones  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$ , solo logra adsorberse hasta un 70% en los sedimentos suspendidos en  $\text{CaCl}_2$  y 78% en presencia de  $\text{MgCl}_2$  durante los catorce días que duró el experimento, correspondiendo ésto a la fase lenta observada en lámina 9. Lo anterior podría explicarse por la mayor cantidad de sitios ocupados por los iones competitivos, dada su mayor concentración (Hayes y Leckie, 1987).

En el caso de los sedimentos suspendidos en electrolitos de  $\text{NaCl}$  y  $\text{KCl}$  con fuerza iónica 0.05 M, los resultados de adsorción de Cd del 90-95% (Lám. 9) similares a los experimentos bajo fuerza iónica 0.005 M (Lám. 8), sugieren que los iones monovalentes no compiten con el Cd por los mismos sitios de adsorción, ni aún en los sitios más accesibles de las partículas sedimentarias del lago de Chapala, por lo que en presencia de estos electrolitos el Cd no describe una cinética de dos fases (Comans et al., 1991).

Dado el diferente porcentaje de adsorción de Cd en presencia de  $\text{CaCl}_2$  (70%) y  $\text{MgCl}_2$  (78%) alcanzado en la fase lenta, se puede inferir que el calcio presenta mayor competencia que el magnesio, en la adsorción del Cd en las capas internas de los sólidos. Ésto debido a su menor tendencia de hidratación respecto al Mg (Tabla III), que según Brümmer (1986) presentaría mayor adsorción que el Mg, ya que entre menor sea la constante de hidratación de los metales (Tabla III), mayor es su adsorción a la superficie de los sólidos. De esta manera, el Cd desplazaría mayor cantidad de iones Mg en dichas capas poco accesibles.

Lo anterior es contrario a los cálculos teóricos reportados por Turner y Dickson (1981) para Ca y Mg, quienes señalan al Mg con mayor estabilidad de enlace a los ligandos OH, sin embargo experimentalmente se demuestra lo contrario, utilizando partículas sedimentarias naturales con superficies hidroxiladas actuando como ligandos.

Puesto que al principio del experimento (fase rápida) el Cd se adsorbió con igual porcentaje (50%) en (Lám. 9), tanto en presencia de  $\text{Ca}^{2+}$  como  $\text{Mg}^{2+}$ , esto sugiere que en la superficie externa, la diferencia de estabilidad de enlace entre Ca y Mg no es significativa ante la mayor estabilidad de enlace del Cd respecto a estos iones mayores (Turner y Dickson, 1981; Yong et al., 1992).

Como ya se mencionó en la página anterior, la estabilidad de enlace del Cd es mayor que la del Ca y Mg, esto referido, por Turner y Dickson (1981), a la unión de estos iones a los grupos hidroxilo ( $\text{OH}^-$ ), recordando que las superficies mineralógicas de los sedimentos presentan principalmente grupos funcionales  $\text{OH}^-$  (SOH).

En la misma lámina 9 se observa que en los sedimentos suspendidos en los electrolitos  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  y  $\text{NaHCO}_3$  con fuerza iónica 0.05 M, aproximadamente el 95% del Cd se adsorbió desde el inicio del experimento de igual manera que en presencia de  $\text{NaCl}$  0.05 M. Puesto que los tres electrolitos están constituidos por el ion  $\text{Na}^+$ , el cual podría adsorberse a sitios con carga negativa, diferentes a los que se adsorbe el Cd, los resultados sugieren que los aniones  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  y  $\text{CO}_3^{2-}$  podrían estar adsorbidos a sitios positivos (Huang, 1981; Leckie, 1986; Yong et al., 1992). De esta manera los aniones no afectan la adsorción del Cd.

### **3.2.2. Velocidad de desadsorción de cadmio.**

Para determinar el comportamiento de desadsorción de Cd adsorbido en sedimentos de Lago de Chapala, y conocer el grado de reversibilidad de los procesos de retención al aumentar la salinidad, se incrementó el contenido de sólidos disueltos hasta una fuerza iónica de 0.15 M, observándose la velocidad y el grado de desadsorción del Cd.

El aumento en la concentración de sólidos disueltos, favorece la desadsorción de Cd según la afinidad química de los iones del electrolito y los diferentes sitios de adsorción presentes en las partículas sedimentarias. Se observó que al aumentar la concentración de los 7 electrolitos utilizados, el calcio y el magnesio tienen mayor

efecto en la desadsorción del Cd (Lám. 10). En presencia de estos cationes, las curvas de desadsorción del Cd estuvieron compuestas por dos fases: una fase en la que se incrementó la desadsorción de Cd en los primeros cuatro días después que se varió la concentración electrolítica, y otra, en la que la desadsorción se mantuvo en equilibrio hasta el final del experimento.

Dichos resultados indican que al aumentar la concentración de los electrolitos  $\text{CaCl}_2$  y  $\text{MgCl}_2$  hasta una fuerza iónica de 0.15 M, los cationes  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$  desplazan rápidamente a los iones  $\text{Cd}^{2+}$  adsorbidos en sitios mas accesibles de la superficie externa, mesoporos y macroporos de la partículas sedimentarias (Lo et al., 1989; Lo y Leckie, 1990; Hansen y Leckie, 1993); por lo que en las dos primeras horas después de que se incrementó la fuerza iónica de los electrolitos, el porcentaje de Cd adsorbido disminuyó de 70 a 55% en presencia de  $\text{CaCl}_2$  y de 78 a 68% en presencia de  $\text{MgCl}_2$ .

Al transcurrir el tiempo, las reacciones lentas continúan, por lo que mayor porcentaje del Cd es desplazado de las capas internas (áreas internas de los microporos) de las partículas, disminuyendo así la adsorción del Cd total hasta 34%, en presencia del ión  $\text{Ca}^{2+}$ , y 55% en presencia del ión  $\text{Mg}^{2+}$ , ocurriendo esto durante los primeros cuatro días. Después el Cd adsorbido ya no es más desplazado en las capas internas, las cuales podrían ser energéticamente mas favorables a este metal (Comans et al., 1992), por lo que se mantiene oscilando alrededor de estos porcentajes de adsorción, hasta los 25 días en que finalizaron los experimentos de desadsorción.

La explicación de la diferencia de desadsorción del Cd en presencia de  $\text{CaCl}_2$  y  $\text{MgCl}_2$ , es la misma que se dio en los experimentos con fuerza iónica 0.05 M.

En la misma lámina 10 se observa que los cationes monovalentes  $\text{Na}^+$  y  $\text{K}^+$ , en concentraciones similares al agua salobre (0.15 M), presentan una ligera competencia por sitios de adsorción afines al  $\text{Cd}^{2+}$ , lo cual no ocurrió en los

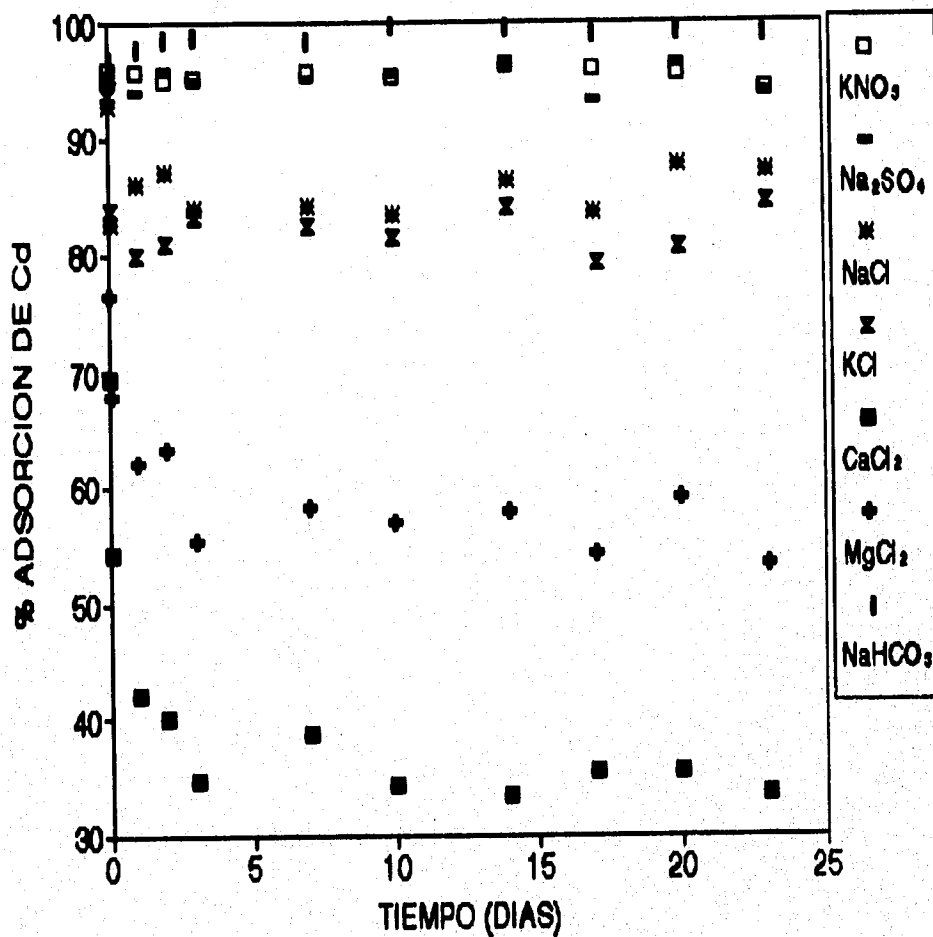


Lámina 10. Desadsorción de Cd (pCd=6) en presencia de diferentes electrolitos con una fuerza iónica de 0.15 M en sedimentos del Lago de Chapala.

experimentos realizados bajo concentraciones similares al agua dulce (0.05 M) (Lám. 9). En estas condiciones experimentales, el porcentaje de Cd adsorbido, disminuyó de 95 a 84% del Cd total en las dos primeras horas después que se incrementó la fuerza iónica de 0.05 a 0.15 M; luego se mantuvo oscilando alrededor de este valor, durante los 25 días que duró el experimento, sin presentar una cinética de dos fases.

Lo anterior indica que en condiciones de fuerza iónica 0.15 M, la competencia entre estos iones monovalentes y el Cd, se da en la superficie externa de las partículas sólidas, y que la oscilación alrededor del valor de 84% de adsorción de Cd, podría deberse a la recuperación de sitios de adsorción realizada por el  $\text{Cd}^{2+}$ , debido a su mayor afinidad a dichos sitios (Bohn et al., 1993; Turner y Dickson, 1981; Yong et al., 1992), los cuales vuelve a ceder dada la alta concentración de iones  $\text{Na}^+$  y  $\text{K}^+$  (Hayes y Leckie, 1987).

Contrario a los experimentos con fuerza iónica 0.05 M, donde los aniones  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  y  $\text{CO}_3^{2-}$  no tuvieron importancia en la adsorción del Cd, los resultados de desadsorción de Cd para dichos aniones, en condiciones de fuerza iónica 0.15, indican que el orden de importancia en la desadsorción fue el siguiente:  $\text{Cl}^- > \text{NO}_3^- = \text{SO}_4^{2-} > \text{CO}_3^{2-}$  (Lám. 10). Al respecto, se observó que en presencia de los electrolitos NaCl y KCl el Cd se desadsorbió de 95 a 84%; en  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  y  $\text{KNO}_3$  el Cd continuó adsorbido en un 95% (igual que en 0.05 M); mientras que en presencia de  $\text{NaHCO}_3$ , en lugar de desadsorberse, aumentó de 95 a 99% la adsorción de Cd.

La explicación de estos resultados podría estar dada en las diferencias de estabilidad de enlace entre estos aniones y los cationes  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  y  $\text{Cd}^{2+}$ , señalados por Turner y Dickson (1981), quienes reportan valores menores para el enlace entre dichos aniones y los cationes monovalentes, que para los enlaces de estos aniones con el  $\text{Cd}^{2+}$ . A su vez, para los enlaces de estos aniones y el  $\text{Cd}^{2+}$  reportan el siguiente orden de importancia:  $\text{Cl}^- < \text{SO}_4^{2-} < \text{CO}_3^{2-}$  (no reportan para  $\text{NO}_3^-$ ) lo cual es inverso al orden de importancia que tuvieron en los experimentos de desadsorción.

Basándose en la anterior explicación, en los electrolitos  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{KNO}_3$  y  $\text{NaHCO}_3$ , con mayor número de iones en solución dada su fuerza iónica de 0.15 M, los aniones  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  y  $\text{CO}_3^{2-}$  se unirían al Cd libre (desplazado de los sitios de adsorción por los cationes Na y K por efecto de la fuerza iónica), formando complejos estables principalmente con los  $\text{CO}_3^{2-}$  (Papelis et al., 1988; Sillen y Martell, citados por Bohn et al., 1993; Turner y Dickson, 1981), que podrían adsorberse como complejos negativos (p.ej.  $\text{Cd}(\text{SO}_4)_2^{2-}$ ,  $\text{Cd}(\text{CO}_3)_2^{2-}$ ) a sitios de adsorción cargados positivamente, los cuales son diferentes a los que se une el  $\text{Cd}^{2+}$ , aumentando así el porcentaje de adsorción del Cd (95% en  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  y  $\text{KNO}_3$  y casi 100% en  $\text{NaHCO}_3$ ).

En la lámina 11 se muestra el efecto de aumentar la fuerza iónica de 0.15 a 0.3 M en los electrolitos utilizados, añadiéndoles  $\text{CaCl}_2$ , observándose el incremento en la desadsorción de Cd principalmente en presencia de aquellos iones que tuvieron poca importancia en la desadsorción bajo fuerza iónica de 0.15 M: en presencia de los cationes  $\text{Ca}^{2+}$  (de 33 a 15% de adsorción),  $\text{Mg}^{2+}$  (de 54 a 24%),  $\text{Na}^+$  (de 88 a 45%) y aniones  $\text{NO}_3^-$  (de 95 a 60%),  $\text{SO}_4^{2-}$  (de 95 a 65%) y  $\text{Cl}^-$  (de 88 a 45%), excepto con el  $\text{CO}_3^{2-}$ , en el cual el Cd continuó casi completamente adsorbido.

Lo anterior se debe a que el  $\text{Ca}^{2+}$  desplaza mayor cantidad de iones  $\text{Cd}^{2+}$  de los sitios de adsorción donde no se adsorben los iones de menor importancia. En el caso de los complejos de carbonatos de Cd, es tal su estabilidad (Papelis et al., 1988; Sillen y Martell, citados por Bohn et al., 1993; Turner y Dickson, 1981), que se mantienen adsorbidos casi al 100% aún en presencia de altas concentraciones de iones  $\text{Ca}^{2+}$ .

El efecto de desadsorción de Cd en presencia de los iones monovalentes se mantuvo durante todos los días que duraron los experimentos, mientras que en presencia de los iones  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$ , el Cd se volvió a adsorber hasta aproximadamente un 30% después de los quince días de haber aumentado la fuerza iónica. Lo anterior podría deberse a que el Cd es desplazado por los iones divalentes que más compiten por sitios de adsorción, debido a la mayor concentración de éstos



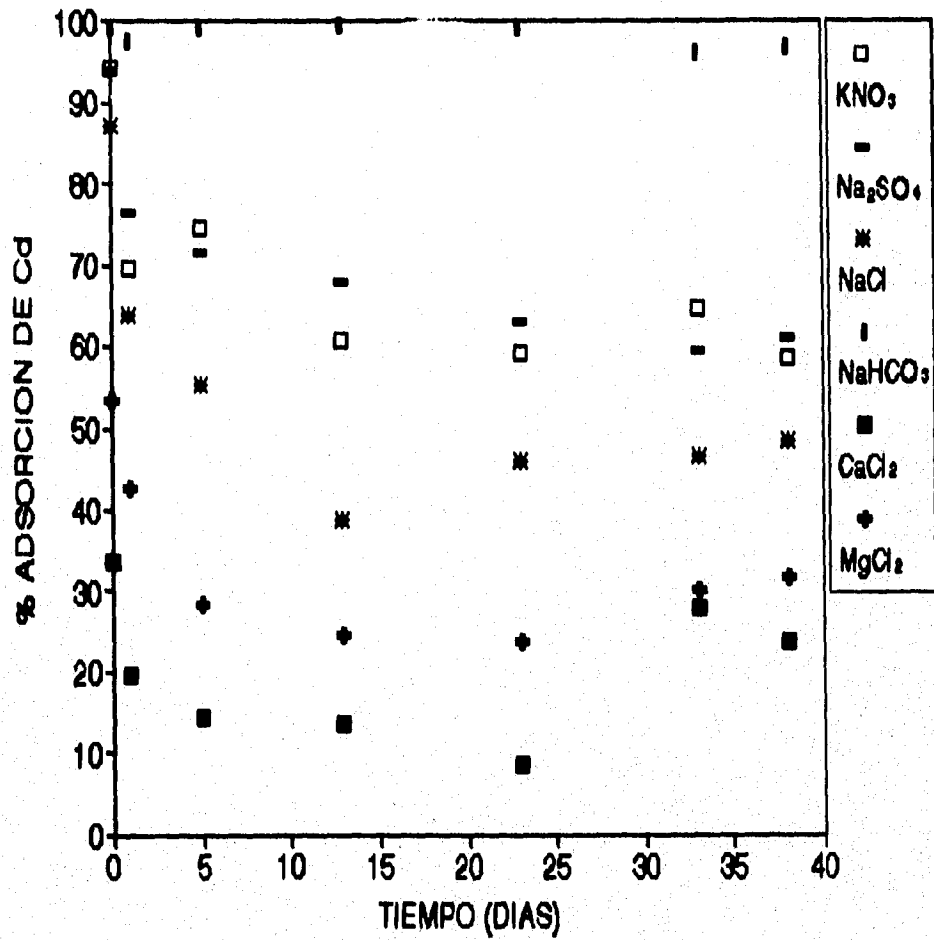


Lámina 11. Desadsorción de Cd (pCd=6) en presencia de electrolitos con una fuerza iónica de 0.3 M, dada por iones calcio en sedimentos del Lago de Chapala.

en el medio; sin embargo, debido a la mayor afinidad del Cd a los sitios de adsorción (Comans et al., 1991), éste recupera nuevamente los sitios que había perdido.

### **3.2.3. Desadsorción de cadmio en función de la cantidad de sólidos disueltos.**

En la lámina 12 se observan los resultados de los experimentos de desadsorción de Cd en función de la fuerza iónica de 0.005 a 0.1 M, lo cual corresponde al intervalo de salinidad de agua dulce a agua salobre. Se observó nuevamente la tendencia del Cd a desadsorberse al aumentar principalmente la cantidad de los cationes calcio y magnesio.

Si la fuerza iónica en ambos iones aumenta únicamente hasta 0.025, cambia poco la adsorción de cadmio, ya que únicamente se desadsorbe del sedimento entre un 87 a 82% de Cd adsorbido. Sin embargo al aumentar aun más la cantidad de estos iones para dar una fuerza iónica de 0.04 a 0.1, se observa que aumenta la desadsorción de 78 a 70% en presencia del ión  $Mg^{2+}$  y de 70 a 58% de Cd adsorbido en presencia del ión  $Ca^{2+}$  (Lám. 12).

En presencia del ión  $Na^+$  la adsorción de cadmio, únicamente cambió de 95 a 88%, mientras que en presencia del ión  $K^+$  el Cd se mantuvo adsorbido en un 95% en todo el intervalo de fuerza iónica analizado.

## **3.3. Distribución de plomo.**

### **3.3.1. Velocidad de adsorción de plomo.**

En los experimentos de cinética de adsorción de Pb en sedimentos del Lago de Chapala, realizados para determinar la competencia de los iones mayores en la migración química de este metal en la interfase agua-sedimento, se encontró que los iones sodio, magnesio, calcio, potasio, cloruros, nitratos y sulfatos, con fuerza iónica 0.05 M, permitieron que aproximadamente el 95% del Pb permaneciera adsorbido

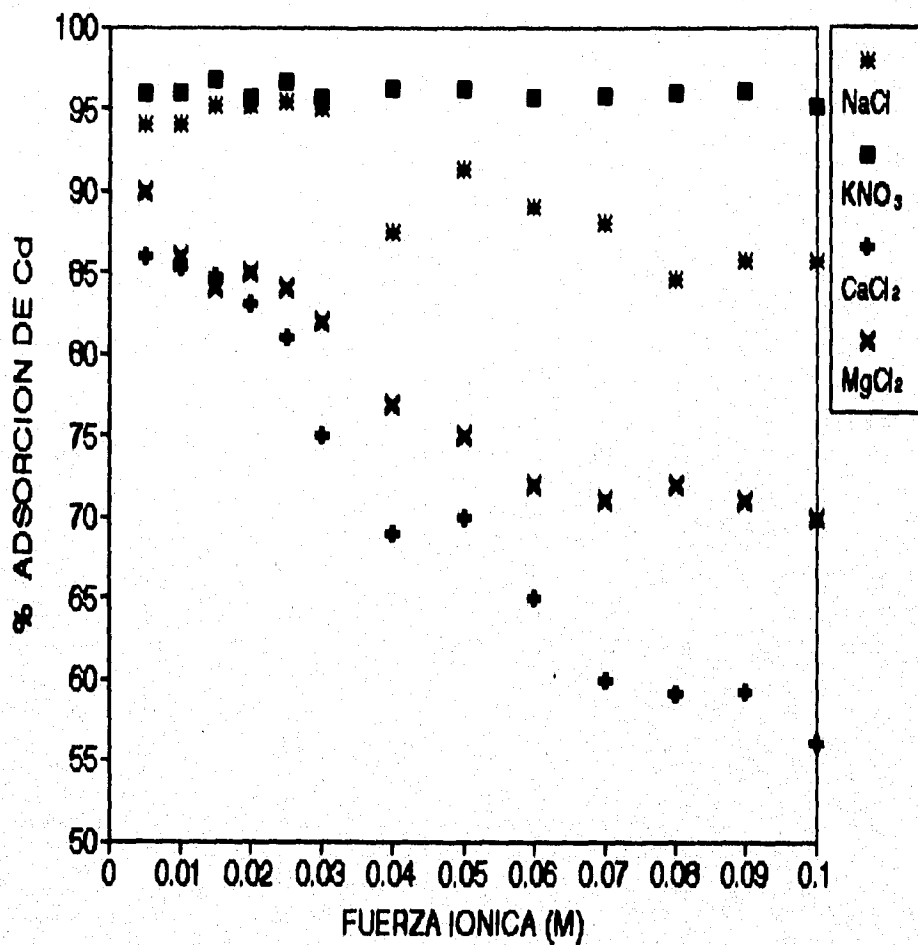


Lámina 12. Adsorción de Cd (pCd=6) en función de la fuerza iónica (de 0.005 a 0.1 M) en sedimentos del Lago de Chapala.

durante el tiempo que duraron los experimentos y que en presencia de carbonatos se mantuviera adsorbido en un 80%. En todos los casos la adsorción del Pb no presentó una cinética de dos fases (Lám. 13).

### **3.3.2. Velocidad de desadsorción del plomo.**

Al aumentar la concentración de sólidos disueltos (de fuerza iónica 0.05 a 0.15 M) en las soluciones que contenían al Pb adsorbido, se observó que en todos los electrolitos, excepto en el  $\text{NaHCO}_3$ , el Pb se desadsorbió únicamente de aproximadamente de 95 a 85% y se mantuvo oscilando entre 80 y 70% en presencia de carbonatos, sin presentar una cinética de dos fases (Lám. 14).

Comparando los resultados de adsorción de Pb en electrolitos con fuerza iónica 0.05 y 0.15 M, con los obtenidos para la adsorción de Cd, se encontró que el Pb se adsorbe con mayor fuerza, que el Cd y los demás iones mayores, a los sitios superficiales de los sedimentos del Lago de Chapala dada su mayor estabilidad de enlace ( $\beta_{\text{Cd-OH}}^\circ$ ) con los grupos funcionales SOH, reportada por Turner y Dickson (1981):  $\text{Pb} > \text{Cd} > \text{Mg} > \text{Ca} > \text{Na}$ .

Por lo anterior, ni en concentraciones altas de sólidos disueltos (fuerza iónica de 0.15 M) los cationes divalentes compiten con el Pb como lo observado con el Cd en la que las curvas describieron dos fases (Láms. 9 y 10), por lo que el 10% de Pb desplazado por los cationes  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$  se efectuó en la superficie externa de las partículas sedimentarias y no en las capas internas poco accesibles (Comans et al., 1991; Lo et al., 1989; Lo y Leckie, 1990; Hansen y Leckie, 1993).

En el caso de los cationes monovalentes  $\text{Na}^+$  y  $\text{K}^+$  en concentraciones 0.15 M, al igual que en los experimentos con Cd, también la competencia se realiza en la superficie externa de las partículas sólidas. La oscilación alrededor del valor de 85% de adsorción de Pb, podría deberse a la recuperación de sitios de adsorción realizada por el  $\text{Pb}^{2+}$  dada su mayor afinidad a los dichos sitios (Bohn et al., 1993;

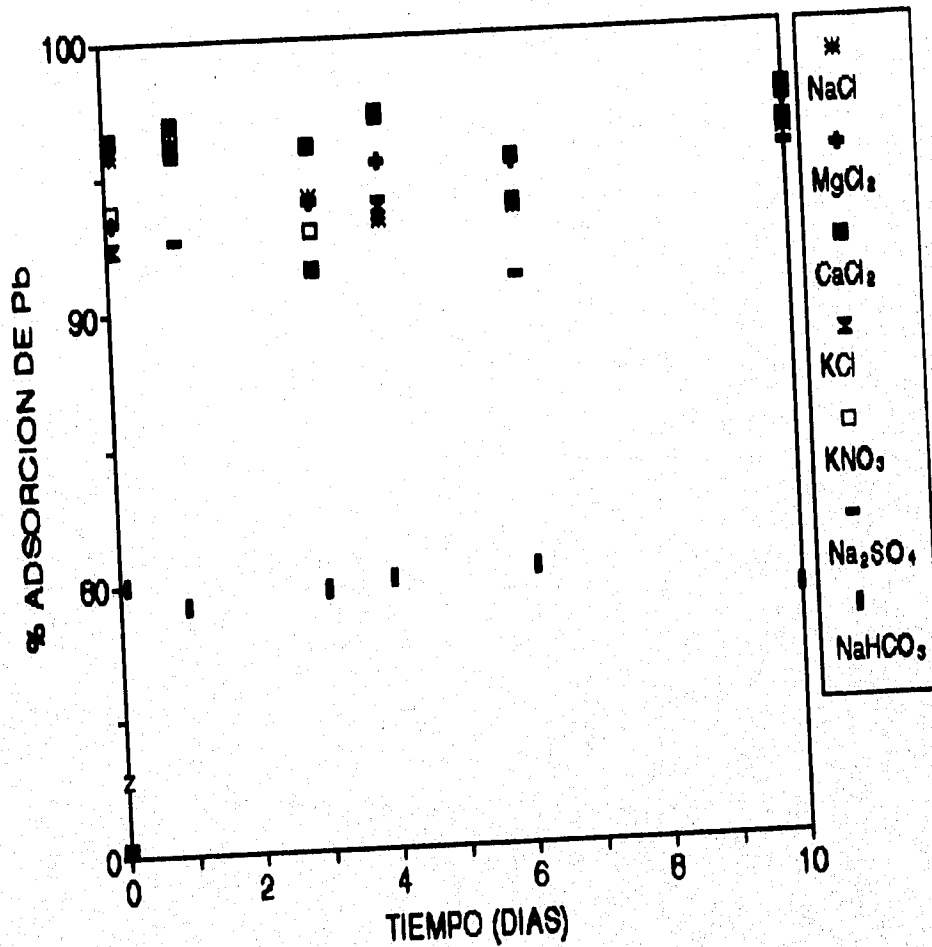


Lámina 13. Adsorción de Pb (pPb=6) en presencia de diferentes electrolitos con una fuerza iónica de 0.05 M en sedimentos del Lago de Chapala.

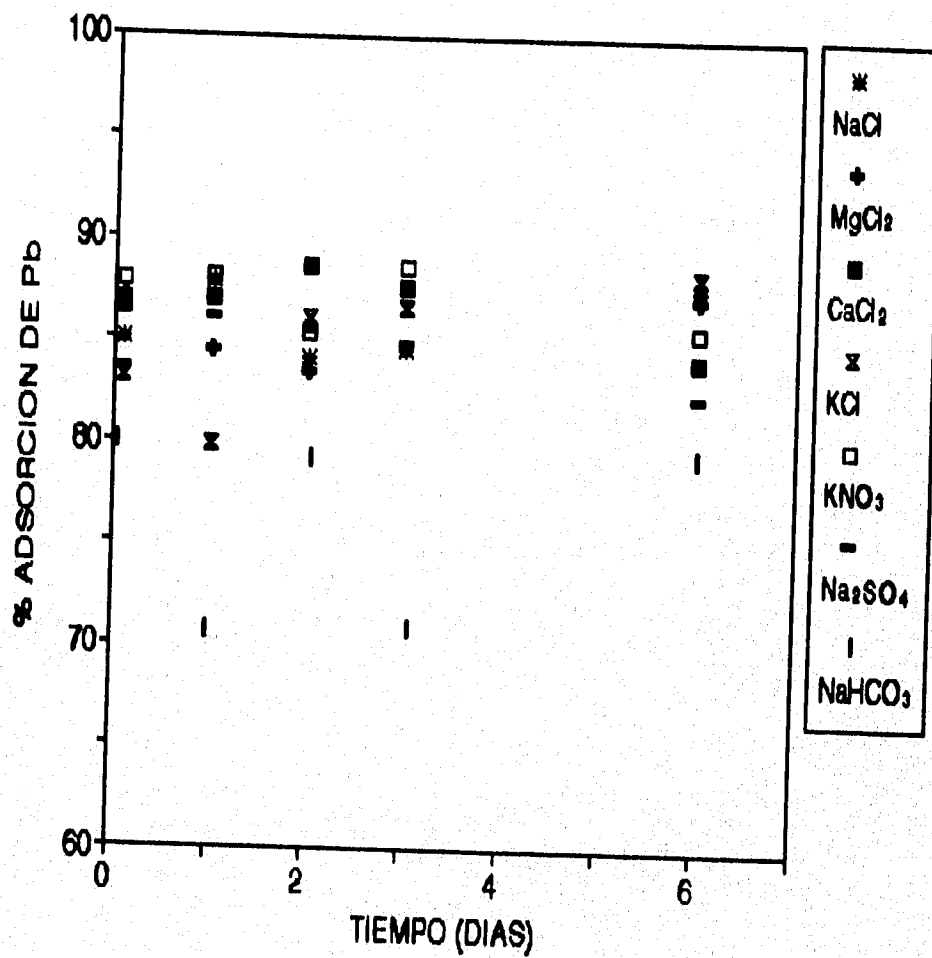


Lámina 14. Desadsorción de Pb (pPb-6) en presencia de diferentes electrolitos con una fuerza iónica de 0.15 M en sedimentos del Lago de Chapala.

Comas et al., 1991), los cuales vuelve a ceder dada la alta concentración de iones  $\text{Na}^+$  y  $\text{K}^+$ .

La explicación de la similar influencia que tienen los aniones  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  y  $\text{SO}_4^{2-}$  en la desadsorción del Pb hasta 85%, es que aunque las diferentes estabilidades de enlace entre estos aniones y el  $\text{Pb}^{2+}$  son las mismas que las señaladas para el  $\text{Cd}^{2+}$  (Turner y Dickson, 1981), los complejos negativos formados entre el Pb y estos aniones, no se adsorban a sitios positivos como podría estar sucediendo con el Cd. En el caso del Cd, éste continuó adsorbido un 95% (Lám. 10), mientras que el Pb bajó de 95 a 85% al no haber adsorción de complejos negativos que contrarresten la desadsorción de Pb por la competencia de cationes competitivos (Lám. 14).

La diferente desadsorción que presentó el Pb (69%) y el Cd (el cual se adsorbió aún más hasta casi 100%) en presencia de  $\text{NaHCO}_3$  con fuerza iónica 0.15 M (Lám. 10), podría deberse a la mayor afinidad que hay entre el Pb y el ión  $\text{CO}_3^{2-}$  respecto al Cd (Papelis et al., 1988; Sillen y Martell, citados por Bohn et al., 1993; Turner y Dickson, 1981), de tal manera, que en altas concentraciones de  $\text{NaHCO}_3$  (0.15 M de fuerza iónica) se formen mayor cantidad de especies carbonatadas de Pb que de Cd. Las especies carbonatadas de Pb podrían tener menor afinidad a los sitios de adsorción que otras especies de Pb (como  $\text{PbOH}^+$ ), por lo que disminuiría el porcentaje de Pb adsorbido hasta 69%.

#### **3.4. Experimentos de equilibrio químico.**

Dada la mayor desadsorción que mostró el Cd en los estudios de cinética en sedimentos del Lago de Chapala y que fueron descritos anteriormente, se realizaron experimentos de equilibrio químico para este metal en presencia de los principales iones ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  y  $\text{Na}^+$ ) que compitieron por sitios de adsorción.

En la lámina 15 se observan los resultados de adsorción de Cd en función del pH (representados con símbolos) para los electrolitos  $\text{NaCl}$  y  $\text{MgCl}_2$  a fuerza iónica de

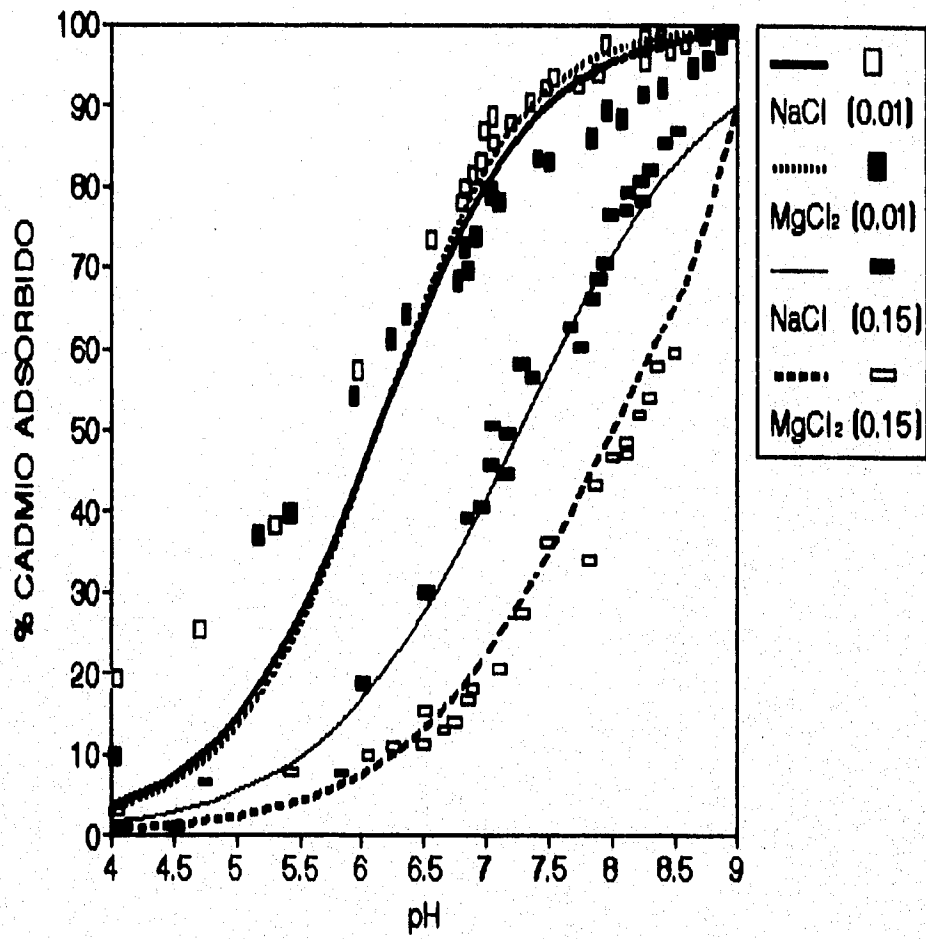


Lámina 15. Experimentos de adsorción de Cd ( $pCd=6$ ) en función del pH, para electrolitos con fuerza iónica 0.01 M y 0.15 M en sedimentos del Lago de Chapala (figuras), incluye modelación de la adsorción (en líneas).



0.01 y 0.15 M respectivamente. Las curvas adsorción de Cd en presencia del electrolito  $\text{CaCl}_2$ , fueron similares a las curvas para  $\text{MgCl}_2$  con fuerza iónica de 0.01 y 0.15 M.

Se encontró que las curvas de adsorción en los tres electrolitos con fuerza iónica de 0.01 M, fueron muy semejantes hasta aproximadamente pH 6.5, en donde el Cd se encontró adsorbido en un 70%. A partir de este valor de pH, las curvas de adsorción de Cd en presencia de los iones divalentes fueron menos pronunciadas que en la de NaCl, en donde se alcanzaron adsorciones cercanas al 100% entre pH 7.5 y 8, mientras que en  $\text{CaCl}_2$  y  $\text{MgCl}_2$  fue aproximadamente del 80% en el mismo intervalo (Lám. 15).

En la misma lámina se observa que al aumentar la fuerza iónica a 0.15 M, las curvas de adsorción de Cd se desplazaron a mayor pH en los tres electrolitos. El eje de adsorción para Cd en NaCl 0.15 M se desplazó aproximadamente una unidad de pH respecto a la curva en el electrolito diluido, mientras que esto mismo para  $\text{MgCl}_2$  y  $\text{CaCl}_2$  mostró un desplazamiento de dos unidades de pH.

Estos resultados de equilibrio químico concuerdan con los obtenidos en los experimentos de cinética, ya que el Cd se adsorbió menos en presencia de los iones  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$ . Sin embargo, se observó que a valores de pH menores de 7.5, bajo condiciones de fuerza iónica similar a la de agua dulce (0.01 M), el porcentaje de Cd adsorbido tiende a ser similar sin importar la naturaleza de los cationes competitivos. Eso se debe a que en esos valores de pH (menores del  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  del sedimento del Lago de Chapala) disminuye la cantidad de sitios cargados negativamente (Huang, 1981; Leckie, 1986; Yong et al., 1992), donde se adsorben los cationes (ver ecuaciones 1 y 2).

### **3.5. Modelado de la adsorción en partículas sedimentarias.**

#### **3.5.1. Modelado de equilibrio químico.**

##### **3.5.1.1. Simulación numérica de los resultados experimentales.**

En la lámina 15 se observan en líneas las curvas que mejor se ajustaron a los resultados experimentales de equilibrio químico, para la adsorción de Cd en sedimentos del Lago de Chapala, en presencia de NaCl, MgCl<sub>2</sub> y CaCl<sub>2</sub> con fuerza iónica 0.01 M. Dichos ajustes fueron el resultado de la simulación numérica (utilizando el modelo de tres capas en el programa HYDRAQL) realizada para obtener las constantes de equilibrio "aparentes", para la adsorción de Cd en los sedimentos señalados anteriormente.

En dichos resultados, las curvas de simulación para la adsorción de Cd fueron similares en presencia de los tres electrolitos, por lo que en condiciones de concentración de sólidos disueltos similares a la de agua dulce (fuerza iónica 0.01 M), la naturaleza química del electrolito influye poco sobre la posición del eje de adsorción de cadmio respecto al pH. Lo anterior se debe a la poca competencia por sitios de adsorción, que tienen con el Cd los iones Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> y Na<sup>+</sup> en todo el intervalo de pH analizado.

Al aumentar concentración de los electrolitos hasta una fuerza iónica 0.15 M (similar a la de aguas salobres), se observa el efecto de competencia entre el Cd y los iones del electrolito (Lám. 15); de tal manera, que dependiendo del tipo de ión competitivo, se desfasará la curva de adsorción de Cd hacia mayor pH. Bajo esas condiciones, en presencia del ion Na<sup>+</sup> la curva de adsorción de Cd se desplazó aproximadamente una unidad de pH, mientras que en presencia de los iones Ca<sup>2+</sup> y Mg<sup>2+</sup> se desplazó aproximadamente dos unidades de pH.

La diferencia entre los ejes en 0.01 y 0.15 M NaCl indica el efecto del cambio de la fuerza iónica, mientras que la diferencia entre 0.15 M NaCl y 0.15 M MgCl<sub>2</sub> (concentraciones expresadas como fuerza iónica), representa el efecto de la competencia por sitios de adsorción entre Cd<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> y Na<sup>+</sup>. Las curvas de modelación para la adsorción de Cd en presencia CaCl<sub>2</sub>, fueron similares a las de MgCl<sub>2</sub>.

Se encontró que en el mejor ajuste, el Cd se adsorbe en la superficie de las partículas sedimentarias (sedimentos del Lago de Chapala) como CdOH<sup>+</sup> y como un complejo de esfera externa (par iónico), es decir, en la capa β según el modelo de tres capas (Lám. 16). En el caso de los iones competitivos Ca<sup>2+</sup> y Mg<sup>2+</sup>, se encontró que éstos se adsorben a los grupos funcionales superficiales, como complejos monoclorados también en la capa β.

Las reacciones estequiométricas utilizadas para la modelación, así como las constantes "aparentes" de adsorción para la formación de los complejos en la interfase agua-sedimento, se muestran en la tabla VI. La magnitud de la constante de adsorción determina la posición del eje de las curvas de adsorción respecto al pH, mientras que la estequiometría de los protones determina la pendiente de las curvas.

Las constantes y relaciones estequiométricas de los componentes del sistema a modelar, señaladas en la tabla VI, son las que se varían hasta encontrar la curva que mejor se ajuste a los resultados de adsorción experimentales, mientras que las condiciones electrolíticas (información de entrada para el programa, dada en la tabla V) no se varían durante la simulación. La adsorción de Ca y Mg fue modelada como la adsorción del complejo monoclorado. Esto se justifica considerando las constantes de formación de estos complejos, en comparación con las mismas para el monohidróxido (Tabla VII).

Bajo las condiciones experimentales aquí utilizadas (bajo fuerza iónica 0.01 M), los complejos monoclorados disueltos se presentarían en mayor concentración que los

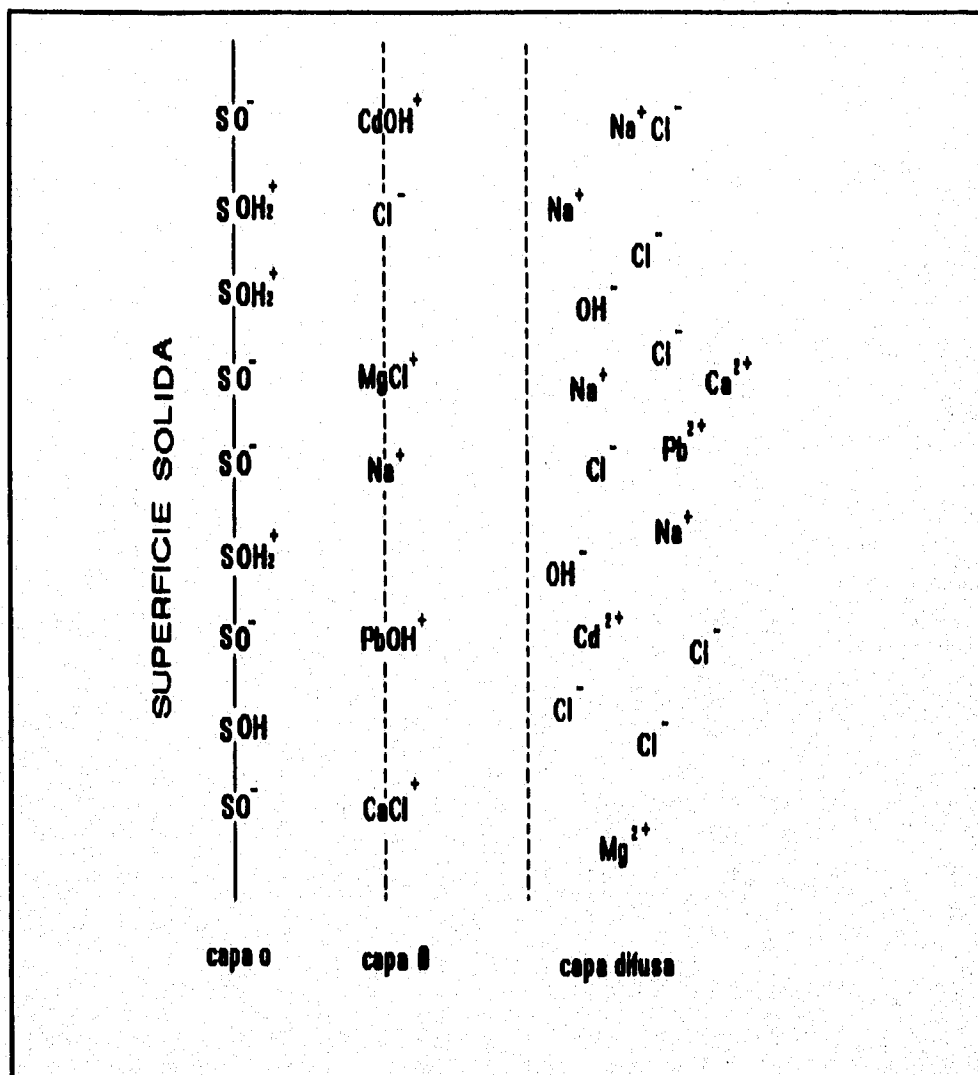


Lámina 16. Ilustración esquemática de las reacciones superficiales de complejos de Cd y Pb, en sedimentos del Lago de Chapala, utilizando el modelo de tres capas.

Tabla VI. Reacciones y constantes de adsorción utilizadas para la modelación de Cd y Pb adsorbidos en sedimentos del Lago de Chapala.

COMPONENTES						CAPAS		COMPLEJOS SUPERFICIALES		logK	
SOH	Me <sup>n+</sup>	H <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	"O"	β						
1	1	-1.53	0	-1	1	SOH <sub>0.53</sub>	+ Cd <sup>2+</sup>	+ H <sub>2</sub> O	== SO <sup>-</sup> -CdOH <sup>+</sup>	+ 1.53H <sup>+</sup>	-8.2
1	0	1	1	1	-1	SOH	+ H <sup>+</sup>	+ Cl <sup>-</sup>	== SOH <sub>2</sub> <sup>+</sup> -Cl <sup>-</sup>		7.9
1	0	1	0	1	0	SOH	+ H <sup>+</sup>	== SOH <sub>2</sub> <sup>+</sup>			-9.0
1	0	-1	0	-1	1	SOH	== SO <sup>-</sup>	+ H <sup>+</sup>			5.0
1	1	-1	0	-1	1	SOH	+ Na <sup>+</sup>	== SO <sup>-</sup> -Na <sup>+</sup>	+ H <sup>+</sup>		-7.5
1	1	-1	1	-1	1	SOH	+ Mg <sup>2+</sup>	+ Cl <sup>-</sup>	== SO <sup>-</sup> -MgCl <sup>+</sup>	+ H <sup>+</sup>	-5.2
1	1	-1	1	-1	1	SOH	+ Ca <sup>2+</sup>	+ Cl <sup>-</sup>	== SO <sup>-</sup> -CaCl <sup>+</sup>	+ H <sup>+</sup>	-5.3
1	1	-2.25	0	-1	1	SOH <sub>1.25</sub>	+ Pb <sup>2+</sup>	+ H <sub>2</sub> O	== SO <sup>-</sup> -PbOH <sup>+</sup>	+ 2.25H <sup>+</sup>	3.5(*)

(\*) Hansen, 1992.

Tabla VII. Ecuaciones que describen la relación entre complejos monoclorados e hidroxilados, respecto al metal libre.

$\frac{[MgCl^+]}{[Mg^{2+}]} = 10^{-1} [Cl^-]$	(3a)	$\frac{[MgOH^+]}{[Mg^{2+}]} = \frac{10^{-11.44}}{[H^+]}$	(3b)
$\frac{[CaCl^+]}{[Ca^{2+}]} = 10^2 [Cl^-]$	(4a)	$\frac{[CaOH^+]}{[Ca^{2+}]} = \frac{10^{-10.08}}{[H^+]}$	(4b)

monohidróxidos, con excepción del sistema Cd<sup>2+</sup>-MgCl<sub>2</sub>, donde el MgOH<sup>+</sup> es la forma dominante por arriba de pH 8.2 (Lám. 17).

En el caso del Pb, Hansen (1992) señala que este metal también se adsorbe a los sedimentos del Lago de Chapala como complejo monohidroxilado (SO<sup>-</sup>-PbOH<sup>+</sup>). En la tabla VI se muestran las reacciones estequiométricas y la constante "aparente" de adsorción para la formación del complejo de Pb en la interfase agua-sedimento.

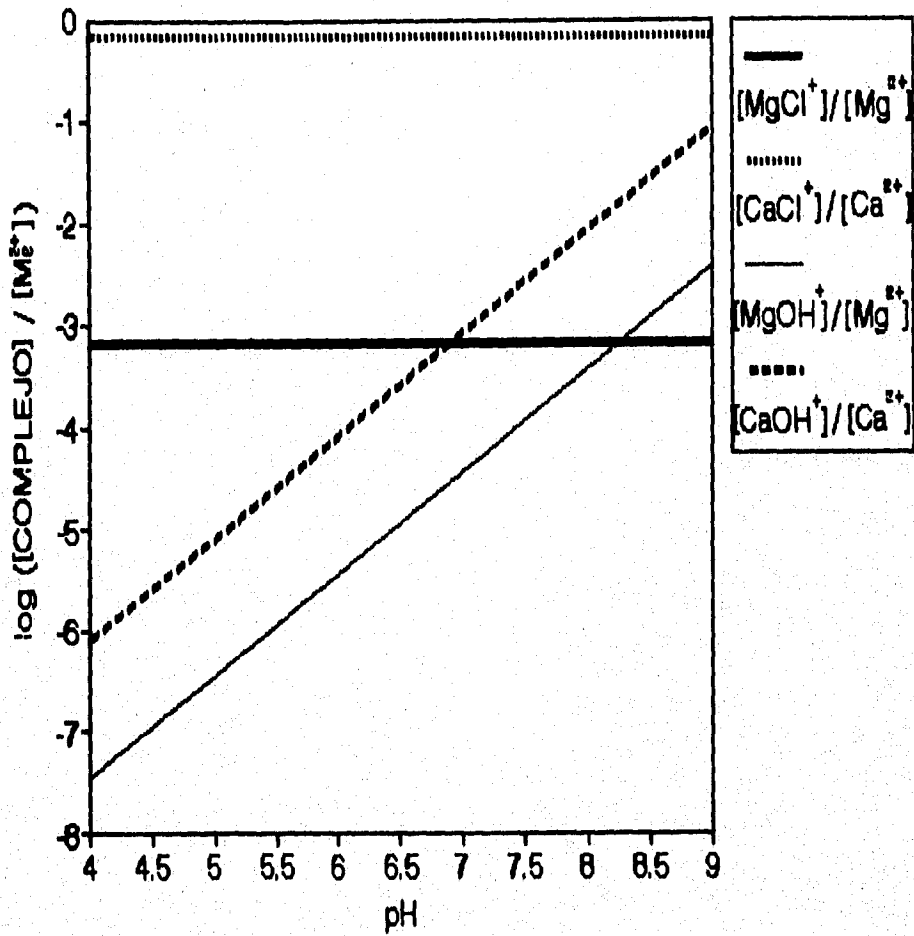


Lámina 17. Relación [complejo]/[metal] para Ca y Mg en electrolito diluido (fuerza iónica 0.01 M).

Como se puede ver en tabla VI, el valor de la constante "aparente" de adsorción para el complejo  $\text{SO}^- \text{-CdOH}^+$  es mucho menor que el del complejo monohidroxilado de Pb. Esta diferencia respalda la mayor adsorción del Pb a los sedimentos del Lago de Chapala, de tal manera que ni en presencia de altas concentraciones de iones mayores competitivos, el Pb se desadsorbe tanto como sucede con el Cd en presencia de los cationes  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$ .

### **3.5.1.2. Especiación química del cadmio y plomo disueltos.**

Una vez obtenida la simulación de la adsorción de los metales, bajo las condiciones de fuerza iónica de 0.01 M, se calcularon las especies químicas disueltas de Cd, en función de la curva de simulación encontrada para cada electrolito. Dichos cálculos se realizaron utilizando el programa HYDRAQL, los cuales se muestran en las láminas 18-21 para las especies de Cd en solución en función de la curva de simulación para la adsorción de Cd en los electrolitos  $\text{CaCl}_2$  y  $\text{NaCl}$ . Los resultados para  $\text{MgCl}_2$  fueron similares a los del  $\text{CaCl}_2$ .

En general se encontró que en presencia de cualquiera de estos tres electrolitos, con fuerza iónica 0.01 M, las especies solubles de Cd importantes, por su mayor porcentaje de abundancia, son el ión libre  $\text{Cd}^{2+}$  y el  $\text{CdCl}^+$ . En el intervalo de pH de interés para el lago de Chapala (6.30-9.20 dado en la tabla V) estas especies empiezan a decrecer conforme se incrementa el porcentaje de Cd adsorbido a los sedimentos (como complejo  $\text{SO}^- \text{-CdOH}^+$ ). En dicho intervalo de pH, el orden de abundancia de las especies de Cd es:  $\text{SO}^- \text{-CdOH}^+ > \text{Cd}^{2+} > \text{CdCl}^+$  en presencia de  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$  y  $\text{NaCl}$  con fuerza iónica de 0.01 M, siendo ligeramente menores los porcentajes en presencia de  $\text{NaCl}$  (Láms. 18 y 19).

Al aumentar la fuerza iónica de los electrolitos a 0.15 M, a pH de 6.30 el orden de abundancia de las especies de Cd es:  $\text{CdCl}^+ > \text{Cd}^{2+} > \text{CdCl}_2 > \text{SO}^- \text{-CdOH}^+$  en presencia de los electrolitos  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$ , mientras que en presencia de  $\text{NaCl}$  el orden es:  $\text{CdCl}^+ > \text{CdCl}_2 > \text{Cd}^{2+} > \text{SO}^- \text{-CdOH}^+$ . Después de pH 7.5 la especie de Cd

adsorbida es la presenta mayor porcentaje de abundancia, ya que las especies disueltas de Cd disminuyen conforme aumenta la adsorbida (Láms. 20 y 21).

En los resultados de la modelación de especiación química para cadmio disuelto en  $\text{CaCl}_2$  y  $\text{NaCl}$  con fuerza iónica de 0.05 y 0.15 M, sin incluir superficies adsorbentes (Láms. 22 y 23), se pudo observar que la cantidad de las especies de Cd disueltas se mantienen sin cambio en todo el intervalo de pH (4-9). Dichos resultados son diferentes a los obtenidos en la modelación para sedimentos del Lago de Chapala, en los que se observó que conforme se incrementa el porcentaje de Cd adsorbido a los sedimentos (como complejo  $\text{SO}_4^{2-}\text{-CdOH}^+$ ), entonces disminuye la cantidad de las especies disueltas (Láms. 18-21 ).

En la modelación de Cd para electrolitos con fuerza iónica 0.05 M, el orden de abundancia de las especies disueltas dentro del intervalo de pH señalado anteriormente es el siguiente:  $\text{CdCl}^+$  (62%) >  $\text{Cd}^{2+}$  (28%) >  $\text{CdCl}_2$  (11%) en  $\text{NaCl}$  y  $\text{Cd}^{2+}$  (55%) >  $\text{CdCl}^+$  (43%) >  $\text{CdCl}_2$  (3%) en  $\text{CaCl}_2$  (resultados no mostrados por comportarse en de manera similar a los resultados de fuerza iónica 0.15 M). En estas condiciones se incrementa la especie  $\text{CdCl}^+$ , la cual es menos abundante en los resultados de la modelación con partículas adsorbentes.

En la modelación en electrolitos con fuerza iónica 0.15 M, se encontró que el orden de importancia de las especies de Cd disueltas, es el mismo que el encontrado en la modelación con partículas adsorbentes para esa misma concentración  $\text{CdCl}^+$  >  $\text{Cd}^{2+}$  >  $\text{CdCl}_2$  para  $\text{CaCl}_2$  (Lám. 22) y  $\text{CdCl}^+$  >  $\text{CdCl}_2$  >  $\text{Cd}^{2+}$  para  $\text{NaCl}$  (Lám. 23). En todos los casos, las especies de Cd disueltas disminuyen rápidamente a pH mayor de 9, para dar lugar a hidróxidos de cadmio que no representan especies predominantes en el intervalo de pH de 4 a 9.

En los resultados de especiación química para Cd, señalados en los párrafos anteriores, se puede notar que al aumentar la concentración de los electrolitos  $\text{NaCl}$ ,  $\text{CaCl}_2$  y  $\text{MgCl}_2$  hasta fuerza iónica 0.15 M, se dio lugar a la formación de mayor



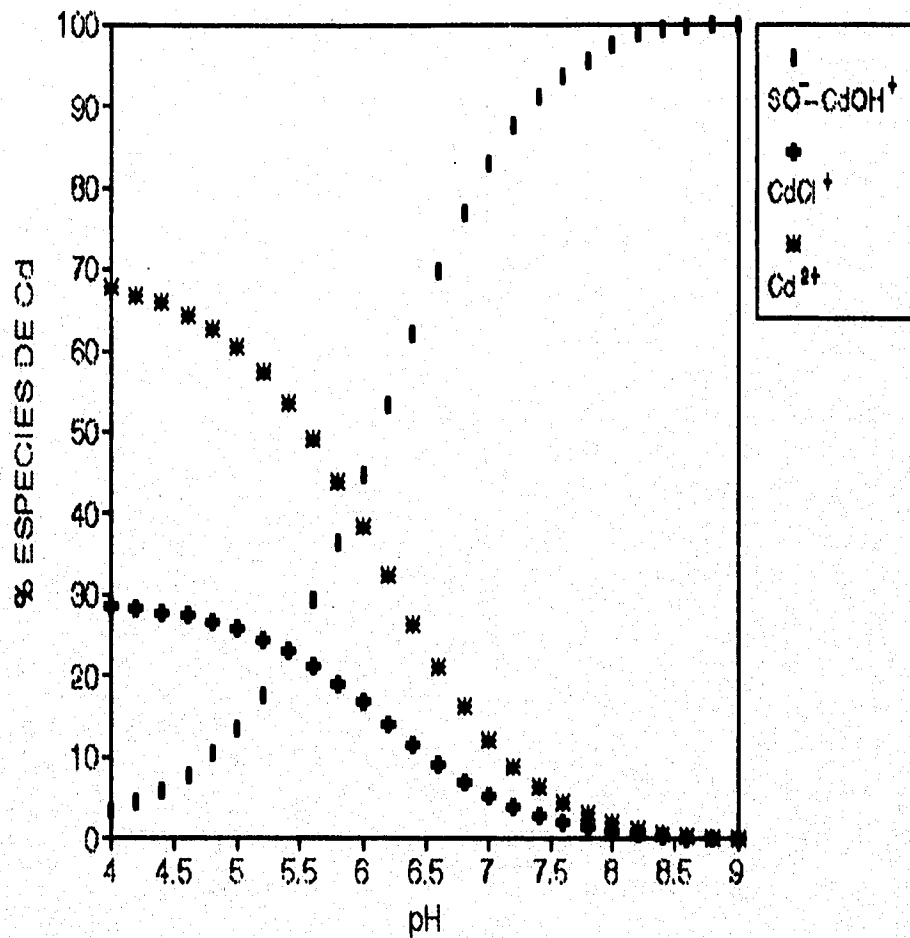
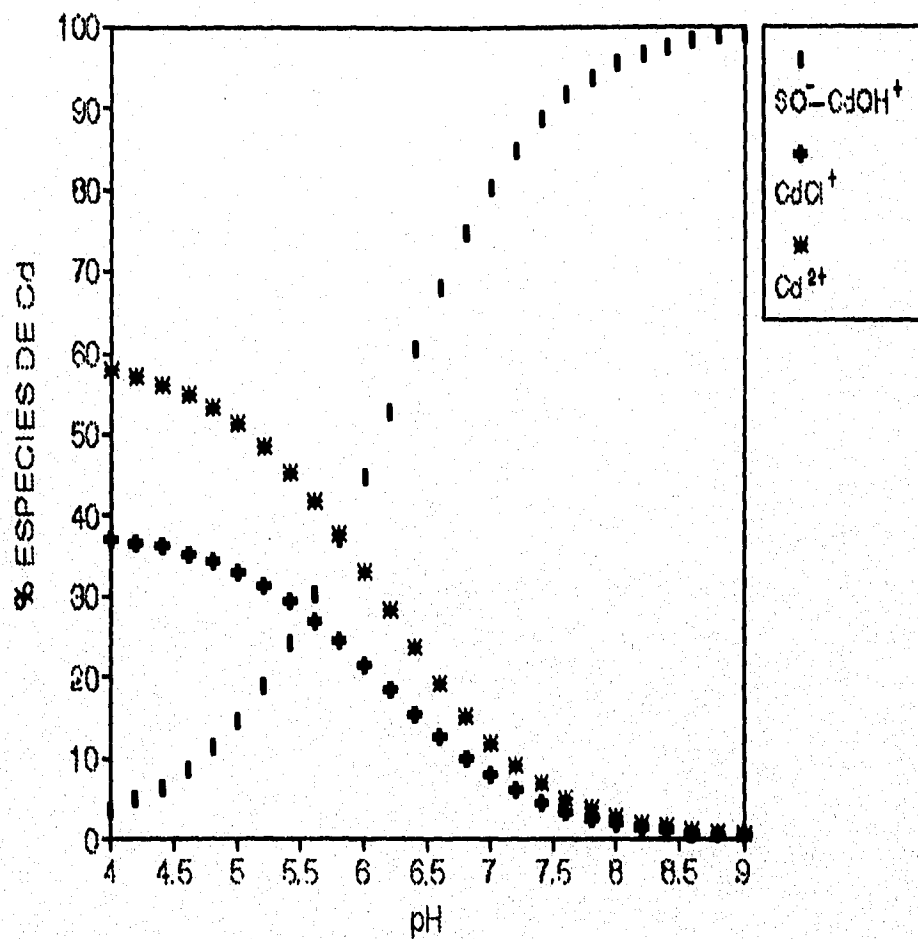


Lámina 18. Distribución de especies de Cd disueltas en función de la curva de modelación para Cd ( $p\text{Cd}=6$ ) adsorbido en sedimentos suspendidos del Lago de Chapala, en  $\text{CaCl}_2$ , con fuerza iónica 0.01 M.



**Lámina 19. Distribución de especies de Cd disueltas en función de la curva de modelación para Cd ( $p\text{Cd}=6$ ) adsorbido en sedimentos suspendidos del Lago de Chapala, en NaCl con fuerza iónica 0.01 M.**

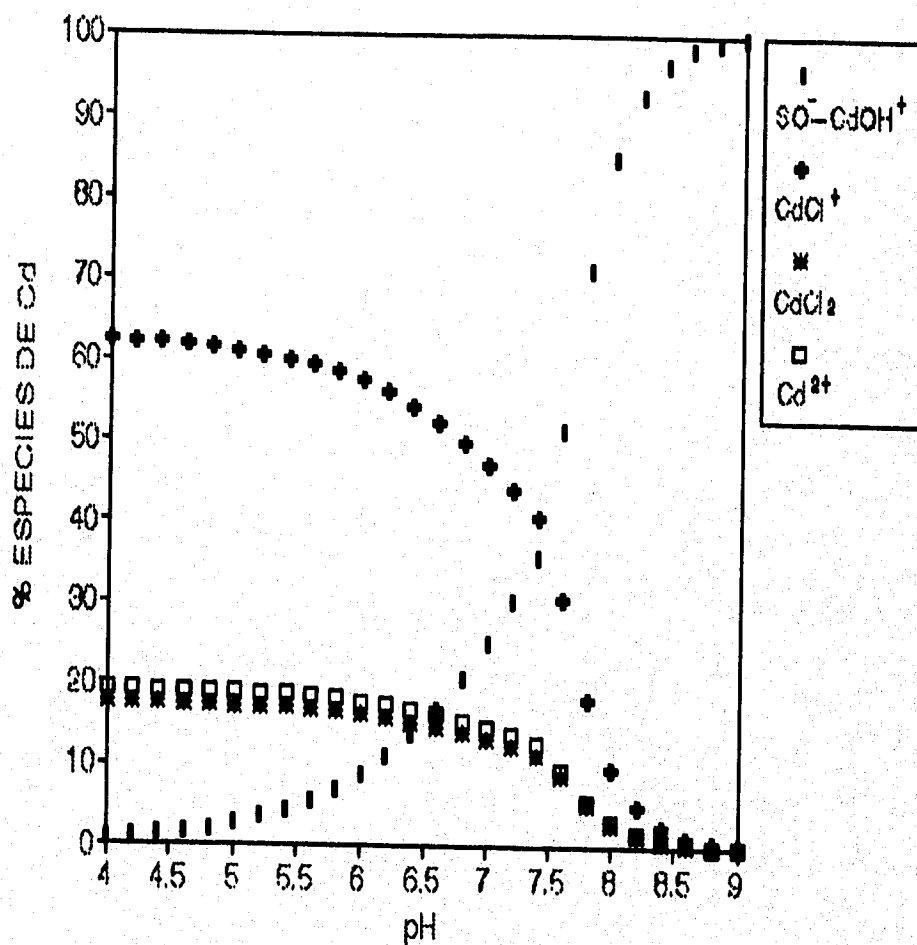


Lámina 20. Distribución de especies de Cd disueltas en función de la curva de modelación para Cd ( $pCd=6$ ) adsorbido en sedimentos suspendidos del Lago de Chapala, en  $CaCl_2$ , con fuerza iónica 0.15 M.

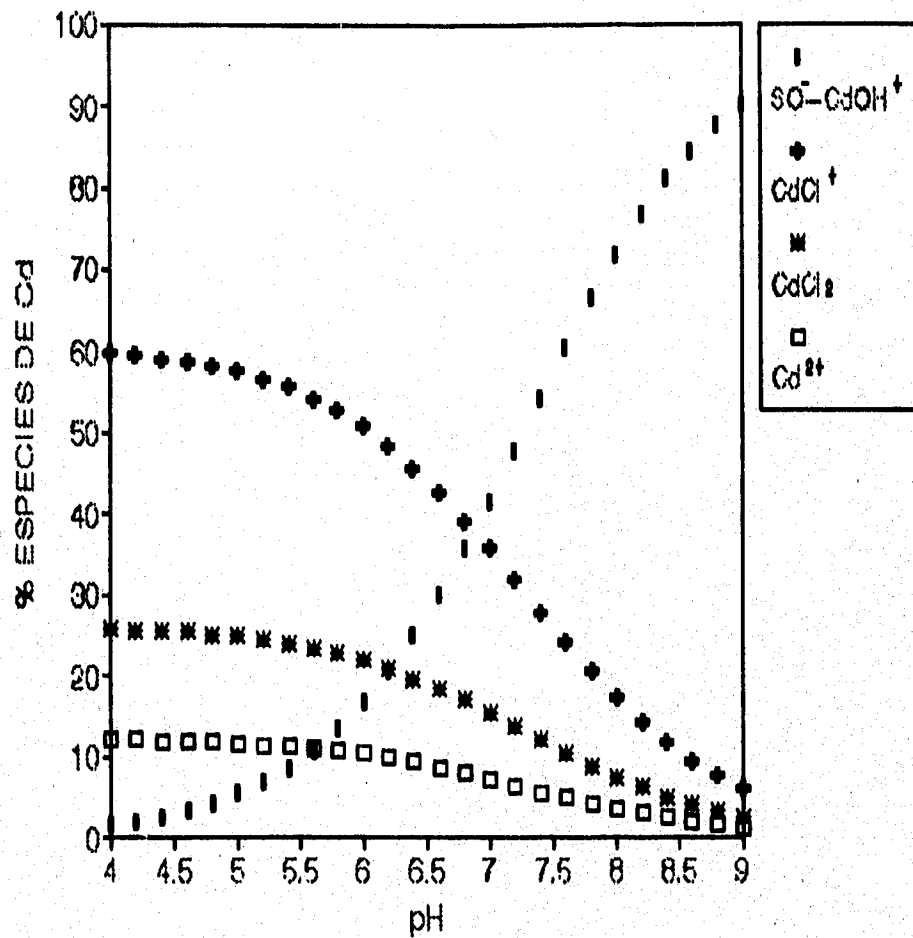


Lámina 21. Distribución de especies de Cd disueltas en función de la curva de modelación para Cd ( $p\text{Cd}=6$ ) adsorbido en sedimentos suspendidos del Lago de Chapala, en NaCl con fuerza iónica 0.15 M.

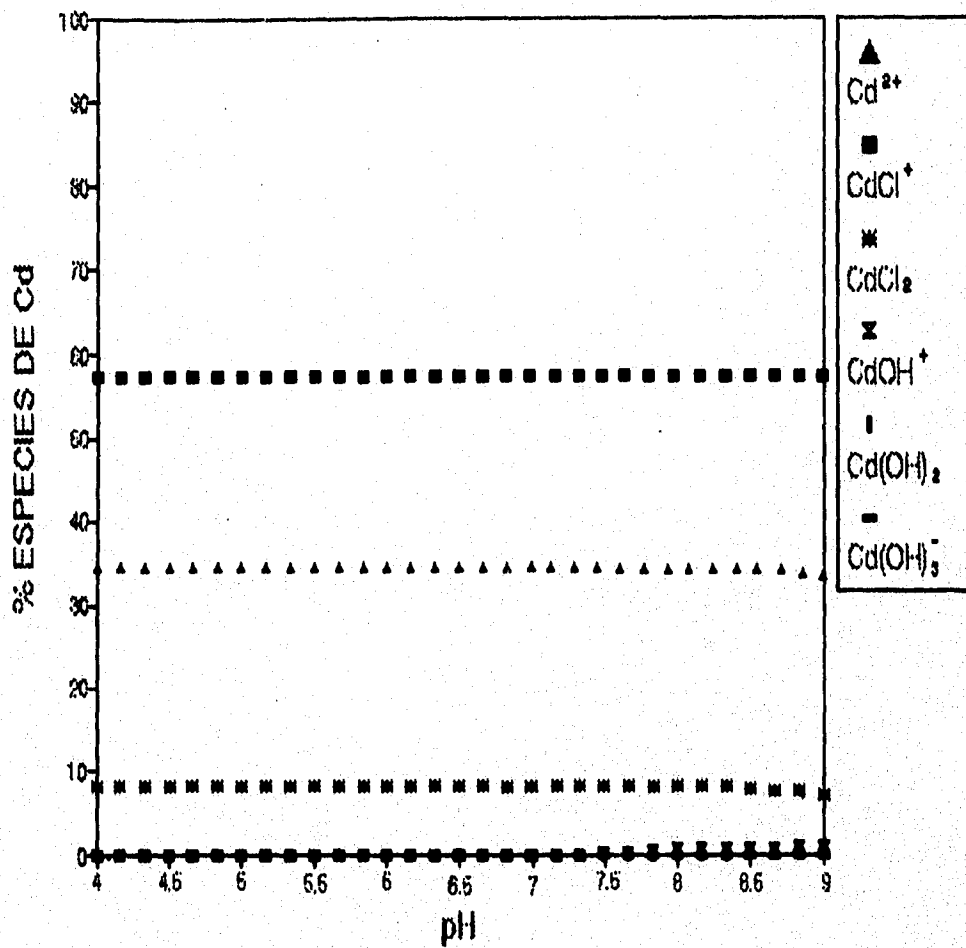


Lámina 22. Distribución de especies de Cd disueltas en  $\text{CaCl}_2$  con fuerza iónica 0.15 M, sin incluir complejos adsorbidos a sedimentos.

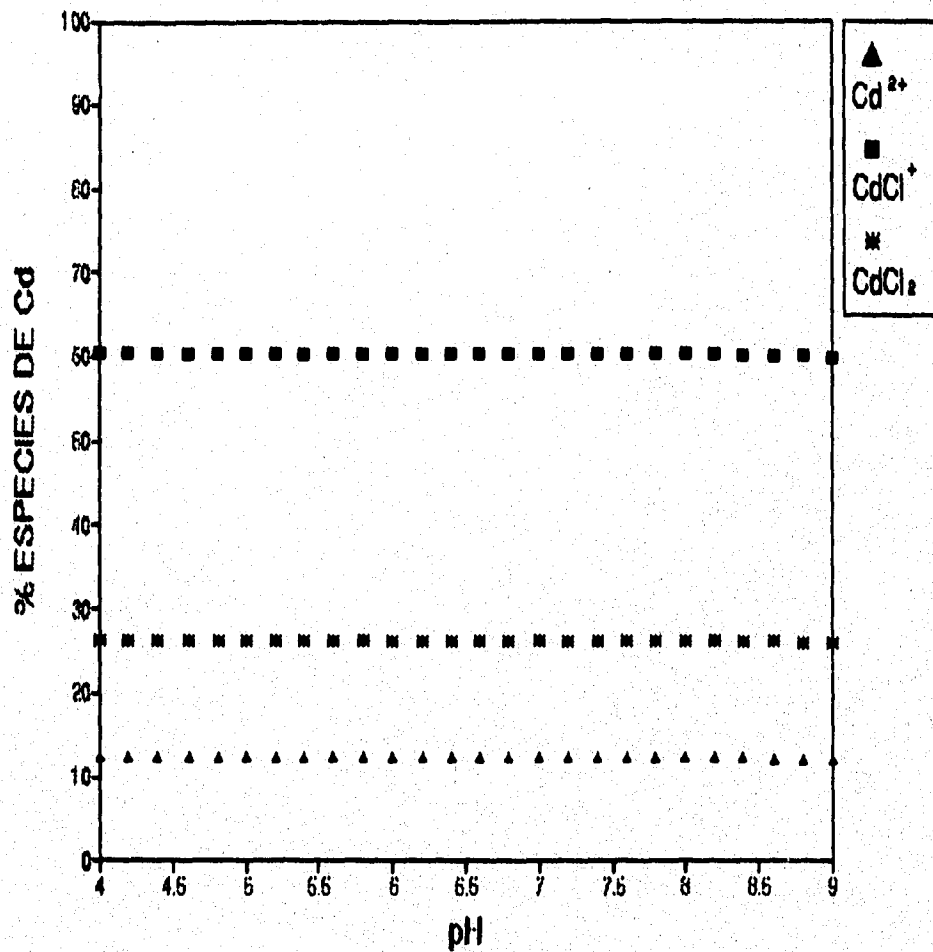


Lámina 23. Distribución de especies de Cd (pCd-6) disueltas en NaCl con fuerza iónica 0.15 M, sin incluir complejos adsorbidos a sedimentos.

cantidad de especies cloradas de Cd, debido al incremento del ion Cl<sup>-</sup> en la solución. Dicha formación de especies de Cd se ve favorecida sobre todo en presencia de NaCl, debido probablemente a la menor constante de estabilidad ( $\beta^{\circ}\text{Me-Cl}^-$ ) entre dicho anión y el Na, respecto al Cd y Ca (Tabla III) (Papelis et al., 1988).

Para tener una idea de la proporción de especies disueltas de Pb, aunque no se realizó la modelación de su adsorción a partículas sedimentarias, se realizó su modelación sin incluir partículas adsorbentes, puesto que este metal se mantuvo adsorbido al sedimento, tanto en condiciones de fuerza iónica semejantes a la de agua dulce (0.05 M) como de agua salobre (0.15 M),

Se encontró que a fuerza iónica de 0.05 M y a valores de pH menores de 6 el orden de abundancia de las especies disueltas de plomo son:  $\text{PbCl}^+ > \text{Pb}^{2+} > \text{PbCl}_2 = \text{PbCl}_3^-$  para NaCl, las cuales disminuyen rápidamente a partir de pH 6 donde empiezan a incrementarse las especies  $\text{Pb}(\text{CO}_3)_2^{2-}$  y  $\text{PbCO}_3$ , alcanzando esta última su máxima abundancia entre pH 7.5 y 8. En presencia de  $\text{CaCl}_2$  con fuerza iónica 0.05 M el orden de abundancia fue:  $\text{Pb}^{2+}$  (70%)  $>$   $\text{PbCl}^+$  (28%)  $>$   $\text{PbCl}_2$  a pH  $<$  5, alcanzando su máxima abundancia (75%) la especie  $\text{PbCO}_3$  entre pH 6.5 y 7.5 y en este caso, la especie  $\text{Pb}(\text{CO}_3)_2^{2-}$  no es abundante.

Al aumentar la fuerza iónica a 0.15 M de NaCl y  $\text{CaCl}_2$ , el comportamiento de especiación fue semejante al de 0.05 M, variando las especies disueltas de Pb únicamente en orden y magnitud (Lám. 24). Bajo estas condiciones de fuerza iónica de  $\text{CaCl}_2$  aparece la especie  $\text{PbOH}^+$  en el intervalo de pH de 6-8 (Lám. 25).

Las diferencias observadas entre Cd y Pb, respecto a la formación de especies carbonatadas de Pb (que no ocurren en presencia de Cd) y la mayor presencia de especies cloradas de dicho metal, coinciden con las mayores constantes de estabilidad que hay entre los iones Cl<sup>-</sup> y  $\text{CO}_3^{2-}$  y el Pb, respecto al Cd (Papelis et al., 1988; Sillen y Martell, citados por Bohn et al., 1993; Turner y Dickson, 1981) (Tabla III).

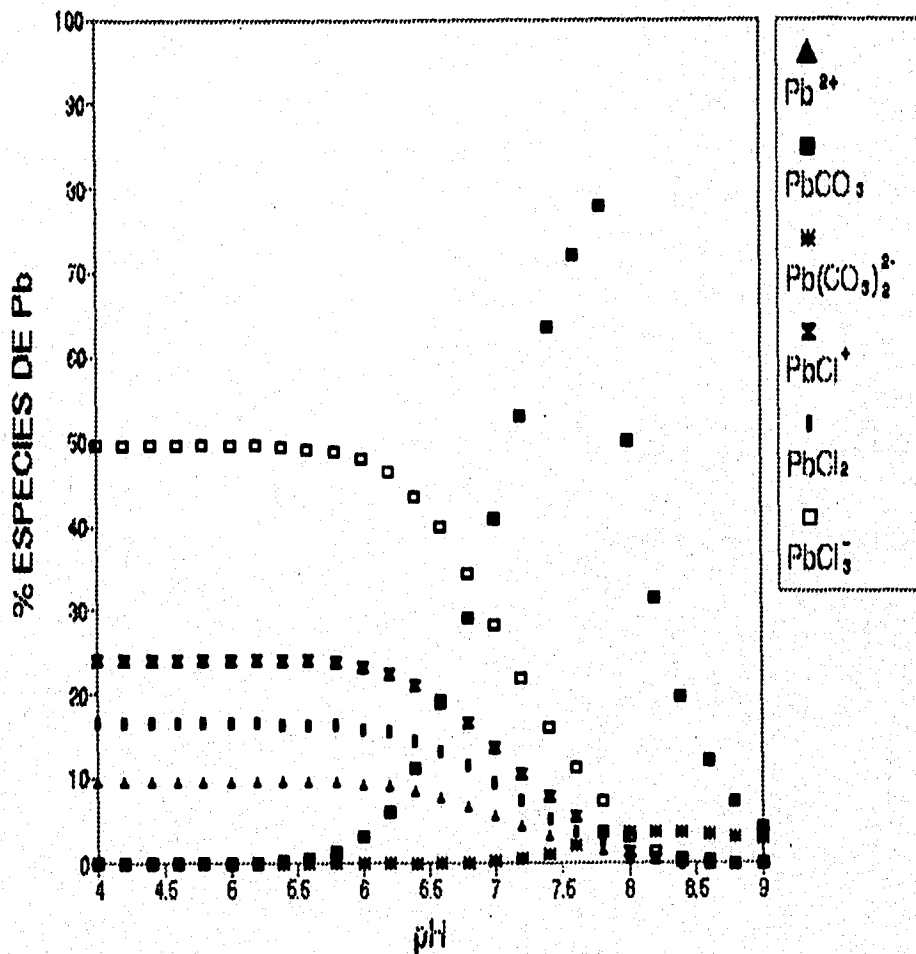


Lámina 24. Distribución de especies de Pb (pPb=6) disueltas en NaCl con fuerza iónica 0.15 M, sin incluir complejos adsorbidos a sedimentos.



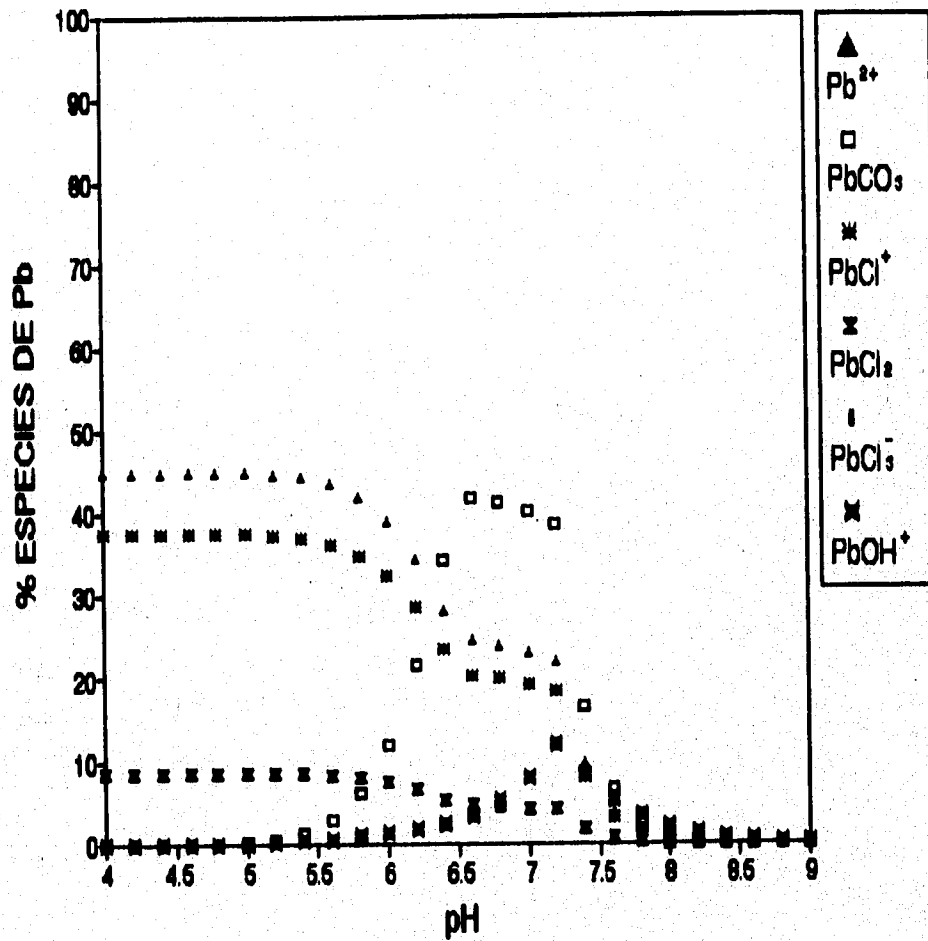


Lámina 25. Distribución de especies de Pb (pPb=6) disueltas en CaCl<sub>2</sub> con fuerza iónica 0.15 M, sin incluir complejos adsorbidos a sedimentos

Aunque en algunos electrolitos utilizados, las especies carbonatadas de Pb no son abundantes, para el caso del sedimento suspendido en  $\text{NaHCO}_3$  si es posible la formación de dichos complejos, debido a la presencia del anión  $\text{CO}_3^{2-}$ , el cual es abundante sobre todo en altas concentraciones de este electrolito (fuerza iónica 0.15 M). Bajo esas condiciones electrolíticas, la especie  $\text{Pb}(\text{CO}_3)_2^{2-}$  formada, podría adsorberse como complejo de esfera externa en los sedimentos del Lago de Chapala. Esto apoya los resultados de cinética de adsorción de Pb en presencia del  $\text{NaHCO}_3$ , en los cuales el Pb se adsorbió en mayor grado que en presencia de los demás electrolitos utilizados (Láms. 13 y 14).

### **3.5.1.3. Validación de las simulaciones.**

Para validar la modelación realizada a la adsorción de Cd en sedimentos del lago de Chapala, en presencia de los electrolitos  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$  y  $\text{NaCl}$ , únicamente se ajustó la concentración del electrolito a 0.15 M, manteniendo todos los demás valores utilizados en el modelado a 0.01 M.

En la lámina 15 se presentan en líneas, las curvas de validación para los electrolitos con fuerza iónica 0.15 M, pudiéndose observar que dichas curvas coinciden en la mayoría de los valores de los resultados experimentales a esa fuerza iónica y comprobándose de esta manera que las constantes y reacciones estequiométricas de la adsorción, obtenidas en la modelación, son convenientes para el Cd en los sedimentos naturales del Lago de Chapala.

En este estudio se pudo comprobar que la partición de los metales Cd y Pb, entre agua y sedimentos del Lago de Chapala, es modificada en forma diferente, dependiendo de la naturaleza y concentración de otros iones mayores presentes en el agua, que compiten con estos tóxicos por los sitios de adsorción en los sedimentos.

Se encontró que la desadsorción del cadmio en sedimentos del Lago de Chapala, es aproximadamente 45% mayor en presencia de los iones calcio y magnesio, que los iones sodio, potasio, sulfato y carbonato, los cuales tienen muy poca influencia en la desadsorción, aún bajo condiciones de fuerza iónica semejantes a las de aguas salobres (Lám. 10), donde la concentración de sólidos disueltos es, en promedio, diez veces mayor que en agua dulce.

Al respecto, los resultados obtenidos en Raison, para los parámetros de calidad del agua del Lago de Chapala, muestran que los iones calcio y magnesio (dados por la dureza total del agua) se han incrementado desde 1974 a 1993 (Tabla V). Se pudo haber dado una condición de agua salobre en el año de 1991, cuando los parámetros de sólidos disueltos, alcalinidad y dureza total, principalmente, aumentaron hasta dar conjuntamente una fuerza iónica de 0.1 M (semejante a la de un sistema de agua salobre), favoreciendo de esta manera la desadsorción de Cd.

Por otra parte, en base los resultados de los experimentos de equilibrio químico para los electrolitos  $\text{CaCl}_2$  y  $\text{MgCl}_2$  (Lám. 15) y puesto que el pH del agua del lago ha sido en general mayor de 8 (Lám. 6) (Tabla V), el cadmio se habría desadsorbido del sedimento hasta un 50% hacia la columna de agua. En el caso del Pb, éste se habría desadsorbido del sedimento únicamente en un 10% durante ese evento de incremento de fuerza iónica en el lago de Chapala.

Estos eventos notables, que en el Lago de Chapala están relacionados con las épocas de fuertes lluvias, que ocasionan la movilización de suelos y sedimentos, afectan la calidad del agua del cuerpo receptor (Johnson et al., 1981; Hooper y Shoemaker, 1985; Kent et al., 1987), lo que a su vez afecta la concentración de metales en la columna de agua (White y Driscoll, 1985; Schindler y Turner, 1982).

Además, la deposición directa de la lluvia a los cuerpos de agua, introduce a éstos, metales pesados asociados con emisiones urbanas (Schroder et al., 1987), así como calcio, magnesio, sodio, cloruros, sulfatos y nitratos (Gayscoyne y Patrick, 1981; Gatz

y Dingle, 1981; Schroder y Hedley, 1986). Por otra parte, en el caso del pH, no solo los factores externos afectan a este parámetro, sino también los factores internos tales como la desnitrificación biológica, la fotosíntesis (Kester et al., 1986; White, 1987; Drever, 1988) y la respiración, que incrementa la  $p\text{CO}_2$  y por lo tanto ocasiona el decremento de pH del agua (Stumm y Morgan, 1981).

La importancia de estos eventos en los que se incrementa la concentración de estos metales tóxicos en la columna de agua, es que los incrementos, aunque duren en orden de días, pueden ser riesgosos para los grupos de organismos más sensibles (GESAMP, 1985).

El diferente comportamiento de Cd y Pb en los resultados de cinética de adsorción y de equilibrio químico en sedimentos del Lago de Chapala, además de estar relacionados con la naturaleza de los iones competitivos, también lo están con las diferencias químicas entre éstos metales. De esta manera, el menor radio iónico del Cd, le confiere mayor poder de polarización que al Pb, traduciéndose ésto en una mayor tendencia de hidratación, lo cual está dado por la relación electrostática  $z^2/r$  (carga y radio del catión) (Tabla III) (Turner y Dickson, 1981).

Los iones con mayor tendencia de hidratación están rodeados por una gran capa de hidratación que impide su retención selectiva a los grupos funcionales SOH de los sitios superficiales de los sedimentos (Comans et al. 1991), de tal manera que la afinidad o estabilidad de enlace ( $\beta_{\text{MOH}}^{\text{O}}$ ) de los cationes utilizados en este estudio hacia dichos sitios es la siguiente:  $\text{Pb} > \text{Cd} > \text{Ca} > \text{Mg} > \text{K} > \text{Na}$ . Este orden coincide en forma inversa con el orden de tendencia de hidratación de dichos metales.

Dichos orden de adsorción coincide con los resultados experimentales, en los que el Pb se mantuvo mas adsorbido a los sedimentos que el Cd, aún en presencia de altas concentraciones de los cationes más competitivos (0.15 M), cuyo orden de competencia con el Cd por sitios de adsorción (Láms. 9 y 10) fue el mismo que el orden de afinidad mencionado en el párrafo anterior. En el caso del Pb, ese orden

es poco notorio dada la mayor afinidad del Pb a los sitios de adsorción, respecto a los demás iones competitivos (Láms. 13 y 14).

Respecto a este orden de afinidad ( $\beta_{M-OH}^0$ ), Turner y Dickson (1981) encuentran que es:  $Pb > Cd > Mg > Ca > Na > K$ . Sin embargo, ese orden se hizo en base cálculos teóricos para especies en solución, sin la intervención de partículas sólidas naturales. Además, el orden varía dependiendo de la naturaleza del ligando (anión) con el cual se unen los cationes, por lo que para los sitios superficiales SOH para los sedimentos naturales podría ser válido el orden encontrado.

Otra diferencia entre estos metales es su diferente estabilidad de enlace con el anión  $CO_3^{2-}$  cuyo orden es  $Pb > Cd > Ca > Mg > Na > K$  (reportado por Turner y Dickson (1981), que influye para que el Pb presente mayor desadsorción que el Cd en presencia de dicho anión. Esto debido a que los complejos carbonatados de Pb, dada su estabilidad, tengan menos tendencia a adsorberse a los sedimentos, que el los complejos de Cd y de esa manera se mantenga en solución una mayor proporción de dichos complejos de Pb.

#### **4. CONCLUSIONES**

La partición de los metales Cd y Pb, entre agua y sedimentos del Lago de Chapala, es modificada en forma diferente, dependiendo de la naturaleza y concentración de otros iones mayores presentes en el agua, así como por las diferencias físicas y químicas existentes entre estos metales, encontrándose en este estudio, que la afinidad ( $\beta_{M-OH}^0$ ) de los cationes, hacia los sitios superficiales SOH de los sedimentos del lago, es la siguiente:  $Pb > Cd > Ca > Mg > K > Na$ .

El orden de competencia con el Cd por sitios de adsorción, es el mismo que el orden de afinidad  $\beta_{M-OH}^0$  encontrado en este estudio ( $Ca > Mg > K > Na$ ). En el caso del Pb, este orden es poco notorio, dada la mayor afinidad del Pb a los sitios de adsorción, respecto a los demás iones competitivos. En la adsorción respecto al tiempo, solo

el Cd presenta una cinética de dos fases en presencia de los cationes  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$ :

a) una fase rápida que dura de minutos a horas, una vez que el Cd es introducido a los electrolitos de  $\text{CaCl}_2$  y  $\text{MgCl}_2$  con fuerza iónica (I) 0.05 M (similar a la del agua dulce) con sedimentos suspendidos del Lago de Chapala. Durante las dos primeras horas de esta fase, el Cd solo desplaza a los iones  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$  adsorbidos en los sitios más accesibles de la superficie externa y mesoporos y macroporos, por lo que se adsorbe únicamente el 50% de Cd total, en presencia de ambos electrolitos.

b) una fase lenta que dura días (catorce en este caso), en la que el Cd migra lentamente hacia las capas internas de las partículas sedimentarias, donde poco a poco desplaza a estos iones adsorbidos en los microporos, logrando adsorberse el 70% del Cd total en presencia  $\text{CaCl}_2$  y hasta 78% en presencia de  $\text{MgCl}_2$ , ésto debido a la mayor estabilidad de enlace  $\beta_{\text{M-OH}}^0$  del Ca respecto al Mg.

Al aumentar la concentración de los electrolitos  $\text{CaCl}_2$  y  $\text{MgCl}_2$  hasta  $I = 0.15 \text{ M}$  se observa una cinética de desadsorción de dos fases:

a) una rápida donde los cationes  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$  desplazan rápidamente a los iones  $\text{Cd}^{2+}$  adsorbidos en sitios mas accesibles, por lo que en las dos primeras horas el porcentaje de Cd adsorbido disminuye de 70 a 55% en presencia de  $\text{CaCl}_2$  y de 78 a 55% en presencia de  $\text{MgCl}_2$ ,

b) una lenta (los primeros cuatro días en este caso) donde las reacciones lentas continúan, por lo que mayor porcentaje del Cd es desplazado de las áreas internas de los microporos disminuyendo la adsorción del Cd total hasta 34%, en presencia del ión  $\text{Ca}^{2+}$ , y 55% en presencia del ión  $\text{Mg}^{2+}$ . Después el Cd adsorbido ya no es más desplazado, dado que las capas internas podrían ser energéticamente más favorables a este metal, por lo que se mantiene oscilando alrededor de estos porcentajes de adsorción.

En el caso de los cationes monovalentes  $K^+$  y  $Na^+$  con  $I = 0.05$  M, éstos no compiten con el Cd por los mismos sitios de adsorción, ni aún en los sitios más accesibles de las partículas sedimentarias del lago de Chapala, por lo que en su presencia el Cd no describe una cinética de dos fases, adsorbiéndose el 90-95% del Cd total.

Al aumentar la fuerza iónica de los electrolitos hasta 0.15 M, estos cationes monovalentes presentan una ligera competencia por sitios de adsorción afines al  $Cd^{2+}$  en la superficie externa de las partículas, ya que el porcentaje de Cd total adsorbido disminuye de 95 a 84%, manteniéndose oscilando al rededor de este valor, sin presentar una cinética de dos fases.

Bajo estas condiciones de  $I = 0.15$  M, los aniones  $Cl^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$  y  $CO_3^{2-}$ , que no tuvieron importancia en la adsorción del Cd bajo condiciones de  $I = 0.05$  M, presentan el siguiente orden de desadsorción del Cd:  $Cl^- > NO_3^- = SO_4^{2-} > CO_3^{2-}$ . En presencia de los electrolitos NaCl y KCl el Cd se desadsorbe de 95 a 84%; cuando están presentes el  $Na_2SO_4$  y  $KNO_3$ , el Cd continua adsorbido en un 95%; mientras que en presencia de  $NaHCO_3$ , en lugar de desadsorberse, la adsorción de Cd aumentó de 95 a 99%.

Bajo concentraciones altas de sólidos disueltos (solutos disueltos), los aniones  $NO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$  y  $CO_3^{2-}$  se unen al Cd libre, formando complejos estables principalmente con los  $CO_3^{2-}$ , que pueden adsorberse como complejos negativos (p.ej.  $Cd(SO_4)_2^-$ ,  $Cd(CO_3)_2^-$ ) a sitios de adsorción cargados positivamente, los cuales son diferentes a los que se une el  $Cd^{2+}$ , aumentando así el porcentaje de adsorción del Cd (95% en  $Na_2SO_4$  y  $KNO_3$  y casi 100% en  $NaHCO_3$ ).

En el caso del Pb, en presencia de altas concentraciones de  $NaHCO_3$  ( $I = 0.15$  M) forma especies carbonatadas que podrían ser menos afines a los sitios de adsorción, por lo que contrario a lo que ocurre con el Cd, se desadsorbe hasta 70% de los sedimentos del Lago de Chapala.

En la simulación numérica, utilizando el modelo de tres capas, se encontró que el Cd se adsorbe en la superficie de las partículas sedimentarias como  $\text{CdOH}^+$  y como un complejo de esfera externa (par iónico), es decir, en la capa  $\beta$ . En el caso de los iones competitivos  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$ , éstos se adsorben a los grupos funcionales superficiales, como complejos monoclorados también en la capa  $\beta$ . Esto se justifica considerando las constantes de formación de estos complejos, en comparación con las mismas para el monohidróxido.

El valor de la constante "aparente" de adsorción para el complejo  $\text{SO}^- \text{-CdOH}^+$  ( $\text{pK}=8.2$ ), que es mucho menor que el del complejo monohidroxilado de Pb ( $\text{pK}=-3.5$ ), corrobora la mayor adsorción del Pb a los sedimentos del Lago de Chapala, aún en presencia de altas concentraciones de los cationes que más compiten con el Pb por sitios de adsorción. Dicho metal también se adsorbe a los sedimentos como complejo de esfera externa ( $\text{SO}^- \text{-PbOH}^+$ ) en la capa  $\beta$ .

En el modelado de adsorción se encontró que en el intervalo de pH de interés para el Lago de Chapala (6.30-9.20), las especies de Cd disueltas decrecen conforme se incrementa el porcentaje de Cd adsorbido a los sedimentos como complejo  $\text{SO}^- \text{-CdOH}^+$ . En dicho intervalo, el orden de abundancia de las especies de Cd es:  $\text{SO}^- \text{-CdOH}^+ > \text{Cd}^{2+} > \text{CdCl}_2$  en  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$  y  $\text{NaCl}$  con  $I = 0.01 \text{ M}$ . Al aumentar la fuerza iónica a  $0.15 \text{ M}$ , en el intervalo de pH de 6.3-7.5 el orden es:  $\text{CdCl}^+ > \text{Cd}^{2+} > \text{CdCl}_2 > \text{SO}^- \text{-CdOH}^+$  en  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$  y  $\text{CdCl}^+ > \text{CdCl}_2 > \text{Cd}^{2+} > \text{SO}^- \text{-CdOH}^+$  en  $\text{NaCl}$ . Después de pH 7.5 la especie  $\text{SO}^- \text{-CdOH}^+$  es la más importante en los tres electrolitos.

La modelación de especiación química para Cd y Pb disueltos sin incluir superficies adsorbentes, muestra la importancia que tienen los sedimentos suspendidos en la especiación química de metales en cuerpos de agua como el Lago de Chapala. Se encontró que el porcentaje de abundancia de cada especie disuelta es diferente a lo obtenido en la modelación con inclusión de superficies adsorbentes. Para el caso



del Cd, los porcentajes se mantienen sin cambio en todo el intervalo de pH (4-10), siendo la especie  $\text{CdCl}^+$  la más abundante. Para el caso del Pb las especies más abundantes son  $\text{PbCl}_2^0$  (entre pH 4 y 6) y  $\text{PbCO}_3$  (entre pH 7 y 8).

El análisis de los parámetros de calidad del agua del Lago de Chapala, muestran que los iones calcio y magnesio (dados por la dureza total del agua) se han incrementado desde 1974 a 1993 y que después de eventos notables como son las fuertes épocas de lluvias, se pueden dar condiciones de agua salobre en el lago. Dichas condiciones podrían ocurrir si los parámetros de sólidos disueltos, alcalinidad y dureza total, aumenten hasta dar conjuntamente una fuerza iónica de 0.1 M, ocasionando la desadsorción de Cd hacia la columna de agua, donde podría ser riesgoso para las formas de vida, que ahí habitan.

## **5. BIBLIOGRAFIA**

Andrews, E.D. 1987. Longitudinal dispersion of trace metals in the Clark Fork River, Montana. En *Chemical Quality of Water and the Hydrologic Cycle, Proceedings*, Jun 8-12, 1986, Denver Colorado. Averett R.C., McKnight D.M. Eds., Lewis Publisher, Inc., Chelsea, Michigan, USA. pp. 179-191.

Benes, P., M. Cernik y F. Sebesta. 1992. Radiotracer study of the interaction of radioactive pollutants with surface water sediments and suspended solids. En: *Third Research Coordination Meeting on Nuclear Techniques in the Study of Pollutant Transport in the Environment: Interaction of solutes with Geological Media (Methodological Aspects)*. IAEA, Section of Isotopes Hydrology, Vienna Austria, Jun, pp. 22-25.

Benjamín, M.M. y J.O. Leckie. 1980. Adsorption of metals at oxide interfaces: effects of the concentrations of adsorbate and competing metals. En *Contaminants and Sediments*, Vol. 2. (R.A. Baker Ed.), Ann Arbor Science Publishers, Inc., Ann Arbor, MI. pp. 305-320.

Benjamín M.M. y J.O. Leckie. 1981. Multiple site adsorption of Cd, Cu, Zn, and Pb on amorphous iron oxyhydroxide. *J. Colloid Interf. Sci.*, 79:209-221.

Bernhard M., F.E. Brinckman y K. J. Irgolic. 1984. Why "Speciation"? The Importance of Chemical "Speciation" in Environmental Processes, eds. M. Bernhard, F.E. Brinckman, and P.J. Sadler, Dahlem Konferenzen, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg. pp. 7-14.

Bopp R. F., H.J. Simpson, C. R. Olson, R. M. Trier y N. Kostyk. 1982. Chlorinated hydrocarbons and radionuclide chronologies in sediments of the Hudson River and Estuary, New York. *Environmental Science and Technology*. 16:666-676.

Bruce M.M. y R.J. Myers. 1987. *University Chemistry, Fourth Edition*. Addison-Wesley Publishing Company, Inc., Reading Massachusetts, E.U.A.

Brümmer G., K.G. Tiller, U. Herms y P.M. Clayton. 1983. Adsorption-desorption and/or precipitation-dissolution processes of zinc in soils. *Geoderma*. 31:337-354.

Brümmer G. 1986. Heavy metal species, mobility and availability in soils. En *The Importance of Chemical "Speciation" in Environmental Processes*, eds. M. Bernhard, F.E. Brinckman, and P.J. Sadler, Dahlem Konferenzen, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg. pp. 169-192.

Chubin R.G. y J.J. Street. 1981. Adsorption of cadmium on soils constituents in the presence of complexing ligands. *J. Envir. Qual.* 10:225-228.

Comans, R.N.J., M. Haller y P. De Preter. 1991. Sorption of cesium on illite: non-equilibrium behaviour and reversibility. *Geochim. Cosmochim. Acta* Vol.55, pp. 1041-1049.

CWQG (Canadian Water Quality Guidelines). 1987. Canadian Council of Resource and Environmental Ministers.

Davis, J.A. y J.O. Leckie. 1979. Speciation of adsorbed ions at the the oxide/water interface. En *Chemical Modeling in Aqueous Systems-Speciation, Sorption, Solubility, and Kinetics* (E.A. Jenne Ed.), ACS Symp. Series 93, Amer. Chem. Soc., Washington, D.C. pp. 299-317.

Drever J.I. 1988. *The geochemistry of natural waters*. Englewood Cliffs, Prentice-Hall, p. 437.

Evans D.W., Alberts J.J., y Clark R.A. 1983. Reversible ion-exchange fixation of cesium-137 leading to mobilization from reservoir sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 47, 1041-1049.

Gascoyne M. y C.K. Patrick. 1981. Variation in rain water chemistry, and its relation to synoptic conditions, at a site in northwest England. *J. Environ. Studies*. 17:209-214.

Gatz D.F. y A.N. Dingle. 1981. Trace substances in rainwater concentration variations during convection rains and their interpretation. *Tellus*. 23:14-27.

Gelover S. y A.M. Hansen. 1992. Adsorción de plomo en sedimentos suspendidos en el Lago de Chapala. *Mems. VIII Cong. Nac. Ing. Sanit. y Ambtal., Cocoyoc, Mor., Sept., Secc. VI*.

Gelover S., A.M. Hansen, A. León., J.M. Medina, C. Méndez, V. Ortega-Lara, M.E. Posada y G. Trujillo. 1994. *Geoquímica de Sedimentos Suspendidos en la Cuenca Lerma-Chapala. Informe Técnico del Proyecto UI-9403, 1a Ed., IMTA, CNA. 84 p.*

GESAMP (IMO/FAO/UNESCO/WHO/IAEA/UN/UNEP Joint of Experts on the Scientific Aspects of Marine Pollution). 1985. Cadmium, lead and tin in the marine environment. *UNEP Regional Seas Reports and Studies No. 56*.

Hansen, A.M. 1992. Metales pesados en el sistema Lerma-Chapala: distribución y migración. *Ingeniería Hidráulica en Mexico*. Vol. 7. Nums. 2/3, II Epoca, pp. 92-98.

Hansen A.M., S. Gelover y V. Ortega L. 1992. Migración de contaminantes en el Sistema Lerma-Chapala. *Mems. VIII Cong. Nac. Ing. Sanit. y Amb., Cocoyoc, Mor., Sept., Secc. VII*.

Hansen, A.M. y J.O. Leckie. 1993. Time-dependent adsorption in near costal marine sediments: a two step model. Enviado a *Appl. Geochim.*

Hansen, A.M., A. L.Zavala y L.B. Inclán. 1995. Fuentes de contaminación y enriquecimiento de metales en sedimentos de la cuenca Lerma-Chapala. Ingeniería Hidráulica en Mexico. Vol. X. Nums. 3, II Epoca, septiembre-diciembre. pp. 55-70.

Hayes, K.F. y J.O Leckie. 1987. Modeling ionic strength effects on cation adsorption at hydrous oxide/solution interfaces. J. Colloid Interface Sci., 115:564-572.

Hooper R.P. y C.A. Shoemaker. 1985. Aluminum mobilization in an acid headwater stream: temporal variation and mineral dissolution disequilibria. Science. 229:463-465.

Huang C.P. 1981. The surface acidity of hydrous solids. En: Adsorption of Inorganics at Solid-Liquid Interfaces. Anderson M.A., A.J. Rubin, eds., Ann Arbor Science Publishers, Inc. USA. pp. 183-217.

Instituto de Ingeniería, UNAM, "Estudio limnológico del Lago de Chapala (1a-3a etapas)", Dirección General de Usos del Agua y Prevención de la Contaminación, Subsecretaría de Planeación, Secretaría de Recursos Hidráulicos, México, Vol. 5, 1972-74.

Johnson N.M., C.T. Driscoll, J. S. Eaton, G. E. Likens y W. H. McDowell. 1981. Acid rain, dissolved aluminum and chemical weathering at the Hubbard Brook Experimental Forest, New Hampshire. Geochim. Cosmochim. Acta. 45:1421-1437.

Kester D.R., M.O. Andreae, M. Bernhard, M. Branica, W. Calmano, J.C. Duinker, S.G. George, W. Lund, B. Tramier, R.A. Velapoldi y M.L. Vestal. 1986. Chemical species in the marine and estuarine system. En: species. En Chemical Quality of Water and the Hydrologic Cycle, Proceedings, Jun 8-12, 1986, Denver Colorado. Averett R.C., McKnight D.M. Eds., Lewis Publisher, Inc., Chelsea, Michigan, USA. pp. 275-229.

Kent D. C., Z. Al-Shaieb, D.W. Vaden y P. W. Bayley. 1987. Hydrogeological and geochemical aspects of ground and surface water pollution associated with lead and zinc mines in the Tri-State Mining District. En Chemical Quality of Water and the Hydrologic Cycle, Proceedings, Jun 8-12, 1986, Denver Colorado. Averett R.C., McKnight D.M. Eds., Lewis Publisher, Inc., Chelsea, Michigan, USA. pp.73-88.

Kinniburgh D.G y M.L. Jackson. 1981. Cation adsorption by hydrous metal oxides and clays. En Adsorption of Inorganics at Solid-Liquid Interfaces. Anderson M.A., Rubin A.J. Eds., Ann Arbor Science Publishers, Inc., Ann Harbor, Michigan, pp. 91-159.

Lam D. y Swaine D.A. (1991). Integrating Database, Spreadsheet, Graphics, GIS, Statistics, Simulation Models and Expert Systems on Microcomputers. NATO ASI Series, Vol. G26, Decision Support Systems, Springer-Verlag, Berlin, pp. 429-459.

Leckie J.O. 1986. Adsorption and transformation of trace metal element species at sediment/water interfaces. The Importance of Chemical "Speciation" in Environmental Processes, eds. M. Bernhard, F.E. Brinckman, and P.J. Sadler, Dahlem Konferenzen,

Springer-Verlag Berlin, Heidelberg. pp. 237-254.

León V.,L.F. 199. Análisis de la calidad del agua en el Lago de Chapala. Informe técnico del Proyecto CH-9206/02. IMTA, CNA. 51p.

Lo K.S.L., C.Y. Lin y J.O. Leckie. 1989. The mass transfer adsorption model of metal ions by waste activated sludge. Proc. Natl. Sci. Coun. ROC (A) 13(3):109-119.

Lo K.S.L., C.Y. Lin y J.O. Leckie. 1990. Internal mass transport limited adsorption: Cadmium and zinc adsorption on amorphous aluminium oxide. Enviado a Environmental Science and Technology.

McKenzie R.M. 1980. The adsorption of lead and other heavy metals on oxides of manganese and iron. Aust. J. Soils Res. 18:61-73.

Ongley, E.D. 1992. Environmental quality: changing times for sediment programs. En Erosion and Sediment Transport Monitoring Programmes in River Basins, Proceedings of The Oslo Symposium, August. pp. 379-389.

Ortega-Lara, V. y A.M. Hansen. 1992. Dinámica de la interacción metal-sedimento en diferentes electrolitos. En: S.P. Verma, M. Guevara, G. Izquierdo, E. Santoyo, I. Navarro, C.O. Rodríguez De B., J.M. Barbarín y J.A. Ramírez (Eds.). Actas Fac. Ciencias Tierra UANL Linares, 7:219-214.

Papelis C., K.F. Hayes, J.M. Leckie. 1988. Hydraql. A Program of the Computation of Chemical Equilibrium Composition on Aqueous Batch Systems Including Surface-Complexation Modeling of Ion Adsorption at the Oxide/Solution Interface. Tech. Rep. 306, Dept. of Civil Eng. Stanford University, Stanford, CA.

Schroder J.L., M.H. Brooks y J.R. Garbarino. 1987. The influence of an urban environment in the chemical composition of precipitation. En Chemical Quality of Water and the Hydrologic Cycle, Proceedings, Jun 8-12, 1986, Denver Colorado. Averett R.C., McKnight D.M. Eds., Lewis Publisher, Inc., Chelsea, Michigan, USA. pp.39-53.

Schroder L.J. y A.G. Hedley. 1986. Variation in precipitation quality during a 40-hour snowstorm in an urban environment--Denver, Colorado. Intern. J. Environmental Studies. 28:131-138.

Schindler D.W. y M.A. Turner. 1982. Biological, chemical and physical responses of lakes to artificial acidification. Water, Air and Soil Pollution. 18:259-271.

Schindler P.W. 1981. Surface complexes at oxide-water interfaces. En: Adsorption of Inorganics at Solid-Liquid Interfaces. Anderson M.A., A.J. Rubin, eds., Ann Arbor Science Publishers, Inc. USA. pp. 1-50.

Stumm, W. y J.J. Morgan. 1981. Aquatic Chemistry. 2nd ed. Wiley Interscience. New York. 780 p.

Tien, Ching-Tzone y C.P. Huang. 1991. Kinetics of heavy metal adsorption on sludge particulate. En: Heavy Metals in the Environment (J.P. Vernet, Ed.). Elsevier, Amsterdam, pp. 313-329.

Turner M. W. y A.G. Dickson. 1981. The equilibrium speciation of dissolved components in freshwater and seawater at 25 °C and 1 atm pressure. Geochim. Cosmochim. Acta, 45:855-881.

White J. R. y C. T. Driscoll. 1985. Lead cycling in an acidic Adirondack lake. Environ. Sci. Technol. 19:1182-1187.

White J. R. 1987. The particle-solution chemistry of lead in acidic lake systems. En Chemical Quality of Water and the Hydrologic Cycle, Proceedings, Jun 8-12, 1986, Denver Colorado. Averett R.C., McKnight D.M. Eds., Lewis Publisher, Inc., Chelsea, Michigan, USA. pp. 211-234.

Yong R.N., M.O. Mohamed y B.P. Warkentin. 1992. Principles of Contaminant Transport in Soils. Elsevier Science Publisher B.V., Amsterdam, The Netherlands. 285 p.